

文章编号:1673-1689(2007)02-0058-04

苯乙烯大孔吸附树脂对苯丙氨酸吸附热力学的研究

吴国光, 付勇, 彭奇均

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:测定了 D4020 苯乙烯大孔吸附树脂对苯丙氨酸的吸附等温线,结果表明 Freundlich 方程能很好地拟合吸附等温线,吸附过程中随阿斯巴甜母液中 NH_4Cl 含量的增加, D4020 树脂对苯丙氨酸的吸附量迅速增加,当 NH_4Cl 浓度大于 1.0 mol/L 时, NH_4Cl 浓度对吸附量影响很小。当 $\text{pH} < 5.0$ 时, pH 对吸附量的影响很大。导出了在 pH 为 5.0 时吸附量 Q 关于温度和 NH_4Cl 离子强度的表达式。

关键词: 吸附; 苯丙氨酸; 吸附树脂

中图分类号: O 63

文献标识码: A

Thermodynamics of Phe Absorbed by Macroporous Polystyrene Resins in Aqueous Solution

WU Guo-guang, FU Yong, PENG Qi-jun

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, the phenylalanine adsorption isotherm with D4020 macroporous polystyrene resin in aqueous solution. The results indicated that Equilibrium adsorption data could be well fitted to the Freundlich equation. The adsorption capacity was increased with increase of the concentration of phenylalanine was determined, when the concentration of $\text{NH}_4\text{Cl} > 1.0 \text{ mol/L}$, the influence of NH_4Cl was diminished. The adsorption capacity was changed a lot when $\text{pH} < 5$. Then deducing the expression of the adsorption capacity Q about the parameters temperature and ion intensity of NH_4Cl .

Key words: absorption; phenylalanine; absorb resins

L-苯丙氨酸(L-Phenylalanine, L-Phe) 是人体必需的 8 种氨基酸之一,是氨基酸输液和食品添加剂的重要组分。近年来由于氨基酸类及抗癌药物的开发应用和新型保健型甜味剂阿斯巴甜(Aspartame, APM) 的广泛生产与应用,使得市场对 L-Phe 的需求迅猛增加。阿斯巴甜结晶母液中含有质量分数 2% 左右的 L-Phe、质量分数 1% 的天冬氨酸

(Asp) 和 5% 的 NH_4Cl , 由于 Phe 的价格昂贵,回收阿斯巴甜母液中 L-Phe 显得很有意义。Phe 提取方法有很多,主要有锌盐沉淀法^[1]、有机溶剂萃取^[2]以及液膜分离法^[3]、膜分离法^[4]、活性炭吸附提取以及离子交换法^[5-9]等。但是由于阿斯巴甜母液中 L-Phe 的含量过低,用以上所提到的方法提取 L-Phe 都无法在工业中得到实际应用。随着工业色谱

收稿日期:2006-05-08.

作者简介:吴国光(1981-),男,江苏吴江人,化学工程硕士研究生. Email: qjpeng@publiccl.wx.js.cn

技术的发展,采用模拟移动床分离阿斯巴甜母液中的 L-Phe 和 Asp 显示了良好的前景。L-Phe 属于非极性的芳香族氨基酸,而天冬氨酸是极性的非芳香族氨基酸,现选用南开非极性的大孔吸附树脂 D4020 对 Phe 进行吸附研究,实验证明 D4020 树脂对阿斯巴甜母液中 Asp 的吸附量很小,相对于 Phe 可以忽略。D4020 树脂对 Phe 吸附 4 h 达到平衡。为用模拟移动床分离阿斯巴甜母液中的 L-Phe 和 Asp,作者从热力学角度研究了 D4020 树脂对阿斯巴甜母液中 Phe 的吸附。

1 材料与方法

1.1 主要实验器材及材料

D4020 树脂:南开大学树脂厂提供;754 紫外可见分光光度计:上海精密仪器厂产品;

1.2 树脂预处理

先用丙酮浸泡树脂 5~6 h,脱除树脂中残存的致孔剂,晾干后,再用质量分数 4% 的 HCl 和 4% 的 NaOH 溶液分别洗涤 2 h,最后用去离子水淋洗干净。

1.3 静态吸附实验

树脂对 Phe 的吸附采用静态法。准确称取一定量预处理后的树脂,放入干燥夹层烧瓶中,加入一定体积的 Phe 溶液,搅拌混合,用 0.5 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节溶液 pH 值。实验在恒温摇床中进行,实验过程温度由数字控温仪控制,吸附达到平衡后,取上清液,用紫外分光光度法测定 Phe 浓度。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, Q 是平衡吸附量(mg/g,以干树脂质量计); V 是溶液体积(L); C_0 是 Phe 初始质量浓度(mg/mL); C_e 是 Phe 平衡时的质量浓度(mg/mL); m 是离子交换树脂质量(g)。

1.4 Phe 的检测方法

Phe 在紫外波长 $\lambda = 257$ nm 下有最大吸收波长,在 $\lambda = 257$ nm 下确定 Phe 浓度对吸光度的关系, $y = 0.892x + 0.0372$,相关系数 $R^2 = 0.9986$,标准偏差 0.72%。

吸附达到平衡后,取上清液,用紫外分光光度法测定溶液中 Phe 平衡浓度,根据 Phe 平衡浓度求得树脂对 Phe 的平衡吸附量 Q 。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Phe 吸附量的影响

分别取 D4020 树脂 0.5 g,与 25 mL pH 分别

为 2、5、7、9、12 的 Phe 水溶液混合,25 °C 下恒温摇床($r = 100$ r/min)4 h,吸附达到平衡,得到如图 1 所示的吸附量随 pH 的变化。由图 1 可知在 $pH < 5$ 时,Phe 水溶液随酸度的增加,吸附量明显的增大; $pH > 5$ 时,吸附量随 pH 的改变基本没有变化。

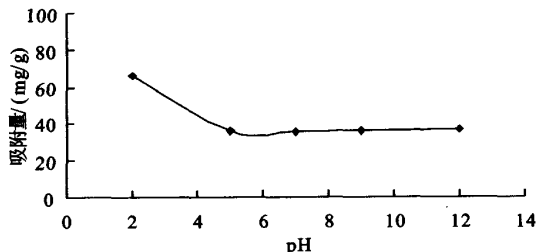


图 1 不同 pH 下树脂对 Phe 吸附量

Fig. 1 The adsorption of Phe in different pH value

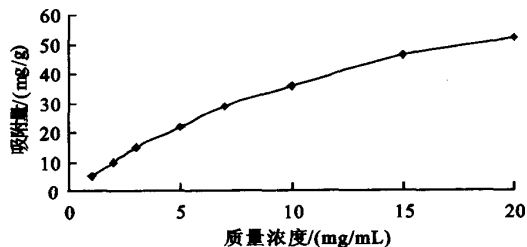


图 2 25 °C 下 Phe 在 D4020 树脂上的吸附等温线

Fig. 2 Phe adsorption isotherm with D4020 resins in 25 °C

2.2 吸附等温线

分别取 D4020 树脂 0.5 g 与 25 mL 初始质量浓度分别为 1、2、3、5、7、10、15、20 mg/mL 的 Phe 水溶液混合, $pH = 5.0$,25 °C 下恒温摇床($r = 100$ r/min)4 h,吸附达到平衡,得到如图 2 所示的 Phe 吸附等温线。图 2 表明,Phe 的吸附等温线属于 L 型优惠等温线,采用 Freundlich 方程 $Q = KC^{1/n}$ 拟合该吸附等温线,得到等温吸附方程 $Q = 7.351C^{0.666}$,相关系数 $R^2 = 0.9897$,其中 Q 为吸附量(mg/g), C 为平衡浓度(mg/mL)。

2.3 温度对吸附等温线的影响

分别取 D4020 树脂 0.5 g,与 25 mL 质量浓度分别为 1、2、3、5、7、10、15、20 mg/mL 的 Phe 水溶液混合, $pH = 5.0$,在温度分别为 25、30、35、40、45、50、60 °C 下恒温摇床($r = 100$ r/min)4 h,吸附达到平衡,得到如图 3 所示的 Phe 在不同温度下的吸附等温线。

由图 3 可知,随着温度的升高,吸附量明显下降,表明 D4020 树脂对 Phe 吸附是放热的物理吸附过程,D4020 树脂对 Phe 的吸附等温线都属于 L 型优惠等温线,用 Freundlich 方程 $Q = KC^{1/n}$ 采用

SAS9.0 拟合 298~338 K 温度下的 Phe 的吸附等温线。发现方程中的 K 和 n 都与温度呈良好的线性关系:

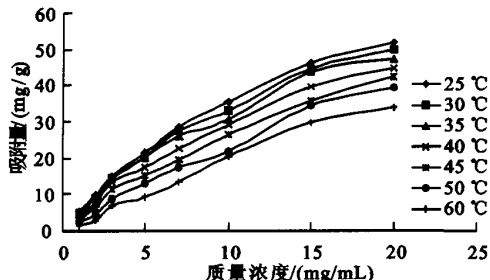


图3 不同温度下 Phe 的吸附等温线

Fig. 3 Phe adsorption isotherms in different temperature

$$K = 0.0003T^2 - 0.297T + 73.240,$$

$$R^2 = 0.9852; \quad (2)$$

$$1/n = -0.133T + 47.191, \quad R^2 = 0.9847. \quad (3)$$

2.4 NH_4Cl 对 Phe 平衡吸附量的影响

由于阿斯巴甜母液中含有大量的 NH_4Cl , 通过加碱蒸馏的方法测得 NH_4Cl 质量浓度约为 50 mg/mL, 大量的 NH_4Cl 存在会对 Phe 平衡吸附量产生很大的影响。

分别取 D4020 树脂 0.5 g, 与 25 mL 初始质量浓度为 10 mg/mL 的 Phe 水溶液混合, 其中 NH_4Cl 浓度分别为 0、0.2、0.5、0.7、1.0、1.5 mol/L, pH = 5.0, 25 °C 下恒温摇床 ($r=100$ r/min) 4 h, 吸附达到平衡, 得到如图 4 所示的 Phe 吸附等温线。

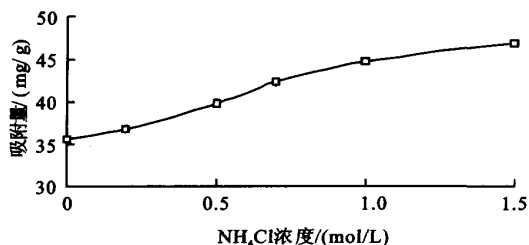


图4 NH_4Cl 浓度对 Phe 平衡吸附量的影响

Fig. 4 Effect of NH_4Cl concentration on the adsorption capacity

由图 4 可知, NH_4Cl 存在对 Phe 平衡吸附量产生了很大的影响, 当 NH_4Cl 浓度达到 0.7 mol/L 时, Phe 平衡吸附量从 35.562 mg/mL 增加到了 44.653 mol/L; 当 NH_4Cl 浓度达到 1.5 mol/L 时, Phe 平衡吸附量增加到了 46.787 mol/L, 增加趋势趋向于缓慢。

NH_4Cl 为强电解质, 在阿斯巴甜母液中完全离解成离子。因此, 现采用离子强度 I 来研究 NH_4Cl 对 Phe 平衡吸附量的影响。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (4)$$

其中 C_i —溶液中各种离子的浓度 (mol/L), Z_i —离子电荷数。

分别取 D4020 树脂 0.5 g, 与分别添加了不等固体 NH_4Cl 的质量浓度为 1、2、3、5、7、10 mg/mL 的 Phe 水溶液 25 mL 混合, 溶液的平衡溶液离子强度分别为 $I=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, 调节 pH = 5.0。25 °C 下恒温摇床 ($r=100$ r/min) 4 h, 吸附达到平衡。

现用 Freundlich 方程 $Q = KC^{1/n}$, 采用 SAS9.0 拟合 25 °C 时不同的离子强度下 Phe 的等温吸附线, 由拟合结果可知 Freundlich 方程中的 K 与温度 T 呈良好的线性关系:

$$K = -0.278I^2 + 2.391I + 6.544 \quad R^2 = 0.9722$$

$$(5)$$

D4020 树脂吸附有大量 NH_4Cl 存在的 Phe 溶液时, 用 Freundlich 方程表达吸附的相平衡关系, 方程中参数 K 不仅与温度有关, 而且与离子强度 I 有关, 即 $K = f(T, I)$ 。而 NH_4Cl 的离子强度 I 与温度 T 无关, 因此可将 $K = f(T, I)$ 中的变量 T 和 I 进行分离。

$$\text{即 } K = f(T, I) = f_1(I) \times f_2(T) \quad (6)$$

所以, 在 pH = 5.0 时, D4020 树脂对含有 NH_4Cl 的 Phe 溶液的吸附表达式可近似认为:

$$Q = (0.0003T^2 - 0.297T + 73.240) \times (-0.280I^2 + 2.391I + 6.544) C^{(0.133T + 47.191)} \quad (7)$$

将上式计算的平衡吸附量 (Q 值) 与实测值进行比较 (见表 1), 相对误差小于 10%。

表1 吸附方程计算值与实测值的比较

Tab. 1 Comparing of calculate and measure value of adsorption

T/K	I	$C_{\text{Phe}}/(\text{mg/g})$	Q 计算值/ (mg/g)	Q' 实测值/ (mg/g)	相对 误差/%
329	1.0	1	68.381	63.533	7.090
329	1.2	1.1	71.183	64.795	8.974
348	0.2	2	76.494	68.912	9.912
348	0.3	3	78.958	81.341	3.018
346	0	2	79.442	72.280	9.015

2.5 D4020 树脂吸附 Phe 的焓变

在吸附量一定时, 吸附焓 ΔH 可由 Van't Hoff 方程计算, Van't Hoff 方程经整理得下式: $\lg(1/C_e) = \lg K + (-\Delta H/2.303RT)$; 式中 R 为气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K), C_e 为 Phe 的平衡吸附浓度, K

为常数。以某一吸附量 Q 时的 $\lg(1/C_e)$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率计算 ΔH ,计算结果列于表 2。

表 2 焓变 ΔH 随吸附量的变化

Tab. 2 The change of ΔH with adsorption capacity

$Q/(\text{mg/mL})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$
5	-31.160
10	-24.857
20	-18.553
30	-14.572

由表 2 知, Phe 在 D4020 树脂上的吸附焓变总为负值,且绝对值最大值均小于 40 kJ/mol,表明吸附为放热的物理吸附过程。同时,吸附焓变均随着吸附量的增大而减小,这主要是由于 D4020 树脂表面的不均匀性所致:在吸附开始进行时,首先吸附

质会被吸附在树脂表面上吸附中心最活泼的地方,此时吸附活化能最小,放出的吸附热最大;随着吸附量的增加,树脂内部最活泼的活性中心逐步被占据,吸附质只能吸附在那些较不活泼的吸附中心上,此时吸附活化能增加,使得吸附热有所减小。

3 结 论

Freundlich 方程能很好地拟合 D4020 树脂对 Phe 的吸附等温线,吸附过程中随 NH_4Cl 含量的增加 D4020 树脂对 Phe 的吸附量迅速增加,但增加趋势有所减缓,当 NH_4Cl 浓度 $>1.0 \text{ mol/L}$ 时, NH_4Cl 浓度对吸附量影响很小。导出了吸附量 Q 关于温度和 NH_4Cl 浓度的表达式。当 $\text{pH}<5$ 时, pH 对吸附量的影响很大; $\text{pH}>5$ 时, pH 对吸附量基本没有影响。

参考文献(References):

[1] David L E, Roberta L T, Robert C K. Process for recovery and purification of Phe[P]. 美国专利 P:USP 47314691, 1988.

[2] 曹汉瑾,王德宝,刘沛妍,等. 二(2-乙基己基)磷酸对氨基酸的萃取平衡[J]. 高等学校化学学报. 1996,(3):17-22.
CAO Han-jin, WANG De-bao, LIU Pe-yan, et al. Extraction equilibria of amino acids with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1996(3): 17-22. (in Chinese)

[3] 韩伟,邓修,马新胜,等. 液膜法提取发酵液中苯丙氨酸的静电破乳[J]. 高校化学学报,1997,4 (11):361-365.
HAN Wei, DENG Xiu, MA Xin-sheng, et al. Electrostatic coalescence of extraction of phenylalanine from fermentation broth by liquid emulsion membrane(LEM)[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. 1997,4 (11): 361-365. (in Chinese)

[4] 王晓琳,营爱玲. 苯丙氨酸和天冬氨酸水溶液的纳滤分离及其过程模拟[J]. 膜科学与技术,2001,(2):91-94.
WANG Xiao-lin, YING Ai-ling. Nanofiltration of L-phenylalanine and L-aspartic acid aqueous solution and its process simulation[J]. *Membrane Science and Technology*. 2001(2): 91-94. (in Chinese)

[5] 周华,王雪根,应汉杰,等. 利用离子交换树脂从高盐体系中提取 L-苯丙氨酸的初步研究[J]. 南京化工大学学报,1999,21 (3):69-71.
ZHOU Hua, WANG Xue-gen, YING Han-jie, et al. The Extraction of L-Phe From High Salt System by Ion-exchange Resin[J]. *Journal Of Chemical Engineering of Nanjin Chemical Universities*, 1999,21(3): 69-71. (in Chinese)

[6] 李东,魏华琴. JK008 提取生物转化液浓缩母液中苯丙氨酸[J]. 氨基酸生物资源,2004,(4):36-38.
LI Dong, WEI Hua-qin. Extraction of Phe from concentrated biotransformation mother liquor by JK008[J]. *Resource of Amino Acids*, 2004(4): 36-38. (in Chinese)

[7] 李泰明,孙士霖. 吸附法分离生物转化反应液中苯丙氨酸药物生物技术[J]. 1998,(5):145-148.
LI Tai-ming, Sun Shi-lin. Isolation of L-Phe from the liquid of biological transformation by adsorption[J]. *Pharmaceutical Biotechnology*, 1998(5): 145-148. (in Chinese)

[8] 徐虹,欧阳平凯. 深红酵母转化反式肉桂酸生成苯丙氨酸的研究[J]. 工业微生物,2000,(2):67-70.
XU Hong, OUYANG Ping-kai. Biotransformation of trans-cinnamic acid to L-phenylalanine by using Rhodotorula rubra cells[J]. *Industrial Microbiology*. 1998(5): 145-148. (in Chinese)

[9] 甘林火,翁连进,王士斌. 国产 732 型阳离子交换树脂吸附 L-Phe 的特性[J]. 离子交换与吸附, 2002,(6):94-99.
GAN Lin-huo, WENG Lian-jin, WANG Shi-bin. Research on the properties of the adsorption of L-arginine by 732 cation resin[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2002,(6): 94-99. (in Chinese)

(责任编辑:朱 明)