

На правах рукописи



Харина Анастасия Юрьевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА АРОМАТИЧЕСКАЯ
АМИНОКИСЛОТА – МИНЕРАЛЬНАЯ СОЛЬ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Елисеева Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», факультет химии и
высоких технологий, кафедра физической химии, профессор

Козадерова Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных
технологий», кафедра неорганической химии и химической технологии,
доцент

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук» (ИФХЭ РАН)**

Защита состоится 15 июня 2017 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного
совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского
государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж,
Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан «27» апреля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сладкопепцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Структурные, электрохимические и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе определяются не только свойствами, заложенными при синтезе (или модификации), но и составом жидких сред, в которых они функционируют. В электромембранных системах, включающих растворы органических амфолитов, в частности аминокислот, наблюдается ряд особенностей переноса, обусловленных возможностью их существования в форме катионов, анионов, биполярных ионов в зависимости от рН и представляющих несомненный интерес для электрохимии мембранных процессов. Некоторые закономерности транспорта аминокислот через ионообменные мембраны в многокомпонентных растворах описаны в литературе в работах О.В. Бобрешовой, В.И. Васильевой, В.И. Заболоцкого, В.В. Котова, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменской, В.А. Шапошника, G. Pourcelly и др., однако рассмотрены только отдельные представители данного класса веществ, не изучена особая роль бокового радикала аминокислот в изменении характеристик мембран, отсутствует единый подход к описанию процесса электродиализа растворов, содержащих аминокислоты и неорганические соли, с учетом их взаимного влияния при переносе. Установление взаимосвязи электрохимических, транспортных и структурных характеристик ионообменных мембран, механизмов взаимного влияния компонентов при электродиализе в системе амфолит – сильный электролит является не только фундаментальной проблемой мембранной электрохимии, но и необходимо для разработки методик их эффективного разделения, которые востребованы в технологии микробиологического синтеза аминокислот на стадии обессоливания целевого продукта. Решение задачи извлечения аминокислот из сточных вод их производства актуально для фармацевтики, пищевой промышленности, индустрии напитков.

α -аминокислоты, содержащие амино- и карбоксильную группы у α -углеродного атома, – жизненно важные представители класса органических амфолитов, мономеры белков. Они имеют различные боковые радикалы, природа которых влияет на характеристики ионообменных мембран и состояние их поверхности, на параметры деминерализации растворов аминокислот методом электродиализа. Актуальным представляется изучение явления «органического отравления (organic fouling)» ионообменных мембран в растворах ароматических аминокислот, которое приводит к снижению эффективности электромембранных процессов.

Исследования проводились при поддержке Минобрнауки России по Соглашению №14.577.21.0111 от 22 сентября 2014г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEF157714X0111.

Цель работы – установление закономерностей изменения электрохимических и структурных характеристик ионообменных мембран при электродиализе водных растворов минеральных солей и ароматических α -аминокислот с разными боковыми радикалами.

Задачи работы:

1. Получение вольт-амперных зависимостей ионообменных мембран и данных по изменению рН в камерах электродиализатора в растворе неорганического электролита и смешанном растворе аминокислота - неорганический электролит.

2. Выявление взаимного влияния аминокислоты и ионов минеральной соли при массопереносе компонентов через ионообменные мембраны в широком диапазоне значений плотности тока.

4. Анализ изменений электропроводности ионообменных мембран, сорбирующих аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала, а также мембран после их отравления ароматической аминокислотой.

5. Изучение изменений структурных характеристик анионообменных мембран и их поверхности при контакте с растворами, содержащими ароматические аминокислоты.

6. Определение параметров эффективности деминерализации раствора ароматической аминокислоты методами электродиализа и электродеионизации.

Научная новизна. Выявлены особенности массопереноса ароматических аминокислот (в сравнении с алифатической аминокислотой) при электродиализе их смешанных растворов с минеральными солями. Установлено, что изменения транспортных характеристик мембран обусловлены не только типом и размером бокового радикала аминокислоты, но и ее гидрофобностью. Оценено влияние фенилаланина, тирозина, триптофана и аланина на транспорт минеральных ионов через мембраны. Показано, что потоки аминокислоты из смешанных растворов, в свою очередь, зависят от природы минеральных ионов в системе.

Установлено, что тип бокового радикала аминокислоты влияет на длину и наклон участка плато вольт-амперных характеристик ионообменных мембран в смешанных растворах с минеральной солью.

Обнаружены структурные изменения в объеме и на поверхности анионообменных мембран, контактировавших с растворами, содержащими ароматические аминокислоты. Показана обратимость процесса органического отравления мембран аминокислотами при использовании химической, а также электрохимической регенерации в интенсивном токовом режиме.

Предложены рациональные условия деминерализации водных растворов ароматических аминокислот методами электродиализа и электродеионизации.

Практическая значимость. Показано, что для решения важной практической задачи - извлечения аминокислот из смесей с минеральными ионами целесообразно использовать электромембранные методы не только в случае алифатических, но и ароматических α -аминокислот. В работе определены и сопоставлены основные параметры деминерализации растворов ароматических аминокислот методами электродиализа и

электродеионизации, изучено явление отравления анионообменных мембран этими аминокислотами, выбраны способы регенерации мембран.

Результаты диссертации используются в лекционных курсах «Методы разделения и концентрирования», «Физико-химические основы мембранных процессов» при подготовке магистров, обучающихся по направлению 04.04.01 на кафедре аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета».

Положения, выносимые на защиту:

1. Вольт-амперные и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе смешанного раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль определяются не только природой, подвижностью и гидратацией минеральных ионов, но также строением и гидрофобностью бокового радикала аминокислоты.

2. Длительный контакт с растворами ароматических аминокислот вызывает характерные структурные изменения анионообменных мембран, приводящие к снижению их электропроводности.

3. Органическое отравление анионообменных мембран в процессе электродиализа растворов, содержащих ароматическую аминокислоту, является обратимым при использовании подходящей химической или электрохимической регенерации в интенсивном токовом режиме.

Апробация работы. Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2013-2016); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2012); «ИОНИТЫ» (Воронеж, 2011, 2014); «Мембраны» (Владимир, 2013), “Membrane and Electromembrane Processes” (Прага, Чешская республика, 2014), «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии» (Белгород, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, включая 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК РФ, 1 статью в зарубежном журнале, входящем в базу Scopus, и 10 материалов и тезисов докладов международных и российских конференций.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе данные получены и проанализированы автором лично и при его непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 162 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 56 рисунков и список, содержащий 166 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, отражены новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава. Обобщены данные литературы об электропроводящих свойствах растворов аминокислот и ионообменных мембран в

аминокислотных формах. Проанализированы известные закономерности переноса аминокислот и других амфолитов через ионообменные мембраны при электродиализе. Дан обзор современных исследований процессов деминерализации растворов органических амфолитов в электромембранных системах. Уделено особое внимание сверхпредельным режимам электродиализа, рассмотрены основные механизмы сопряженных эффектов концентрационной поляризации.

Вторая глава. Объекты и методы исследования. Охарактеризованы объекты исследования – α -аминокислоты – тирозин (Tyr), фенилаланин (Phe) и триптофан (Trp). Выбор объектов обусловлен спецификой структуры (наличие ароматического фрагмента, в случае триптофана – гетероцикла) и необходимостью выявления влияния бокового радикала ароматических α -аминокислот на характеристики мембран при электродиализе. Для сравнения рассматривается алифатическая α -аминокислота – аланин (Ala). Приведены основные физико-химические характеристики гетерогенных и гомогенных ионообменных мембран, используемых в работе. Описаны методики электродиализа и электродеионизации. В лабораторном электродиализаторе, состоящем из 7 секций (рис.1), использованы гетерогенные мембраны МК-40, МА-40 и МА-41, произведенные ООО «Щекиноазот», Россия, гомогенные мембраны АМТ и СМТ (Selemion™, производитель Asahi Glass, Япония), гетерогенные мембраны АМ-PAD и СМ-PAD, изготовленные компанией MEGA a.s, Чехия. Высота канала обессоливания – 20 см. Рабочая площадь мембран – 20 см², линейная скорость течения жидкости – 0.04 см·с⁻¹. Вольт-амперные характеристики мембран получали при использовании галогенидсеребряных электродов.

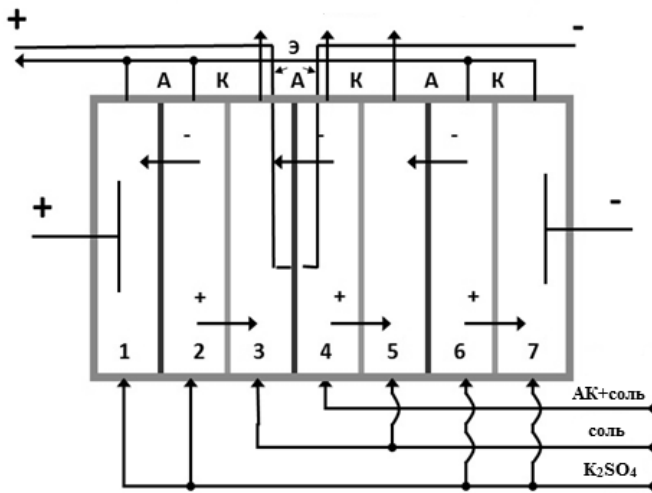


Рис. 1 Схема электродиализатора, Э – галогенидсеребряный электрод, А – анионообменные мембраны, К – катионообменные мембраны, АК – аминокислота

Электродиализ (ЭД) модельных растворов, содержащих минеральную соль (NaCl, KCl, LiCl, NH₄Cl, NaBr или NaF, C=0.01M) и аминокислоту (Phe, Trp, Ala, C=0.02M или Tyr, C=0.0025M), проводили в гальваностатическом режиме. При деминерализации растворов аминокислот методом электродеионизации (ЭДИ) секции обессоливания (2, 4, 6) заполнялись смешанным слоем катионообменника Lewatit S1468 и анионообменника Lewatit S6328A (LANXESS Deutschland GmbH, Германия) в объемном соотношении 2:3. При электродеионизации в данные камеры

подавался раствор соли и аминокислоты, а в камеры 3, 5 поступала дистиллированная вода. Количественный анализ растворов ароматических аминокислот (Tyr, Phe, Trp) проводился методом спектрофотометрии.

Концентрацию алифатической аминокислоты (Ala) определяли фотометрически.

Методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии (АСМ и СЭМ) исследованы изменения структуры и поверхности мембран. Контактно-разностным методом измерена электропроводность мембран в различных формах.

Третья глава. Вольт-амперные и транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе растворов аминокислот и минеральных солей.

Влияние природы аминокислоты отражается на форме вольт-амперных характеристик (ВАХ) мембран при электродиализе смешанных растворов с минеральной солью (рис. 2 а, б).

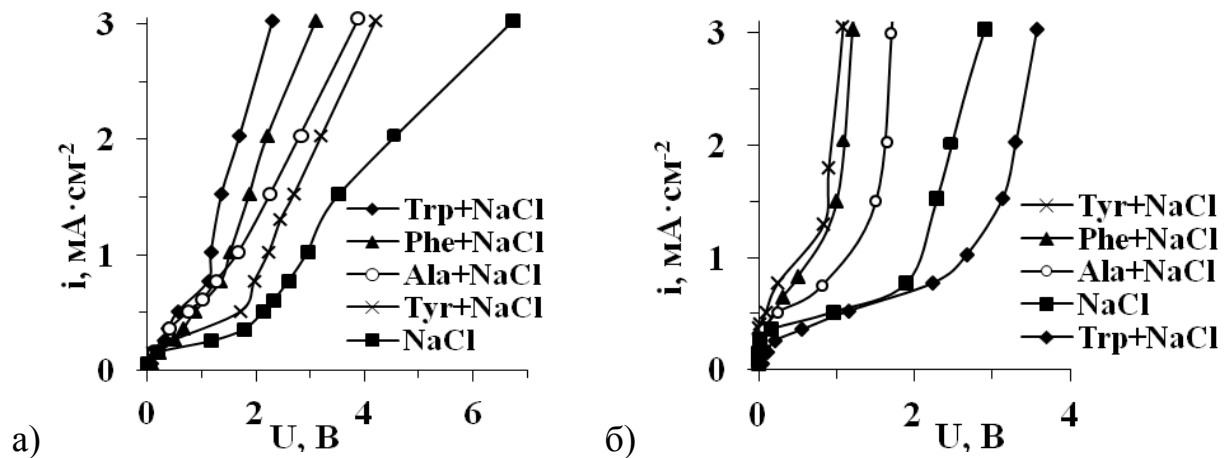


Рис. 2 ВАХ мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) при электродиализе раствора NaCl и смешанных растворов NaCl с различными аминокислотами

Аминокислота, находящаяся в растворе минеральной соли и имеющая концентрацию до 0.02M, не оказывает значимого влияния на величину предельной плотности тока, достигаемую на катионообменной и анионообменной мембранах в индивидуальном растворе NaCl. В интенсивном токовом режиме наблюдается меньшее значение напряжения на мембранах в смешанном растворе по сравнению с раствором соли, обусловленное действием эффекта облегченной миграции¹. При концентрации аминокислоты более 0.02M увеличивается значение предельной плотности тока за счет значимо большего количества переносчиков тока в системе. Адсорбция аминокислоты на мембране способствует уменьшению степени гидрофильности ее поверхности. С ростом гидрофобности аминокислот в ряду Ala<Tyr<Phe<Trp (согласно работам Y. Nozaki, C. Tanford) длина плато ВАХ катионообменной мембраны, соответствующего предельной диффузионной плотности тока, сокращается, так как вклад электроконвекции увеличивается (рис. 2 а).

Несмотря на большую гидрофобность Tyr по сравнению с Ala, длина плато в растворе Tyr уменьшается менее значительно ввиду малой исходной концентрации ароматической аминокислоты, связанной с ее низкой растворимостью. Для анионообменной мембраны также наблюдается

[1] В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучёв [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 195-201.

уменьшение длины плато ВАХ в смешанном растворе алифатической и таких ароматических аминокислот как Trp и Phe с хлоридом натрия (рис. 2 б). Однако для гетероциклической аминокислоты обнаруживается наибольшая длина плато ВАХ мембраны МА-41, а также наименьшая величина предельной плотности тока, которая оказывается меньше, чем в индивидуальном растворе NaCl. В данном случае на длину плато ВАХ мембраны оказывает влияние боковая группа адсорбированного Trp. Каталитическая активность NH-группы индольного цикла Trp больше, чем ионогенных групп четвертичного аммониевого основания мембраны МА-41. Интенсивная диссоциация воды на межфазной границе подавляет электроконвекцию, что и приводит к увеличению плато ВАХ в растворе, содержащем триптофан.

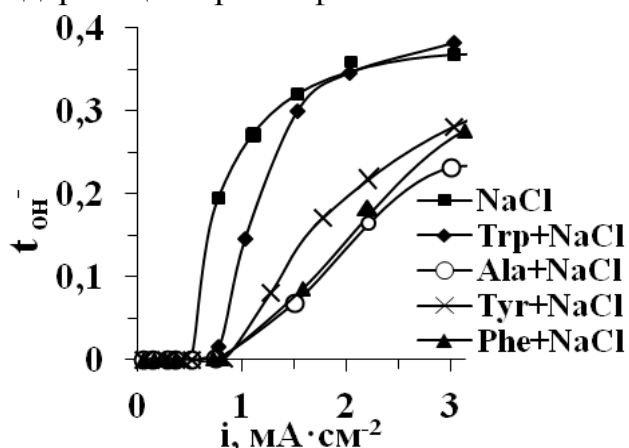


Рис. 3 Зависимость выхода по току ионов гидроксила от плотности тока для мембраны МА-41 при электродиализе раствора NaCl и смешанных растворов NaCl и различных аминокислот

при электродиализе раствора NaCl максимальна по сравнению с растворами соли, содержащими Tyr, Ala или Phe. Участие ионов OH^- в протолитических реакциях с аминокислотами в смешанных растворах обуславливает снижение выхода по току этих ионов в запредельных условиях.

В работе подтверждается снижение степени гидрофильности поверхности ионообменной мембраны, контактировавшей с раствором, содержащим аминокислоту, по сравнению с мембраной, противоионами которой являются ионы минеральной соли. Для этого измерены статические контактные углы смачивания поверхности мембран МА-41 и МК-40 после работы с растворами, содержащими аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала, а также NaCl, методом покоящейся капли (табл. 1).

Таблица 1 Контактный угол смачивания (θ) поверхности мембран МА-41 и МК-40 в различных формах

| Мембрана | $\theta, ^\circ$ | | | | |
|----------|------------------|----------|----------|----------|------|
| | Trp+NaCl | Phe+NaCl | Tyr+NaCl | Ala+NaCl | NaCl |
| МА-41 | 89±3 | 88±3 | 89±3 | 86±3 | 74±3 |
| МК-40 | 91±3 | 85±3 | 82±3 | 76±3 | 71±3 |

Факт увеличения каталитической активности мембраны МА-41 при электродиализе растворов, содержащих Trp, по сравнению с другими аминокислотами подтверждается более высокими значениями выхода по току ионов OH^- (Рис. 3), образующихся при диссоциации воды на межфазной границе в запредельных условиях. Доля ионов OH^- , участвующих в переносе тока через анионообменную мембрану МА-41 в интенсивном токовом режиме

Обнаружено, что при большей гидрофобности аминокислоты, в растворе которой находилась мембрана МК-40, выявляется большее значение контактного угла смачивания поверхности, а, следовательно, и меньшая степень ее гидрофильности. Для анионообменной мембраны МА-41 также наблюдается увеличение контактного угла смачивания поверхности мембраны в смешанной форме по сравнению с хлоридной формой. Контактные углы смачивания поверхности мембраны, контактировавшей с растворами ароматических аминокислот, больше, чем после сорбции мембраной алифатической аминокислоты и минеральной соли из их смешанного раствора. Это связано с меньшей гидрофобностью аланина.

При исследовании транспорта через ионообменные мембраны выявлено, что потоки аминокислот различного строения в зависимости от плотности тока, в основном, определяются размером ионов аминокислоты и их подвижностью. С увеличением подвижности ионов аминокислоты ее потоки достигают больших значений как через анионообменные (рис. 4а), так и через катионообменные мембраны (рис. 4б).

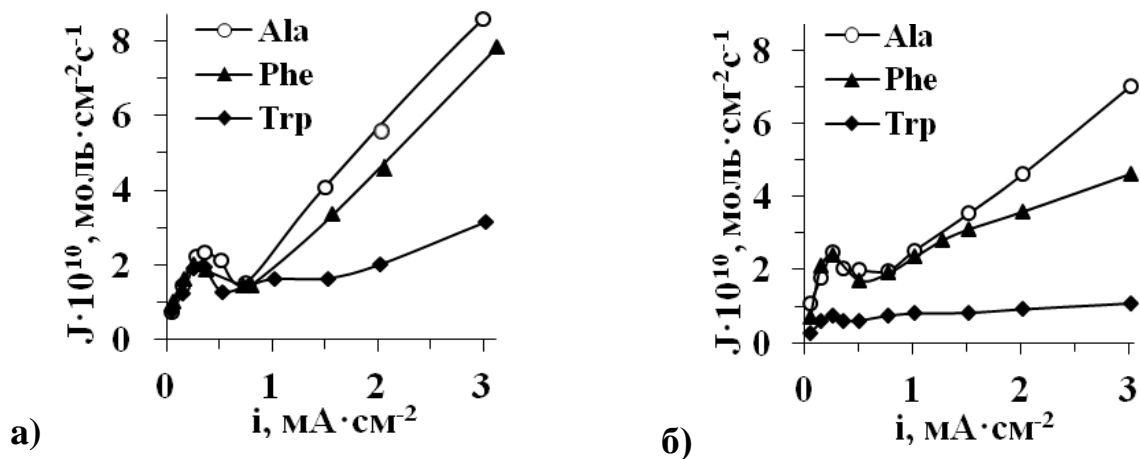


Рис. 4 Зависимости потоков аминокислот через мембраны МА-41 (а) и МК-40 (б) от плотности тока при электродиализе растворов хлорида натрия в смеси с различными аминокислотами

Наличие любой из аминокислот в растворе соли приводит к снижению переноса минеральных ионов по сравнению с индивидуальным раствором хлорида натрия в интенсивном токовом режиме. Строение бокового радикала аминокислоты также отражается на потоках ионов минеральной соли через мембраны. Так, перенос ионов Cl^- через анионообменные мембраны в присутствии Ala максимально снижен из-за наибольших потоков данной аминокислоты через мембраны. Меньшие потоки Phe и Trp по сравнению с Ala, связанные с их меньшей подвижностью, обуславливают снижение влияния этих аминокислот на перенос неорганического электролита.

Использование различных ионообменных мембран приводит к изменению параметров процесса электродиализа растворов, содержащих аминокислоту. С применением ионообменных мембран, обладающих высокой каталитической активностью функциональных групп, увеличивается как длина участка плато ВАХ, так и значения потоков аминокислоты в интенсивном токовом режиме.

Основные физико-химические характеристики минерального иона в растворе и в фазе мембраны (радиус, подвижность, энергия гидратации) влияют не только на потоки аминокислоты при их совместном транспорте через ионообменные мембраны, но также на ВАХ мембран и pH растворов секции обессоливания. При этом потоки аминокислот через катионообменную мембрану имеют классическую для амфолита форму, отражающую наличие барьерного эффекта² и эффекта облегченной миграции. С увеличением энергии гидратации катиона соли увеличивается вклад электроконвективной составляющей переноса при интенсивном токовом режиме. Кроме того, большее количество аминокислоты входит в гидратную сферу катионов минеральной соли с положительной гидратацией и переносится с ними через катионообменную мембрану (рис. 5 а). Это приводит к сокращению длины плато на ВАХ, соответствующего убывающему участку зависимости, построенной в координатах Кована-Брауна (рис. 5 б). В интенсивном токовом режиме поток аминокислоты с отрицательно гидратированным катионом соли имеет минимальное значение.

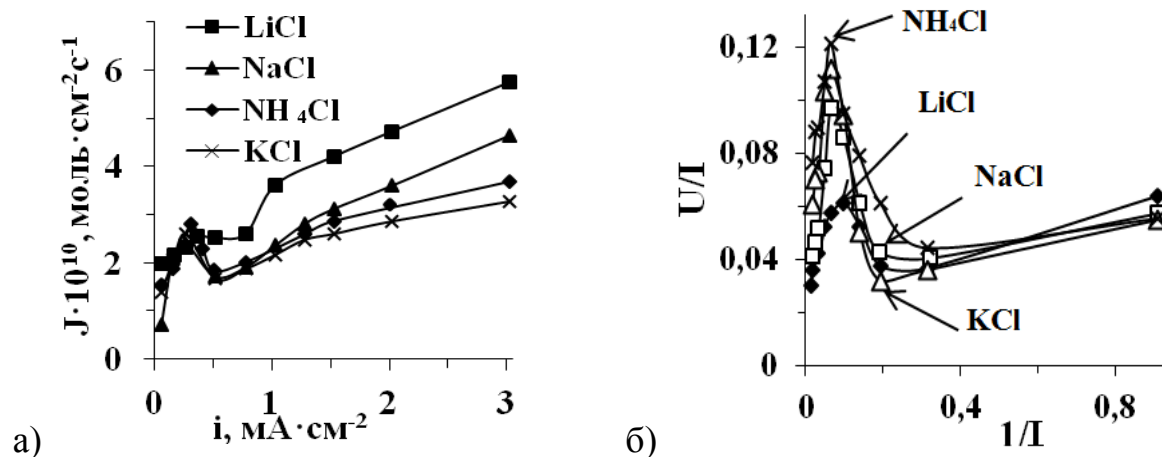


Рис. 5 а) Зависимости потоков Phe через мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе раствора Phe в смеси с различными солями; б) ВАХ мембраны МК-40 в координатах Кована–Брауна

Выявлен рост потоков катионов минеральной соли с увеличением селективности сильноокислотной катионообменной мембраны по отношению к катионам: $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. При электродиализе растворов, содержащих NH_4Cl , за счет гидролиза образуются дополнительные ионы H_3O^+ , конкурирующий перенос которых через мембрану приводит к снижению транспорта ионов NH_4^+ . Характерно наличие максимума потоков ионов NH_4^+ при достижении предельной плотности тока с последующим снижением переноса в области действия барьерного эффекта.

Изучены электрохимические характеристики анионообменных мембран в смешанных растворах аминокислоты и различных галогенидов натрия. Для ВАХ анионообменных мембран МА-41, полученных в процессе электродиализа растворов аминокислота – галогенид натрия, наблюдается меньшая длина плато в растворе, содержащем Cl^- , чем в растворе с Br^- ионами. Сравнительный анализ ВАХ мембран МА-40 при электродиализе

[2] И. М. Войтович, В. А. Шапошник, В. В. Котов // Теория и практика сорбционных процессов. – 1976. – № 11. – С. 106-108.

растворов аминокислот в смеси с NaCl или NaBr указывает на противоположную закономерность. Согласно данным литературы³ подвижности хлорид- и бромид-ионов в фазе высокоосновной мембраны и мембраны средней основности изменяются антибатно. Большая подвижность аниона соли приводит к снижению скачка мембранного потенциала. Необходимо отметить, что при электродиализе растворов ароматической аминокислоты и минеральной соли величины потоков (J) анионов Cl^- и Br^- через анионообменную мембрану коррелируют с рядами селективности по отношению к этим анионам. При большей селективности мембраны к аниону соли наблюдаются его большие потоки через мембрану в интенсивном токовом режиме: для МА-41 – $J_{\text{Br}^-} < J_{\text{Cl}^-}$, для МА-40 – $J_{\text{Br}^-} > J_{\text{Cl}^-}$.

Независимо от типа ионообменной мембраны перенос аминокислоты по механизму облегченной миграции уменьшается с ростом потока галогенид-ионов из-за их конкурентного транспорта.

Четвертая глава. Деминерализация растворов аминокислот в электромембранной системе.

Параметры процесса электродиализа, такие как тип ионообменных мембран, токовый режим процесса, наличие турбулизатора в секциях аппарата влияют на количественные характеристики деминерализации растворов аминокислоты и NaCl (потери целевого продукта и степень обессоливания). Выявлено, что величины потерь аминокислот при обессоливании их растворов методом электродиализа зависят от природы аминокислоты: с ростом размера бокового радикала наблюдается снижение значений ее потерь. При этом максимальная степень обессоливания достигается для раствора Phe. Значение степени обессоливания раствора, содержащего Trp меньше, чем для раствора Phe и NaCl. Это может быть связано со стерическими ограничениями при переносе ионов минеральной соли, создаваемыми большими по объему ионами Trp. Максимальные потоки алифатической аминокислоты через мембраны приводят к более низким значениям потоков ионов минеральной соли в присутствии данной аминокислоты. Нелинейные зависимости потерь аминокислоты от плотности тока определяются нелинейными эффектами концентрационной поляризации, характерными для растворов амфолитов в предельных условиях электродиализа. При превышении предельной плотности тока за счет снижения переноса органического амфолита (барьерный эффект) наблюдается сокращение потерь до минимальных значений. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к росту потоков аминокислоты и, соответственно, ее потерь.

Глубокого обессоливания растворов аминокислоты можно достичь, применяя метод электродеионизации, при котором за счет поддержания рН растворов секции обессоливания близким к изоэлектрической точке аминокислоты снижаются ее потери. Важно, что при электродеионизации растворов аминокислоты достигаются более высокие значения степени обессоливания уже при малых плотностях тока (Табл. 2).

[3] Шапошник В. А. Кинетика электродиализа / В. А. Шапошник. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 176 с.

Таблица 2 Степень обессоливания (α) и потери аминокислоты (L) при деминерализации раствора Phe+NaCl методами ЭДИ и ЭД

| i , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | ЭДИ | | ЭД | |
|--|---------|--------------|---------|--------------|
| | L , % | α , % | L , % | α , % |
| 0.26 | 3.70 | 84.3 | 2.10 | 5.70 |
| 5.00 | 14.4 | 99.8 | 15.5 | 99.0 |

Адсорбция на поверхности мембраны органических компонентов раствора и их необменное поглощение в объеме мембранной фазы – нежелательные явления при обессоливании растворов аминокислот электромембранными методами. Оно может быть вызвано гидрофобными, электростатическими или химическими взаимодействиями аминокислот с мембраной. Для обнаружения влияния таких взаимодействий исследованы электрохимические и транспортные характеристики мембран, контактировавших с растворами, содержащими ароматическую аминокислоту. В серии экспериментов по деминерализации растворов Tyr+NaCl методом электродиализа без промежуточной промывки ячейки обнаружено увеличение длины участка плато ВАХ анионообменной мембраны МА-41 в каждом последующем эксперименте (Рис. 6). Это происходит из-за появления в фазе мембраны карбоксильных и аминогрупп аминокислоты за счет ее сорбции, приводящего к увеличению каталитической активности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды, что подтверждается ростом выхода по току ионов OH^- (Рис. 7).

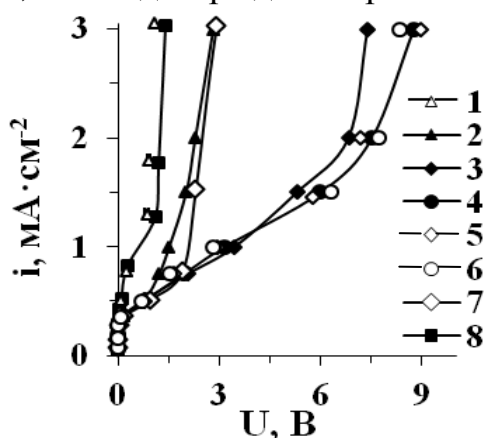


Рис. 6 ВАХ мембраны МА-41 при ЭД раствора Tyr + NaCl: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – последовательные эксперименты без промывки; 7 – ВАХ для раствора NaCl (0.01M), 8 – ВАХ мембраны после промывки

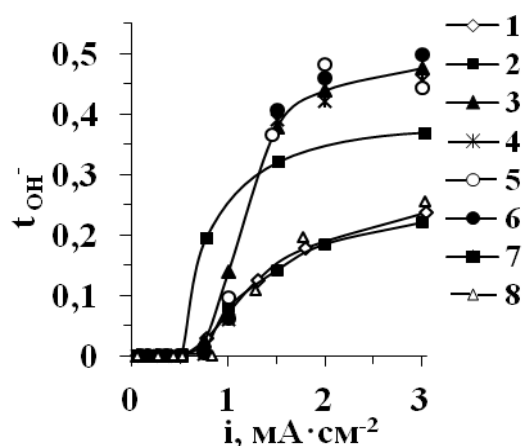


Рис. 7 Зависимость выхода по току ионов гидроксила от плотности тока для мембраны МА-41 при ЭД раствора Tyr + NaCl: (1, 2, 3, 4, 5, 6 – эксперименты без промывки); 7 – при ЭД раствора NaCl, 8 – при ЭД раствора Tyr + NaCl после промывки

Увеличение потоков аминокислоты как через катионообменную, так и через анионообменную мембрану (Рис. 8) в серии последовательных экспериментов связано с сопряженным транспортом с ионами гидроксила. При эксплуатации мембран без промывки наблюдается уменьшение действия

барьерного эффекта, обусловленное, видимо, накоплением аминокислоты в фазе мембраны и усилением эффекта облегченной миграции.

Снижение потоков ионов хлора через анионообменные мембраны в каждом последующем эксперименте без промывки мембран при деминерализации растворов аминокислоты происходит из-за адсорбции Тург на поверхности и в порах мембраны. После 96 часов периодической работы ионообменных мембран в растворе Тург изменение транспортных и электропроводящих характеристик мембраны прекращается.

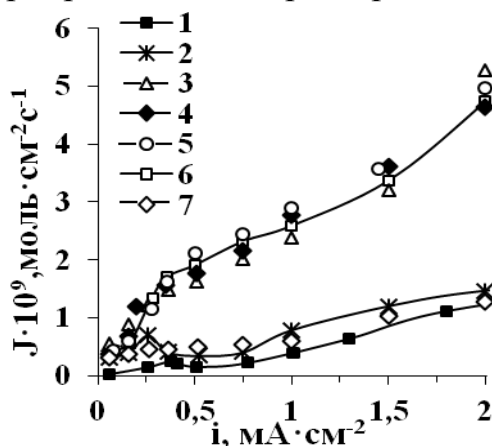


Рис. 8 Зависимость потоков тирозина через мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора Тург + NaCl: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – последовательные эксперименты без промывки, 7 – эксперимент после промывки

изменения ВАХ мембран, используемых при электродиализе раствора – ароматическая аминокислота – минеральная соль, являются обратимыми.

Пятая глава. Свойства анионообменных мембран в формах ароматических аминокислот.

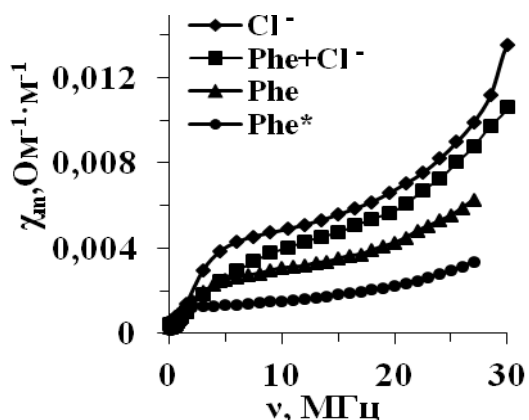


Рис. 9 Зависимость электропроводности мембраны МА-41 от частоты переменного тока в различных формах; * - относится к мембране, исследованной после 60 часов контакта с раствором аминокислоты

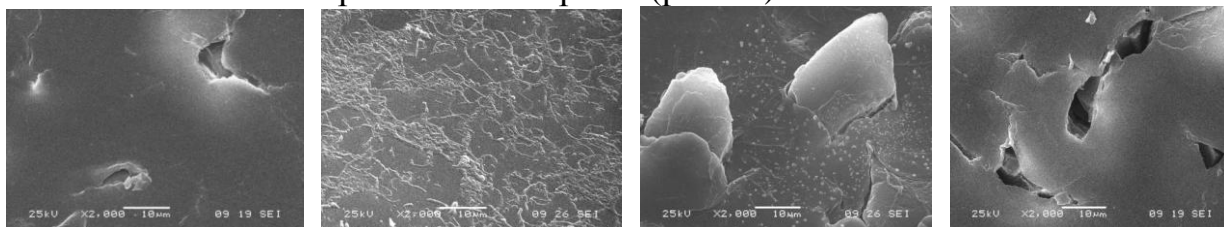
Проведение промывки ячейки приводит к возвращению к первоначальным величинам длины плато ВАХ мембран МА-41, а также значений потоков аминокислоты через МК-40. Потоки Тург через МА-41 после регенерации мембран незначительно превышают значения его потоков через «свежую» не отравленную мембрану, что может быть связано с расширением межгелевого пространства мембраны, работавшей в растворах ароматической аминокислоты. Обнаруженные

Срок эксплуатации ионообменных мембран при работе с растворами, содержащими органические соединения, может быть снижен ввиду отравления поверхности и объёма мембран компонентами рабочих растворов. Для выявления изменения электрохимических свойств анионообменных мембран, работавших в растворах ароматических аминокислот, проведены измерения удельной электропроводности мембран МА-41 в различных формах (рис. 9).

Электропроводности мембран в аминокислотных формах, полученных в результате кратковременного контакта (12 часов) мембраны с раствором, меньше электропроводности мембраны в хлоридной форме. После сорбции аминокислоты и минеральной соли мембраной МА-41 из их смешанного раствора электропроводность мембраны меньше, чем в хлоридной форме, но больше, чем в аминокислотной. Низкая подвижность аминокислоты является причиной снижения электропроводности мембраны МА-41 в смешанной форме по сравнению с ее проводящими свойствами в случае, когда противоионами выступают только хлорид-анионы.

За счет поглощения ионообменной мембраной ионов минеральной соли и аминокислоты наблюдается частичное замещение противоионов мембраны на ионы аминокислоты, что сказывается на величине электропроводности. Различия в удельной электропроводности мембраны МА-41 в форме Тур, Phe и Trp обусловлены разной емкостью мембраны МА-41 по аминокислотам, а также связаны с разной подвижностью аминокислот в фазе мембраны. Удельная электропроводность анионообменных мембран, длительно используемых в растворах ароматической или гетероциклической аминокислот, минимальна по сравнению с электропроводностью мембраны в других рассмотренных формах, что обусловлено отравлением мембран. Ароматические и гетероциклическая аминокислоты блокируют функциональные группы ионообменника, поры мембраны и уменьшают степень гидрофильности ее поверхности. В работе исследованы различные способы снижения отравления мембран для увеличения срока их эксплуатации при электродиализе растворов, содержащих данные аминокислоты.

Методом АСМ обнаружено увеличение степени шероховатости поверхности у «отравленных» образцов по сравнению с анионообменными мембранами в основной и аминокислотной формах. На основе анализа микрофотографий, полученных методом СЭМ, осуществлена визуальная оценка полноты регенерации поверхности мембран растворами HCl, NaOH и H₂O₂ с концентрацией 0.01M. После обработки регенерирующими растворами поверхность освобождается от отложений. Причем при использовании раствора соляной кислоты происходит наиболее полное восстановление поверхности мембраны (рис.10).



а) б) в) г)

Рис. 10 Микрофотографии поверхности мембраны МА-41 в различных формах: а) OH; б) Тур; в) после длительного контакта с Тур, работавшей при электродиализе; г) «отравленная» мембрана, регенерированная раствором HCl (0.01M)

Эффективность регенерации раствором HCl анионообменных материалов, отравленных ароматической или гетероциклической аминокислотой, подтверждается методом ИКС. Проведен сравнительный анализ ИК-спектров анионообменника АВ-17-8, на основе которого изготовлена мембрана МА-41, в ОН-форме, после сорбции тирозина; после длительного контакта с раствором Trp; анионообменника, работавшего длительно в растворах Trp, после регенерации 0.01 М растворами: H₂O₂, NaOH, HCl. Полосы поглощения при 1150 см⁻¹ (фенолят-ион тирозина), 1573 и 1250 см⁻¹ (группа COO⁻ тирозина) подтверждают наличие в фазе анионообменника сорбированной аминокислоты. На ИК-спектре анионообменника АВ-17-8, длительно контактировавшего с растворами этой ароматической аминокислоты, обнаруживается новый пик при 1602 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям енольной группы и служащий косвенным подтверждением появления в фазе анионообменного материала продукта окисления Trp – диоксифенилаланина (ДОФА).

На ИК-спектре поглощения анионообменника АВ-17-8, длительно контактировавшего с раствором Trp, отсутствуют пики при 1540 см⁻¹ (N-H индольного цикла Trp) и при 1235 см⁻¹ (C=N индольного цикла Trp), что свидетельствует о появлении продукта окисления этой гетероциклической аминокислоты кислородом воздуха в щелочной среде (кинуренина), приводящего к раскрытию ее пиррольного кольца.

Полосы поглощения на ИК-спектрах, соответствующие накоплению аминокислот и продуктов их окисления в фазе анионообменника, исчезают после регенерации анионообменного материала раствором соляной кислоты. Это свидетельствует как об обратимости процесса отравления, так и о наибольшей эффективности данного регенерирующего раствора.

Для выявления нежелательных побочных взаимодействий в системе ароматическая или гетероциклическая ароматическая (гетероциклическая) аминокислота – вода – мембрана методом спектрофотометрии исследованы растворы продуктов десорбции из анионообменного материала, контактировавшего с тирозином и триптофаном. Обнаружено, что помимо максимумов поглощения, соответствующих Trp и Trp, появляются дополнительные максимумы в более длинноволновой области спектра: при $\lambda=330\text{нм}$ – для раствора, содержащего тирозин, и при $\lambda=328\text{ нм}$ – для раствора, содержащего триптофан, что также подтверждает образование в фазе анионообменного материала продуктов окисления аминокислот. Окисление Trp с формированием ДОФА и хиноидных структур, а также образование кинуренина из Trp – процессы, медленно протекающие во времени в растворе. Однако в присутствии анионообменных материалов, содержащих четвертичные аммониевые основания, в сильнощелочной среде происходит увеличение скорости реакции окисления Trp и Trp. Обнаруженное органическое отравление является обратимым и может быть снижено промывкой кислотой (химическая регенерация), а также при электродиализе в интенсивном токовом режиме (электрохимическая регенерация). Это позволяет применять электромембранные методы на

стадии деминерализации в технологиях синтеза как алифатических, так и ароматических аминокислот.

ВЫВОДЫ

1. Вольт-амперные характеристики катионообменных мембран в водных растворах минеральной соли, содержащих разные аминокислоты, зависят от природы их бокового радикала, его размера и гидрофобности. Рост гидрофобности аминокислот в ряду Ala < Tyr < Phe < Trp приводит к сокращению длины плато ВАХ и увеличению угла его наклона, что связано с интенсификацией электроконвекции в запредельных условиях электродиализа у менее гидрофильной поверхности мембраны.
2. Гидрофобные свойства ароматических (Phe, Tyr) и алифатической (Ala) аминокислот также способствуют снижению гидрофильности поверхности анионообменной мембраны и приводят к сокращению длины плато вольт-амперной характеристики. Однако при электродиализе раствора, содержащего гетероциклическую аминокислоту (Trp), для анионообменной мембраны наблюдается увеличение длины плато предельного тока ВАХ и снижение величины предельной плотности тока, которая становится меньше, чем в растворе минеральной соли. Это обусловлено каталитическим действием индольной группы триптофана на реакцию диссоциации воды на межфазной границе мембрана – раствор при превышении предельной плотности тока, а также низкой подвижностью данной аминокислоты.
3. Величины потоков аминокислот различного строения через ионообменные мембраны при электродиализе определяются, в основном, объемом бокового радикала аминокислот и их подвижностью. Увеличение потоков аминокислоты через анионообменную мембрану при длительном электродиализе в исследуемой системе без регенерации мембран происходит за счет сопряженного транспорта аминокислоты с ионами гидроксила – эффекта облегченной миграции, действие которого увеличивается с ростом каталитической активности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды. Снижение потоков ионов минеральной соли при росте массопереноса аминокислоты в интенсивном токовом режиме наблюдается из-за конкурентного транспорта аминокислоты.
4. По мере роста степени гидратации катиона щелочного металла, увеличения его гидродинамического радиуса и уменьшения ионной подвижности в растворе и в мембране наблюдается рост массопереноса аминокислоты через катионообменную мембрану за счет ее сопряженного транспорта с минеральным катионом, присутствующим в смешанном растворе. С катионами, величина энергии гидратации которых больше, наблюдаются более высокие значения потоков аминокислоты через мембраны.
5. Совместный транспорт аминокислоты с галогенид-анионами через анионообменные мембраны зависит не только от природы, подвижности и степени гидратации аниона. В интенсивном токовом режиме рост потока минеральных анионов сопровождается снижением потока аминокислоты из-за их конкурентного транспорта.

6. Электропроводность анионообменной мембраны после сорбции аминокислот, отличающихся строением бокового радикала, снижается в соответствии с уменьшением их подвижности в растворе и в мембране. Частичное замещение противоионов мембраны на ионы аминокислоты, подвижность которых меньше, чем у хлорид-анионов, приводит к меньшей электропроводности мембраны по сравнению с хлоридной формой.

7. Снижение электропроводности анионообменных мембран, изменения их структуры и состояния поверхности после длительной эксплуатации в растворах ароматических аминокислот обусловлены органическим отравлением мембран из-за специфических взаимодействий функциональных групп и матрицы с компонентами раствора. Методом ИК-спектроскопии обнаружены структурные изменения, связанные с процессами окисления тирозина и триптофана в фазе анионообменных материалов, содержащих группы четвертичных аммониевых оснований. Результаты химической и электрохимической регенерации показывают, что отравление анионообменных мембран в растворах ароматических аминокислот является обратимым.

8. Использование метода электродеионизации для обессоливания растворов аминокислот характеризуется определенными преимуществами в сравнении с методом электродиализа, связанными с достижением более высокой степени обессоливания при допредельных токах. В запредельных условиях осуществляется более глубокое обессоливание, приводящее, однако, к увеличению потерь целевого продукта.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Массоперенос тирозина при деминерализации методом электродиализа / Т. В. Елисеева, Л. А. Дремина, А. Е. Буховец, И. М. Бодякина, **А. Ю. Харина** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 471-477.
2. Деминерализация растворов тирозина и фенилаланина при электродиализе с использованием гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран / Т. В. Елисеева, **А. Ю. Харина**, И. В. Воронюк [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т.13, №5. – С. 647-654.
3. **Kharina A. Yu.** Current–voltage curves of ion-exchange membranes in electrodialysis of solutions containing alkyl aromatic amino acids and various mineral salts / **A. Yu. Kharina**, V. I. Kabanova, T. V. Eliseeva // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 56, № 12. – P. 3191-3195. DOI: 10.1080/19443994.2014.981409.
4. Елисеева Т. В. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль / Т. В. Елисеева, **А. Ю. Харина** // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 74-80. DOI: 10.7868/S0424857015010041.
5. **Харина А. Ю.** Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты / **А. Ю. Харина**, Т. В. Елисеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т.17, №1 – С. 148-155.
6. **Харина А. Ю.** Деминерализация раствора фенилаланина электромембранными методами / **А. Ю. Харина** // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т.19, № 1. – С. 126-132.
7. Электродиализ растворов тирозина и фенилаланина с использованием гетерогенных и гомогенных мембран / А. Е. Буховец, **А. Ю. Харина**, А. А. Морозова [и др.] // «Физико-

химические основы ионообменных процессов – ИОНИТЫ» : Материалы Международной конференции, 16-22 октября. Воронеж. – 2011. – С. 240-241.

8. **Харина А. Ю.** Вольтамперные характеристики анионообменных мембран при электродиализе раствора алкилароматическая аминокислота - минеральная соль / **А. Ю. Харина**, В. И. Кабанова, Т. В. Елисеева // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2012»: Материалы 6-ой Всероссийской конференции, 15-19 октября. Воронеж. – 2012. – С. 479-481.

9. Amino acid influence on current-voltage characteristics of anion-exchange membrane MA-41 in electro dialysis of mineral salt solutions / **A. Yu. Kharina**, H. Bui Thi Phuong, V. Kabanova, T. Eliseeva // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, June 2-7. – Krasnodar. – 2013. – P. 121-122.

10. Взаимное влияние компонентов при электродиализе раствора алкилароматическая аминокислота – минеральная соль / **А. Ю. Харина**, В. И. Кабанова, Х. Буй Тхи Фьонг, Т. В. Елисеева // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны -2013», 1-4 октября. – Владимир. – 2013. – С. 379-380.

11. **Kharina A. Yu.** Current-voltage curves of ion-exchange membranes in electro dialysis of solutions containing alkyl aromatic amino acids and various mineral salts / **A. Yu. Kharina**, V. Kabanova, T. V. Eliseeva // Proceeding of international conference “Membrane and Electromembrane Processes”, May 18-21. – Prague. – 2014. – P. 50.

12. **Kharina A.** The influence of inorganic cation type on cation-exchange membrane current-voltage curve in electro dialysis of amino acid – mineral salt solution / **A. Kharina**, H. Bui Thi Phuong, T. Eliseeva // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, June 2-7. – Krasnodar. – 2014. – P.101 – 102.

13. **Харина А. Ю.** Изменение физико-химических характеристик анионообменных материалов, контактировавших с раствором тирозина / **А. Ю. Харина**, Т. В. Елисеева // Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, 22-24 сентября. – Белгород. – 2014. – С. 107-111.

14. **Харина А. Ю.** Сравнительный анализ электромембранной деминерализации растворов аминокислот с различными боковыми группами / **А. Ю. Харина**, В. И. Кабанова, Т. В. Елисеева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов : сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, 9-14 октября – Воронеж. – 2014. – Воронеж – 2014. – С. 317-319.

15. **Kharina A.** The Influence of Solution Composition and Membrane Type on Current-Voltage Curves in Electro dialysis of Amino Acid - Mineral Salt Solution / **A. Kharina**, V. Kabanova, T. Eliseeva // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 25-30. – Sochi. – 2015. – P. 120-122.

16. **Kharina A.** Electrochemical Aspects of Alkyl Aromatic Amino Acids Solutions Demineralization Process / **A. Kharina**, T. Eliseeva // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Krasnodar. – 2016. – P. 138-140.

Работы 1-2, 4-6 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации.