

L-苯丙氨酸在密度差分相液膜中的传输

马名杰¹, 赵月春², 严 忠³

(1 山东佳益工程咨询有限公司, 山东 威海 264200; 2 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642;

3 东北师范大学 化学系, 吉林 长春 130024)

摘要: 采用密度差分相液膜技术, 以二(2-乙基己基)磷酸(P204)为载体, 研究了 *L*-苯丙氨酸(*L*-phe)在密度差分相液膜中的传输. 考察了表面活性剂质量分数、载体质量分数、初始料液酸度、油相与料液水相两相密度差、反萃液水相与油相两相密度差对 *L*-phe 迁移率的影响. 实验结果表明: 密度差分相液膜对 *L*-phe 有显著的迁移富集作用, 在最佳传质条件下, *L*-phe 从料液水相向油相的迁移率接近 100%, 从油相向反萃液水相的迁移率达 90.4%.

关键词: 密度差分相液膜; 传质; *L*-苯丙氨酸

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)01-0080-04

液膜分离技术是 1968 年黎念之(N. N. Li)博士^[1]首创的分离技术, 综合了溶剂萃取和膜分离两项技术的特点, 在形态上模拟了生物膜的结构, 在传质上模拟了生物膜的传输功能, 使其选择性和传输通量发生了突越性的变化, 具有传质效率高、选择性好等性能. 液膜分离技术按其操作方式, 分为乳化型液膜和支撑体型液膜. 乳化型液膜存在制乳和破乳这一对相互矛盾的操作, 工艺复杂, 同时存在液膜溶胀等问题^[2]; 而支撑体型液膜的稳定性问题难以解决^[3,4]. 因此研究新型液膜分离技术对液膜分离的推广应用具有极其重要的意义. 本文利用密度差分相液膜技术, 以二(2-乙基己基)磷酸(P204)为载体, 研究了 *L*-苯丙氨酸(*L*-phe)在密度差分相液膜中的传输过程, 并探讨了影响其传输的各种因素和机理.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

二(2-乙基己基)磷酸(P204)和表面活性剂 N205 由中国科学院长春应用化学研究所提供; NaOH、H₂SO₄、CCl₄ 均为 CR 级; *L*-苯丙氨酸(*L*-phe)为 BR 级(哈尔滨药物研究所提供); 煤油为市售商品; 实验用水为去离子水.

自制密度差分相液膜装置; 752C 型紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂); PHS-3c 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂); 康氏电动振荡机(北京通县城关医疗仪器厂).

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示. 料液水相为 40 mL 一定

浓度的 *L*-phe 水溶液, 用 H₂SO₄ 调节 *L*-phe 水溶液的酸度(pH < 3). H₂SO₄ 溶液为反萃水相. 量取一定量的 P204、N205、煤油和 CCl₄ 配制成一定载体质量分数、表面活性剂质量分数的油相, 且油相的密度介于料液水相和反萃水相之间, 即 $\rho(\text{反萃水相}) > \rho(\text{油相}) > \rho(\text{料液水相})$. 用电子微量泵和蠕动泵将料液和反萃液分别从喷射提取柱的上部和下部喷入提取柱内进行对喷, 使萃取和反萃同时进行, 萃余液和反萃液则靠密度差分别从喷射提取柱的下部和上部分离出来. 对分离出来的萃余液和反萃液中 *L*-phe 的浓度分别进行测定. 用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节萃余液的酸度(pH 值), 将此萃余液作为料液水相, 反萃液仍作为反萃水相重复操作 4 次, 每次都测定萃余液和反萃液中 *L*-phe 的浓度.

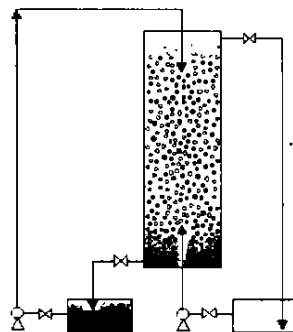


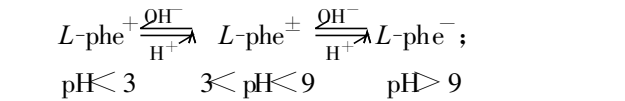
图 1 密度差分相液膜装置

Fig. 1 Schematic diagram of extraction and stripping process utilizing liquid membrane with phases of different density

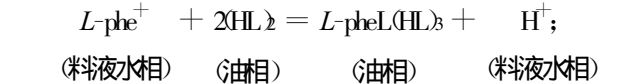
L-phe 的浓度的测定采用紫外分光光度法, $\lambda = 261 \text{ nm}$, $L = 1 \text{ cm}$.

2 *L*-苯丙氨酸的传质机理

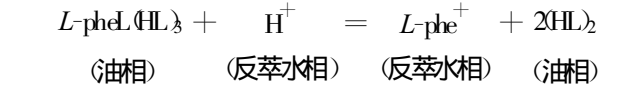
(1) *L*-phe 是两性物质, 分子内同时具有氨基和羧基, 在水溶液中氨基和羧基在不同 pH 值下离解:



(2) 分散在油相中的料液液滴里的 *L*-phe⁺ 扩散到液滴膜的表面, *L*-phe⁺ 被载体 P204 萃入到油相, 载体 P204 是一种弱酸, 在油相中主要以二聚体 (HL)₂ 的形式存在:



(3) 载有 *L*-phe⁺ 的载体 P204 与分散在油相中的反萃液滴膜相接触, 将 *L*-phe⁺ 释放到反萃液滴里, 同时, 载体 P204 获得再生:



上述传质过程循环往复, 使得 *L*-phe⁺ 不断地从料液水相向反萃水相传输而浓集于反萃水相. 迁移过程如图 2 所示.

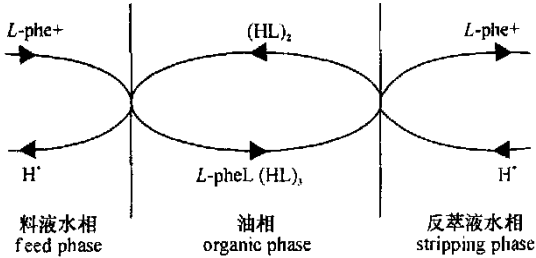


图 2 *L*-苯丙氨酸(*L*-phe)迁移过程示意图
Fig. 2 *L*-phe mechanism of extraction and stripping

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂质量分数对迁移的影响

不同质量分数的表面活性剂(N205)对 *L*-phe 迁移的影响如表 1 所示. 从表 1 可见, 随着油相中 N205 质量分数的增加, *L*-phe 从料液水相向油相的迁移速度(正向)以及从油相向反萃液水相(反向)的迁移速度都减小, 表明随着 N205 质量分数的增加, 膜稳定性越好, 但同时传质阻力增大, 因此, N205 的质量分数控制在 0.10% 左右为宜.

表 1 表面活性剂 N205 的质量分数对迁移率的影响

Tab. 1 The effect of N205 concentration in organic phase on the transport rate

$w(\text{N205})^{1)}/\%$	正向迁移率 extraction transport rate/ %					反向迁移率 stripping transport rate/ %				
	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
0	58.9	72.0	81.2	87.1	99.8	37.9	52.4	63.8	74.3	82.2
0.025	55.7	68.4	73.2	78.9	91.0	35.2	52.0	61.5	72.2	80.0
0.050	52.6	65.8	69.7	77.1	87.0	31.0	47.6	56.4	70.0	76.0
0.100	50.0	63.7	67.3	74.2	85.5	27.1	43.9	52.0	63.2	71.0
0.150	46.0	61.4	66.5	72.1	83.2	24.5	37.4	51.0	61.5	70.0

1) 其他条件: 料液为 $9.250 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *L*-phe, pH=3.0 $\rho=1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 油相为 $w=20\%$ 的 P204、N205、CCl₄ 和煤油, $\rho=1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 反萃液为浓硫酸, $\rho=1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

3.2 油相中载体质量分数对迁移的影响

油相中的载体为 P204, 从表 2 可见, 随着载体 P204 质量分数的增加, *L*-phe 从料液水相向油相的迁移速度(正向)以及从油相向反萃液水相(反向)的迁

移速度都增加, 当载体 P204 的质量分数增加到 20% 时, 正向和反向迁移速度都达到最高值; 载体 P204 质量分数再增加, 正向和反向迁移速度不再增加. 因此, 油相中 P204 质量分数最佳值为 20%.

表 2 油相中载体 P204 的质量分数对迁移率的影响

Tab. 2 The effect of concentration of P204 in organic phase on the transport rate

$w(\text{P204})^{1)}/\%$	正向迁移率 extraction transport rate/ %					反向迁移率 stripping transport rate/ %				
	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
6	19.5	50.0	55.6	63.1	79.9	26.4	32.7	42.0	51.0	70.8
10	51.3	66.3	73.00	78.9	95.9	32.8	44.8	54.1	63.2	78.9
20	57.6	73.5	81.38	86.7	99.8	38.3	53.6	58.0	67.6	82.2
25	72.8	81.4	84.20	91.2	100.0	46.7	57.5	69.4	76.4	86.3

1) 其他条件: 料液为 $9.250 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *L*-phe, pH=3.0 $\rho=1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 油相为 P204、 $w=0.1\%$ 的 N205、CCl₄ 和煤油, $\rho=1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 反萃液为浓硫酸, $\rho=1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

3.3 初始料液酸度对迁移的影响

从表3可见, *L*-phe 从料液水相向油相的迁移速度(正向)以及从油相向反萃液水相(反向)的迁移速度随着初始料液酸度的增加而增加, 但当 pH 由 3.5 增至 4.0 时, 正向和反向迁移速度基本不变, 这是由

于 *L*-phe 趋向于以 *L*-phe⁺ 为主要存在形式, 影响了载体 P204 与 *L*-phe⁺ 的络合, 使得迁移速度基本不变. 考虑到 *L*-phe⁺ 所要求维持的 pH 值 (pH<3), 因此, 初始料液酸度控制在 pH=3 为宜.

表3 初始料液酸度对迁移率的影响

Tab. 3 The effect of feed phase pH on the transport rate

pH ¹⁾	正向迁移率 extraction transport rate/ %					反向迁移率 stripping transport rate/ %				
	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
2.0	43.7	53.0	64.5	70.2	81.2	39.4	44.6	50.6	69.8	72.5
3.0	50.0	62.0	70.2	81.3	92.3	42.7	51.2	64.5	72.4	82.2
3.5	63.8	76.4	82.8	91.5	99.8	53.1	58.9	78.4	83.5	89.9
4.0	64.2	78.5	83.2	92.1	99.8	53.7	62.0	78.9	84.3	90.4

1) 其他条件: 料液为 $9.250\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 *L*-phe, $\rho=1.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 油相为 $w=20\%$ 的 P204、 $w=0.1\%$ 的 N205、 CCl_4 和煤油, $\rho=1.10\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 反萃液为浓硫酸, $\rho=1.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

3.4 密度差对迁移的影响

从表4和表5可见, 随着油相与料液水相密度差和反萃液水相与油相密度差的增大, *L*-phe 从料液水相向油相的迁移速度(正向)以及从油相向反萃液水相(反向)的迁移速度减小, 这是因为随着密度差的增大, 料液液滴和反萃液液滴的行走速度加快, 使

传质时间减少. 但如果密度差过小, 料液液滴和反萃液液滴的行走速度很慢, 使得操作时间加长, 同时也容易引起膜破损. 实验得知, 油相与料液水相密度差控制在 $0.1\text{ g}/\text{cm}^3$ 左右为宜, 反萃液水相与油相密度差控制在 $0.05\text{ g}/\text{cm}^3$ 左右为宜.

表4 油相与料液密度差对正向迁移率的影响

Tab. 4 Effect of organic phase and feed phase density differences on the extraction transport rate

ρ (油相 organic phase) —	正向迁移率 extraction transport rate/ %				
ρ (料液 feed phase) ¹⁾ / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
0.025	50.0	64.2	81.4	86.9	99.8
0.100	49.7	63.7	81.0	87.7	99.8
0.120	37.4	57.6	73.8	81.2	95.7
0.200	32.1	53.0	65.4	74.2	88.7

1) 其他条件: 料液为 $9.250\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 *L*-phe, pH=3.0; 油相为 $w=20\%$ 的 P204、 $w=0.1\%$ 的 N205、 CCl_4 和煤油; 反萃液为浓硫酸, $\rho=1.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

表5 反萃液与油相密度差对反向迁移率的影响

Tab. 5 Effect of stripping phase and organic phase density differences on the stripping transport rate

ρ (反萃液 stripping phase) —	反向迁移率 stripping transport rate/ %				
ρ (油相 organic phase) ¹⁾ / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
0.025	64.0	73.2	76.8	80.4	85.0
0.050	61.1	68.9	74.5	75.8	82.2
0.080	54.8	57.4	65.8	68.5	79.9
0.120	49.2	51.3	57.0	64.3	74.5

1) 其他条件: 料液为 $9.250\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 *L*-phe, pH=3.0; $\rho=1.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 油相为 $w=20\%$ 的 P204、 $w=0.1\%$ 的 N205、 CCl_4 和煤油; 反萃液为浓硫酸

4 结论

L-苯丙氨酸在密度差分相液膜中的迁移实验表明: 密度差分相液膜对 *L*-phe 有显著的迁移富集作用, 在最佳迁移条件下, *L*-phe⁺ 的最大迁移速率接近

100%. 表面活性剂质量分数、载体质量分数、初始料液酸度、油相与料液水相密度差和反萃液水相与油相的密度差均对 *L*-phe⁺ 的传输有影响. *L*-phe 的最佳传质条件: 表面活性剂的质量分数为 0.10% 左右, 油相中载体 P204 质量分数为 20%, 初始料液酸度

pH=3, 油相与料液水相密度差为 0.1 g/cm³ 左右, 反萃液水相与油相密度差为 0.05 g/cm³ 左右.

参考文献:

[1] LI N N, SOMERSET N J. Separation hydrocarbons with liquid membran[J] . U S Patent, 3419794, 1968.

[2] KEMPERMAN A J B, BARGEMAN D, BOOMGAARD T V, D. Stability of supported liquid membranes : state of the art [J] . Sep Sci Technol, 1996, 31(20): 2 377— 2 762.

[3] NEPLENBROEK A M, BARGEMAN D, SMOLDERS C A. Supported liquid membranes: instability effects. [J] . J Membrane Sci, 1992, 67: 121— 132.

[4] 王俊九, 褚立强, 范广宇, 等. 支撑液膜分离技术[J] . 水处理技术, 2001, 27(4): 187— 191.

Transport of *L*-Phenylalanine in Membrane with Phases of Different Density

MA Ming-jie¹, ZHAO Yue-chun², YAN Zhong³
(1 Jiayi Engineering Consulting Ltd., Weihai 264200, China;
2 College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;
3 Chemistry Dept., Northeast Normal Univ., Changchun 130024, China)

Abstract: The transport of *L*-phenylalanine through the membrane with phases of different density was studied. The D2EHPA was employed to facilitate the extraction of *L*-phenylalanine. The effects of surfactant concentration and carrier concentration in the organic phase, pH values in the feed phase, the density differences between feed phase and organic phase and the density differences between stripping phase and organic phase were investigated. The experimental results showed: that *L*-phenylalanine was concentrated by the membrane with phases of different densities; under the optimal experimental conditions, the transport rate of *L*-phenylalanine from feed phase to organic phase reached 100 % , and the transport rate of *L*-phenylalanine from organic phase to stripping phase reached 90.4 % .

Key words: membrane with phases of different densities; transport; *L*-phenylalanine

【责任编辑 李晓卉】