

文章编号 1000-5013(2002)01-087-04

反应萃取法提纯赖氨酸的萃取平衡

曾颖 林金清 董军芳 吴敏

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 在不同赖氨酸初始浓度和不同二(2-乙基己基)磷酸酯浓度下,测定用二(2-乙基己基)磷酸酯萃取分离赖氨酸的分配系数.提出赖氨酸正一价阳离子和正二价阳离子与二(2-乙基己基)磷酸酯萃取反应的机理,建立萃取达到平衡时分配系数的计算模型,得到萃取反应平衡常数.计算模型对实验数据进行处理的结果表明,实验结果与所建模型吻合较好.同时,说明赖氨酸不仅有正一价的阳离子参加反应,还有正二价的阳离子参加反应.

关键词 反应萃取, 赖氨酸, 分配系数, 反应机理

中图分类号 TQ 028.8 TU 922+.3

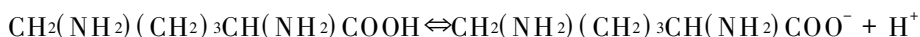
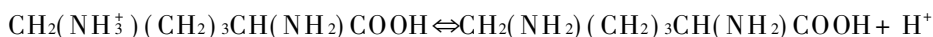
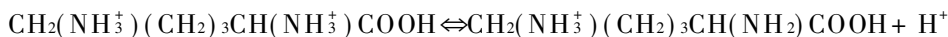
文献标识码 A

赖氨酸是一种碱性氨基酸,由于食物中赖氨酸含量较低,加工过程中易被破坏,引起赖氨酸缺乏,故常称为第一限制性赖氨酸.它广泛应用于食品、饲料和医药工业,在平衡氨基酸组成方面,起着十分重要的作用.目前,工业上采用发酵法生产赖氨酸的工艺比较成熟,但分离和提纯赖氨酸的下游技术还比较薄弱.最近,采用溶剂萃取法分离和提纯赖氨酸的技术,引起了普遍的关注,形成了一个研究热点^[1~8].但关于溶剂反应萃取机理方面的研究还比较少^[6~4],仅有的也局限于中性氨基酸^[6~7],而关于碱性氨基酸反应萃取方面的研究就更少.本文针对L-赖氨酸的电离特点提出反应机理,并据此建立萃取达到平衡时分配系数的计算模型.

1 反应机理与平衡模型

1.1 L-赖氨酸的三种存在形态

L-赖氨酸是一种碱性氨基酸,有2个氨基,1个羧基及1个侧链.其不同离子存在形式的净电荷符号和摩尔分数,随溶液的pH值的变化而变化.在水溶液中,L-赖氨酸存在的3个解离平衡为



若以 $[\text{A}^{2+}]$, $[\text{A}^+]$, $[\text{A}^-]$ 和 $[\text{A}^*]$ 分别代表L-赖氨酸在水溶液中相应的各种离子形式的浓度,则3个离解常数可以表示为

$$K_{a1} = \frac{[A^+][H^+]}{[A^{2+}]}, \quad K_{a2} = \frac{[A^\pm][H^+]}{[A^+]}, \quad K_{a3} = \frac{[A^-][H^+]}{[A^\pm]},$$

式中 $pK_{a1} = 2.18$, $pK_{a2} = 8.95$, $pK_{a3} = 10.53$ ^[9]. 计算得 *l*-赖氨酸在水溶液中各种离子的摩尔分数, 如图 1 所示.

1.2 反应机理与萃取平衡

在一般的中性氨基酸中, 萃取反应主要集中在正一价阳离子和萃取剂之间的反应. 而碱性氨基酸由于能电离出两种形式的氨基酸阳离子, 它的水溶液与萃取剂的反应和中性氨基酸有不同. 为此, 我们仿照对中性氨基酸的处理方法^[8, 10], 假设正一价阳离子和正二价阳离子同时与萃取反应.

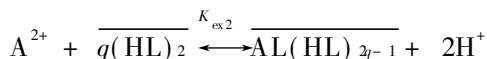
由氨基酸的离解平衡, 得水溶液中氨基酸的总浓度 $[A_T]$ 为

$$[A_T] = [A^{2+}] + [A^+] + [A^-] + [A^\pm] = (1 + [H^+]/K_{a1} + K_{a2}/[H^+] + K_{a3}/[H^+]^2)[A^+]. \quad (1)$$

当溶液中 $[H^+] \gg K_{a2}, K_{a3}$ 时, 在实验所处的 pH 条件下, 氨基酸主要以 A^{2+} 和 A^+ 的离子形式出现. 则上式化简为

$$[A_T] = (1 + [H^+]/K_{a1})[A^+]. \quad (2)$$

P204 是一种弱酸, 在有机相中主要以二聚体 $(HL)_2$ 形式存在^[7]. 在油、水两相界面处 $(HL)_2$ 离解出阳离子, 与水溶中的 A^{2+} 和 A^+ 生成萃取配合物进入有机相. 假设反应机理为



$$K_{ex1} = \frac{\overline{AL(HL)_{2q-1}}[H^+]}{[A^+][\overline{(HL)_2}]^q},$$

$$K_{ex2} = \frac{\overline{AL(HL)_{2q-1}}[H^+]^2}{[A^{2+}][\overline{(HL)_2}]^q} = K_{ex1}K_{a1},$$

式中有横线的表示该物质处于有机相中, q 为 $(HL)_2$ 的计量系数, K_{ex1} 和 K_{ex2} 表示两个方程的平衡常数. 因此, 赖氨酸的油、水两相中的分配比 D 为

$$D = \frac{\overline{AL(HL)_{2q-1}}}{[A^+] + [A^{2+}]} = \frac{K_{ex1}[\overline{(HL)_2}]^q}{([H^+] + [H^+]^2/K_{a1})}. \quad (3)$$

当温度为 25 时, 由式(3)可得

$$\lg D([H^+][H^+]^2/K_{a1}) = \lg K_{ex1} + q \lg [\overline{(HL)_2}], \quad (4)$$

式中的 D 和 $[H^+]$ 由实验测得. 从文献查得 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2.12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 测定在 25 及不同氨基酸浓度和 $(HL)_2$ 时的 D . 按式(4)将左侧的计算结果作因变量, $\lg \overline{(HL)_2}$ 作自变量, 可得一直线. 由斜率和截距可分别求得 q 和 K_{ex1} .

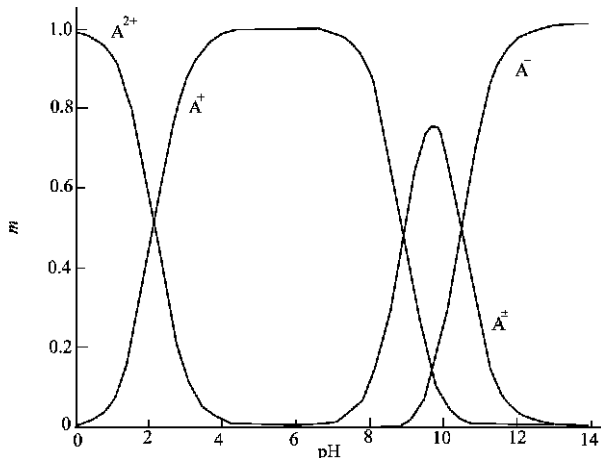


图 1 水相平衡 pH 值对 *l*-赖氨酸各种离子存在摩尔分数的影响

2 实验部分

2.1 试剂

赖氨酸(泉州大泉赖氨酸厂生产,分析纯);二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA,P204,上海化学试剂公司生产,化学纯);正庚烷(稀释剂,上海化学试剂公司生产,分析纯).其它分析用试剂均为分析纯.

2.2 分析方法

水相中的赖氨酸浓度,用茚三酮显色法^[11](VIS-7220型可见分光光度计, $\lambda=475\text{ nm}$)测定.有机相中赖氨酸的含量,由差减法计算而得.

2.3 实验过程

采用自制的平衡萃取器进行实验.通过盐酸调节pH值,水油两相加入后搅拌时间大于30 min,然后静置10 min.分离出水相,并分析水相中氨基酸的浓度.萃取过程的温度由恒温水浴控制,温度变化范围为 (25 ± 0.1) .

2.4 实验结果

实验结果,如表1所示.表中 C_1 、 C_2 分别氨基酸和P204浓度, $t=25$.结果表明,实验结果与假设的反应机理十分吻合.说明在P204萃取赖氨酸的反应中,不仅有 $[A^+]$ 反应,同时还有 $[A^{2+}]$ 参与反应.

表 1 实验结果

序号	$C_1/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	D
1	0.4	0.300 83	2.55	0.130 52
2	0.4	0.481 32	2.56	0.350 58
3	0.4	0.601 66	2.55	0.559 11
4	0.4	0.902 49	2.56	0.901 29
5	0.8	0.300 83	2.59	0.104 78
6	0.8	0.481 32	2.61	0.470 68
7	0.8	0.601 66	2.61	0.527 10
8	0.8	0.782 20	2.63	0.919 72
9	1.0	0.300 83	2.55	0.114 67
10	1.0	0.361 00	2.60	0.156 64
11	1.0	0.481 32	2.58	0.282 46
12	1.0	0.601 66	2.58	0.500 79
13	1.0	0.721 92	2.62	0.944 31

3 结果与讨论

以 $\lg \overline{(\text{HL})}_2$ 作横坐标,而纵坐标作为 $\lg D([H^+]+[H^+]^2/K_{a1})$,由实验数据作图($t=25$),如图2所示.由图2根据最小二乘法回归可得如下5点结论.(1)直线斜率 $q=2.033$,基本上可认为 $q=2$,即反应的计量系数为2. $[A^+]$ 、 $[A^{2+}]$ 与 $\overline{(\text{HL})}_2$ 均按照1:2的比例反应,充分证明所建立模型的正确性.(2) $\lg K_{\text{ex}1}=-2.22$.即 $K_{\text{ex}1}=0.006\,031\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_{\text{ex}2}=K_{\text{ex}1}K_{a1}=0.000\,039\,85$.(3)在3种氨基酸浓度下,截距几乎相等.说明浓度对萃取率的提高效果不显

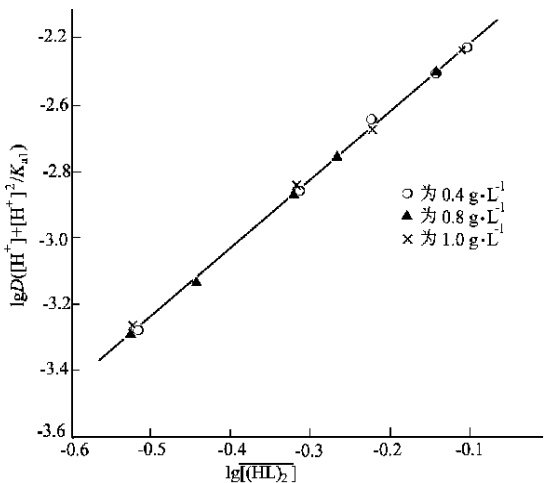


图 2 $\lg D([H^+]+[H^+]^2/K_{a1})$ 与 $\lg \overline{[(\text{HL})_2]}$ 关系图

著. 3 种浓度下所得到的点, 可认为在 1 条直线上. (4) 在实验的浓度范围内, 氨基酸浓度对萃取率的影响非常小, 几乎可以忽略. (5) 萃取达到平衡时, 分配系数的计算模型为 $\lg D ([H^+] + [H^+]^2/K_{a1}) = \lg K_{ex1} + q \lg [(HL)_2]$.

参 考 文 献

- 1 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, 17(3): 386 ~ 388
- 2 李 燕, 张关永. 用十二烷基苯磺酸钠萃取酪氨酸[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(5): 594 ~ 598
- 3 张关永, 金鑫荣, 刘 宏等. 溶剂萃取法提取氨基酸[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(4): 480 ~ 485
- 4 谭世语, 薛荣书, 周志明等. 溶剂萃取法提取亮氨酸和异亮氨酸[J]. 现代化工, 1998, 48(12): 23 ~ 26
- 5 Tulasi G L, Kumar S. Amino-acid extraction using D2EHPA: New description of equilibrium behavior [J]. AIChEJ, 1999, 45(12): 2 534 ~ 2 540
- 6 刘阳生, 戴猷元, 汪家鼎. 萃取法分离氨基酸研究进展[J]. 化工学报, 1999, 50(3): 289 ~ 295
- 7 刘阳生, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 *L*-亮氨酸[J]. 化工学报, 2001, 52(3): 216 ~ 221
- 8 Qing H S, Yan S, Liu L. Distribution behavior of amino acid by extraction with di(2-ethylhexyl) phosphoric[J]. Sepa. Sci. & Tech., 1997, 32(12): 2 051 ~ 2 067
- 9 Hano Y, Ohtake T, Matsumoto M, et al. Extraction equilibrium of amino acid with quaternary ammonium salt[J]. J. Chem. Eng. of Japan, 1991, 24(1): 20 ~ 24
- 10 蔡武城, 袁厚积. 生物物质常用化学分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 52 ~ 54
- 11 Fasman G D. Handbook of biochemistry and molecular biology: Physical and chemical data(C) [M]. 55th ed. Cleveland: CRC Press, 1976. 741 ~ 742

Equilibrium of Extraction in the Purification of *L*-Lysine by Method of Reactive Extraction

Zeng Ying Lin Jinqing Dong Junfang Wu Min

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Beginning with experimental determination of initial concentration of different lysines, the authors extract and separate distribution ratio of *L*-lysine by using di(2-ethylhexyl) phosphate under its different concentration; and propose the mechanism of extracting reaction of one-valence and two-valence cations of *L*-lysine with di(2-ethylhexyl) phosphate. On this basis, a model is set up for calculating distribution ratio as extraction reaches equilibrium constant; and the experimental data are processed in the light of calculating model; and moreover, the reaction constant of extraction is obtained. As indicated by the results, experimental results well coincide with the model set up by the authors. It means that there are not only one-valence cation but also two-valence cation of *L*-lysine participating in the extraction reaction.

Keywords reactive extraction, lysine, distribution ratio, reaction mechanism