

# 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸

翁连进 甘林火 韩媛媛 王士斌

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 测定羧酸型离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的动力学曲线和吸附等温线, 详细考察温度、pH 值、氯化铵和氯化钠浓度等因素对其吸附 *L*-精氨酸的影响. 结果表明, 离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸 20 min 后, 基本上达到平衡. *L*-精氨酸在纤维上的吸附, 可以用 Langmuir 方程来描述; 温度对吸附影响很小. 在实验 pH 范围内, 随着 pH 升高吸附量增大, 直到 pH 为 9 时达到最大; 而当 pH 高于 10 后吸附量迅速下降. 溶液中铵离子或钠离子浓度增大, *L*-精氨酸的吸附量迅速下降.

**关键词** 羧酸型, *L*-精氨酸, 离子交换纤维, 吸附量

**中图分类号** Q 517: TQ 028.1<sup>+</sup>5

**文献标识码** A

*L*-精氨酸是一种人体和动物体内的半必需氨基酸, 在医药工业上具有广泛的用途<sup>[1]</sup>. 国内外均有发酵法生产 *L*-精氨酸的报道<sup>[2]</sup>, 但发酵法生产周期长、设备投资巨大、生产条件要求苛刻、生产成本较高, 难以在我国迅速大规模发展. 国内现大量利用丰富的毛发资源来生产 *L*-胱氨酸, 其母液中 *L*-精氨酸的含量达到  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  以上, 是提取 *L*-精氨酸的一个良好来源. 从 *L*-胱氨酸母液中提取 *L*-精氨酸的主要方法<sup>[3]</sup>有苯甲醛沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法. 其中离子交换法所用的离子交换材料有两大类, 即离子交换树脂和离子交换纤维. 离子交换纤维是近些年来新兴的离子交换材料, 与离子交换树脂相比, 有更大的交换面积, 表面基团含量高, 交换厚度很少, 离子在其中的扩散近似为一维扩散<sup>[4,5]</sup>. 因此, 它具有比离子交换树脂更高的交换速度, 特别是在氨基酸分离方面. 由于氨基酸离子的粒子尺寸比普通无机物离子的尺寸大, 离子交换树脂吸附氨基酸时, 吸附和洗脱速率很低. 采用离子交换纤维有望解决这个问题, 即可缩短吸附和洗脱的时间. 离子交换树脂从胱氨酸母液中吸附提取 *L*-精氨酸的报道较多, 而用离子交换纤维吸附氨基酸的研究报道则很少<sup>[6]</sup>. 本文选用羧酸型离子交换纤维来吸附 *L*-精氨酸, 并详细考察它对 *L*-精氨酸的吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

羧酸型离子交换纤维(按文献<sup>[7]</sup>制备), *L*-精氨酸(生化试剂, 上海源聚生物科技有限公司), 其它试剂均为分析纯试剂.

### 1.2 分析方法

溶液中 *L*-精氨酸的浓度, 采用文献<sup>[8]</sup>中的化学法测定.

### 1.3 实验方法及计算

吸附实验采用静态法. 离子交换纤维单位质量的体积较大, 为使溶液能把离子交换纤维完全浸没, 实验中 *L*-精氨酸溶液体积与离子交换纤维的质量比为 5:1 (吸附动力学曲线除外). 吸附量  $q$  为

$$q = (C_0 - C_1) V / m.$$

收稿日期 2004-03-24

作者简介 翁连进(1969-), 男, 副教授, 博士, 主要从事生化药物分离提取的研究. E-mail: ljweng@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(30370415); 国务院侨务办公室科研基金资助项目(02QZR01); 福建自然科学基金资助项目(E0310020)

其中  $C_0$  和  $C_1$  分别为吸附前后的 L- 精氨酸浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  为 L- 精氨酸溶液体积 (L),  $m$  为离子交换纤维的质量 (kg). 在吸附动力学曲线的测定实验中, 为了使取样不会对实验产生明显的影响, L- 精氨酸溶液体积与离子交换纤维质量比选为 10:1. 在恒温水浴振荡器中振荡, 每隔 10 min 取一次溶液测定 L- 精氨酸的含量, 计算 L- 精氨酸在纤维上的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学曲线

羧酸型离子交换纤维吸附 L- 精氨酸的动力学曲线, 如图 1 所示. 图中,  $\text{pH}=10.5$ ,  $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0=24.228\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 从图 1 可见, 离子交换纤维吸附 L- 精氨酸在 20 min 就可以达到平衡, 与 732 离子交换树脂需 3~4 h 相比<sup>[9]</sup>, 平衡时间大大的缩短. 说明氨基酸在纤维上的吸附, 有着很高的吸附速度.

2.2 pH 值对吸附的影响

pH 值对羧酸型离子交换纤维吸附 L- 精氨酸的影响, 如图 2 所示. 图中,  $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0=24.228\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 从图 2 可见, 吸附量随着 pH 值的增大而增大, 直到 pH 值约为 9 时达到最大; 当 pH 值高于 10 后吸附

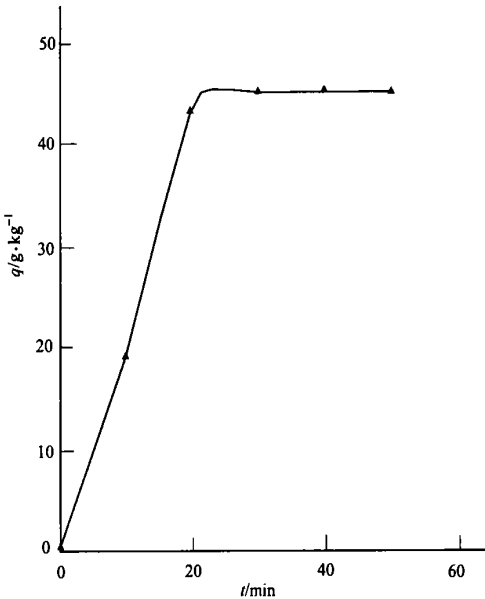


图 1 羧酸型离子交换纤维对 L- 精氨酸的吸附动力学曲线

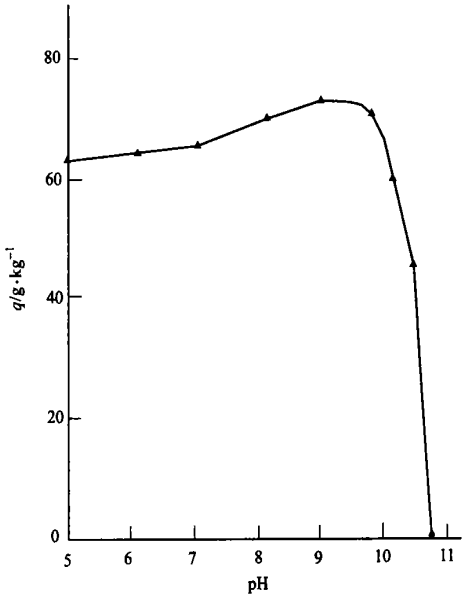
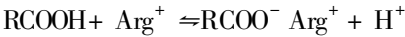
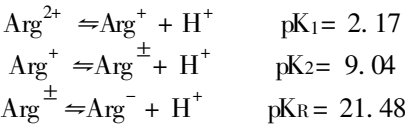


图 2 pH 值对羧酸型离子交换纤维吸附 L- 精氨酸的影响

量迅速下降. 羧酸型离子交换纤维吸附 L- 精氨酸的吸附量随 pH 值的这种变化, 决定于纤维本身的羧基的电离与 L- 精氨酸粒子在水溶液中的解离状态. 吸附反应式为



从上述的反应式可见, 羧基的电离度越高, 在相同的 L- 精氨酸阳离子浓度下, 吸附量越高. 但在羧酸型交换纤维中, 与羧基相连的是烃基 R, 由于烃基 R 中碳原子的电负性较小, 羧基电离是缓慢地随着 pH 值的升高而进行. 因此, 它的吸附量也是随着 pH 值的升高而逐渐增大的. L- 精氨酸在水溶液中是通常是以离子的状态存在, 在溶液中 L- 精氨酸有 4 种不同的带电状态粒子  $\text{Arg}^{2+}$ ,  $\text{Arg}^+$ ,  $\text{Arg}^{\pm}$  和  $\text{Arg}^-$ . 这 4 种粒子之间的电离平衡<sup>[10]</sup>为



根据上面 3 个式子, 可计算每 1 种粒子质量分数 ( $w$ ) 随溶液 pH 值变化, 如图 3 所示. 由图可见, 当 pH 值在 4~8 之间, 精氨酸在溶液中主要以  $\text{Arg}^+$  离子形式存在, 在这 pH 值区间内纤维的吸附量主要取决于羧基的电离度. pH 值在 8~10.76 之间, 精氨酸主要以  $\text{Arg}^+$  和  $\text{Arg}^{\pm}$  两种粒子形式共存, 其中  $\text{Arg}^+$  的量逐渐减少,  $\text{Arg}^{\pm}$  的量逐渐增大. 在这 pH 值区间内, 纤维的吸附量共同取决于纤维上羧基的电离度和  $\text{Arg}^+$

的浓度. 当 pH 值为 10.76 时, *L*-精氨酸全部以  $\text{Arg}^\pm$  离子存在, 纤维对 *L*-精氨酸的吸附量为 0. 当 pH 值高于 10.76 以后, *L*-精氨酸的离子状态开始由  $\text{Arg}^\pm$  转变为  $\text{Arg}^-$ , 与离子交换纤维的活性基团带同种电荷, 不被吸附. 通过实验及结果分析表明, 吸附 *L*-精氨酸的最适宜 pH 值为 8~9.

2.3 吸附等温线

当  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , pH 值为 9 时, 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的吸附等温线, 如图 4 所示. 从图可见, 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的饱和吸附量约为  $90\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 吸附容量不高, 主要与它本身是弱酸型有关. 吸附 pH 值低时, *L*-精氨酸阳离子的浓度高, 但纤维上的羧基电离度低; 而当 pH 值较高时, 虽然羧基的电离度高, 但 *L*-精氨酸阳离子浓度低. 这导致很难获得高的吸附量. 用 Langmuir 方程  $1/q = a + b/c_e$  来拟合该吸附等温线. 结果  $a = 0.0018$ ,  $b = 0.2692$ , 拟合的相关系数  $R^2 = 0.9938$ . 说明用 Langmuir 方程可以很好地描述该吸附过程.

2.4 氯化铵和氯化钠对吸附的影响

毛发经酸解后提取 *L*-胱氨酸, 通常用液氨、氨水或氢氧化钠中和至 pH 值为 4.8. 因此, 胱氨酸母液中含有大量的氯化铵或氯化钠. 氯化铵或氯化钠的存在, 对 *L*-精氨酸在羧酸型离子交换纤维吸附的影响, 如图 5 所示. 图中,  $\text{pH} = 9$ ,  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 24.228\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 从图 5 可见, 随着盐浓度的增大, 吸附量迅速下降. 如果溶液中氯化铵或氯化钠的浓度高于  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 则吸附量很小, 没有实用价值. 结果表明,

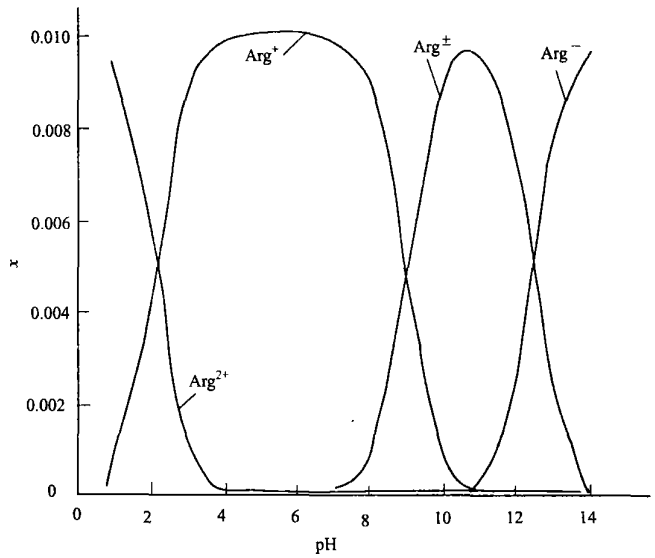


图 3 精氨酸各种离子质量分数随 pH 值变化曲线

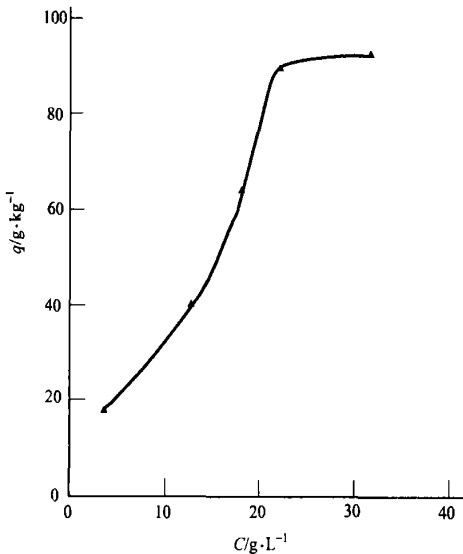


图 4 离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的吸附等温线

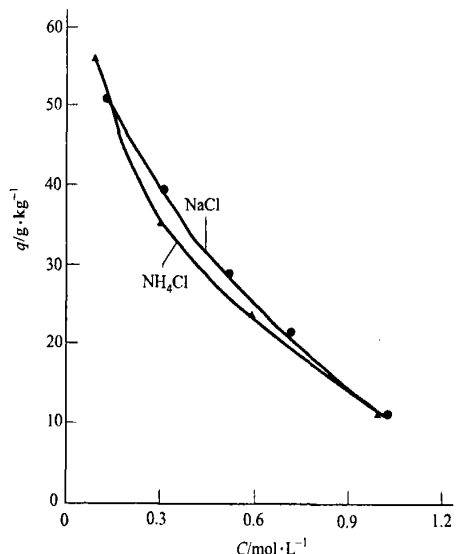


图 5 盐对离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的影响

要从胱氨酸的母液中吸附提取 *L*-精氨酸, 必须将母液绝大部分的氯化铵或氯化钠除去. 氯化铵或氯化钠对吸附量的影响是由于竞争吸附形成的. 铵离子或钠离子, 它们也可以被离子交换纤维所吸附. 而且, 由于铵离子和钠离子的粒子尺寸比 *L*-精氨酸阳离子的粒子尺寸小, 更易被吸附. 因此, 这些小的无机盐离子的存在, 会对氨基酸离子的吸附造成明显的影响.

2.5 温度对吸附的影响

温度对羧酸型离子交换纤维吸附 *L*-精氨酸的影响, 如图 6 所示. 图中,  $\text{pH} = 9$ ,  $C_0 = 24.228\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

从图 6 可以看出, 温度增高, 吸附量微微下降, 但变化很小, 吸附可以在室温下进行.

3 结束语

羧酸型离子交换树脂吸附 *L*- 精氨酸吸附速率高, 在 20 min 基本达到吸附平衡. 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*- 精氨酸, 与纤维上羧基的电离度和溶液中 *L*- 精氨酸阳离子的浓度有关. 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*- 精氨酸, 可以用 Langmuir 方程描述. 由于竞争吸附, 铵离子或钠离子的存在降低了 *L*- 精氨酸的吸附量, 羧酸型离子交换纤维吸附 *L*- 精氨酸随温度变化很小.

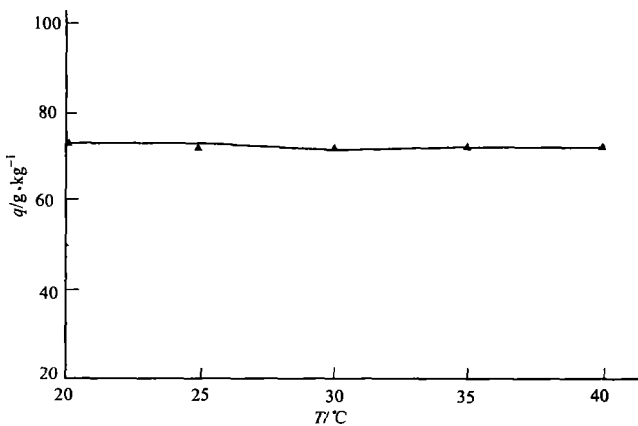


图 6 温度对离子交换纤维吸附 *L*- 精氨酸的影响

参 考 文 献

1 单永红, 刘炳成. 精氨酸——一种多功能的生化药物[J]. 中国生化药物杂志, 2001, 22( 5): 265~ 267  
2 王 霞, 陶文沂, 孙志浩等. *L*- 精氨酸发酵研究进展[ J] . 工业微生物, 2000, 30( 4): 50~ 54  
3 翁连进, 王士斌, 蔡 晓等. 混合氨基酸的分离技术[ J] . 化工进展, 2000, 19( 2): 51~ 52  
4 Soldatov V S, Shunkevich A A, Sergeev G I. Synthesis, structure and properties of new fibrous ion exchangers[J]. Reactive Polymers, 1988( 7): 159~ 165  
5 Lin W, Phsieh Y L. Kinetics of metal ion adsorption on ion exchange and chelation fibers[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 3 817~ 3 813  
6 符若文, 杜秀英, 林远声等. 强酸型离子交换纤维 PVF g SO<sub>3</sub>H 对碱性氨基酸的分离研究[ J] . 中山大学学报( 自然科学版), 2001, 40( 2): 45~ 49  
7 王金涛, 原思国, 赵 林等. 羧酸型阳离子交换纤维的制备与性能[ J] . 合成纤维工业, 2001, 24( 6): 13~ 17  
8 胡桂娟, 刘寄明, 刘嘉芬. 化学法测定精氨酸总量[ J] . 落叶果树, 1995, ( 1): 22~ 22  
9 甘林火, 翁连进, 王士斌. 国产 732 型阳离子交换树脂吸附 *L*- 精氨酸的特性[ J] . 离子交换与吸附, 2002, 18( 6): 559~ 563  
10 沈 同, 王镜岩. 生物化学[ M] . 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 92~ 92

Adsorption of *L*-Arginine on Carboxylic Ion Exchange Fiber

Weng Lianjin Gan Linhuo Han Yuanyuan Wang Shibin

( College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** In relation to the adsorption of *L*- arginine on carboxylic ion exchange fiber, the authors measure the kinetic curve and the adsorption isotherm; and detailly inspect the effects of such factors as temperature, pH value, concentration of NH<sub>4</sub>Cl and NaCl concentration on *L*- arginine adsorption. As shown by the results, *L* arginine adsorption by ion exchange fiber reaches equilibrium within 20 mins, and the adsorption can be described by Langmuir equation. Adsorption is very little affected by temperature; in experimental pH range, the adsorbance increases with the increase of pH value up to pH 9 but decreases sharply when pH value is higher than pH 10; the adsorbance also decreases sharply with the increase of NH<sub>4</sub> ion concentration or Na ion concentration in the solution.

**Keywords** Carboxylic type, *L* arginine, ion exchange fiber, adsorbance