

4种氨基酸燃烧热的精密测定

杨旭武, 陈三平, 高胜利

(西北大学 化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要:用精密转动弹热量计测定了 *L*-色氨酸、*L*-白氨酸、*L*-异白氨酸和 *L*-丙氨酸的燃烧能, 计算出它们的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^0$ 分别依次为 $(-5\ 575.83 \pm 3.99)$, $(-3\ 558.81 \pm 4.81)$, $(-3\ 569.32 \pm 8.33)$, $(-1\ 595.36 \pm 1.42)$ kJ/mol 和标准生成焓 $\Delta_f H_m^0$ 分别依次为 (-467.76 ± 4.25) , (-660.14 ± 4.88) , (-649.64 ± 8.37) , (-585.58 ± 1.48) kJ/mol。认为此结果比文献值更可靠。

关键词:氨基酸; 转动弹热量计; 燃烧能; 标准生成焓

中图分类号: O642 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2003)02-0179-04

氨基酸是构成蛋白质的基本单元, 研究它们对生命科学很有意义。本文所测氨基酸热化学数据虽在以前文献中已有报道, 但都是用静止弹测得的, 而且不同文献中报道的数据不同。这是因为, 通常用静止弹热量计可准确地测定由碳、氢、氧等元素组成的简单有机化合物的燃烧热, 但测定含卤素、硫、磷、硼及金属等复杂有机化合物的燃烧热会遇到困难。因为静止弹热量计中燃烧终态产物不稳定, 而且由于产物在弹内浓度分布不均匀, 难以达到化学和热化学平衡, 因此燃烧产物的最终热力学状态也是不确定的。然而, 转动弹热量计借助弹体在水平及垂直方向的同步转动, 弹液可充分洗涤弹的内壁及附件, 使弹内气、液相迅速达到平衡, 从而获得稳定的终态, 使测量的准确度显著提高。本文继测得了13种氨基酸的标准生成焓之后, 又用精密转动弹热量计测得了 *L*-色氨酸、*L*-白氨酸、*L*-异白氨酸和 *L*-丙氨酸的燃烧能, 并计算了它们的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^0$ 和标准生成焓 $\Delta_f H_m^0$ 。这不仅提供了4种氨基酸热化学的标准焓数据, 而且为各种文献报道提供了统一的参考数据。

1 实验部分

1.1 仪器

RBC-2型转动弹热量计为水帽式环境等温热

量计, 由氧弹、恒温水槽、量热筒和测温仪等部件组成。

1) 氧弹。它可沿着与弹体平行及垂直的两主轴同步转动, 弹的容积为0.230 L。为了防止烧蚀及弹液对氧弹的侵蚀, 氧弹的内壁镶有白金衬里, 电极与电源通过弹簧及导线连接, 试验前接通, 点火后随着弹体的转动, 电源与电极自动脱离。

2) 量热筒和测温仪。量热筒容积约4.5 L, 静音搅拌; 用集成块电路电子测温仪, 测温精度为万分之一。

3) 恒温水槽。容积约50 L, 内有静音搅拌器和测控温仪, 维持水温约 $(26.000 \pm 0.001)^\circ\text{C}$ 。

1.2 样品

L-色氨酸、*L*-白氨酸、*L*-异白氨酸和 *L*-丙氨酸, 由上海氨基酸厂提供, 并经二次重结晶。

1.3 试验步骤^[1,2]

1.3.1 量热计能当量的标定 用热值基准苯甲酸 [燃烧热为 $(-26\ 434.0 \pm 5.8)$ J/g] 标定热量计的能当量为 $(17\ 588.67 \pm 20.44)$ J/K。其步骤如下:

1) 调节并控制量热筒内蒸馏水温度约 $(25.000 \pm 0.0001)^\circ\text{C}$, 低于外套温度, 使其温度差约等于量热计总温升的1/2。

2) 准确称量量热筒中蒸馏水的量。

3) 准确称量压成片的苯甲酸的质量, 然后连同坩埚一起装到氧弹内支架上, 系好量过长度的燃烧

收稿日期: 2002-10-26

基金项目: 陕西省教育厅专项基金资助项目(98JK130)

作者简介: 杨旭武(1957-), 男, 陕西乾县人, 西北大学副研究员, 从事热化学和生物化学研究。

丝。弹内注入蒸馏水 10 cm³(即初态弹液),密封后向弹内充入 2.5 MPa 的氧气,将氧弹装入量热筒,加入已准确称量的蒸馏水,连好牵引绳和电极,开动静音搅拌器,平衡温度约 30 min。

4) 实验初期为 10 个读数,每隔 30 s 读一次,并于第 11 个读数末点火,点火后为实验主期,每隔 1 min 读一次,并在点火 3.5 min 后使转动弹转动 1.5 min,至温度变率恒定后每隔 30 s 读一次温度,再记录 10 个读数作为实验末期。

5) 用蒸馏水冲洗氧弹的内壁及附件,把弹液完全转移到 250 cm³ 的锥形瓶中,用标准 NaOH 溶液滴定到酚酞终点,以便校正硝酸的溶解热和生成热。量取剩余的燃烧丝,根据其用量求出燃烧丝的热值。

1.3.2 4 种氨基酸燃烧能的测定步骤 把样品改为氨基酸,其余步骤和热量计的能当量标定步骤相同。

1.4 热量计能当量的计算

热量计能当量由式(1)计算

$$W = \frac{Qm + Gb + 5.97c}{\Delta T} \quad (1)$$

式中:W 为热量计能当量(J/K);Q 为苯甲酸燃烧热(J/g);m 为苯甲酸质量(g);G 为 Ni-Cr 丝的燃烧热(0.9 J/cm);b 为消耗的燃烧丝长度(cm);5.97 为

相当于 1 cm³ 0.100 0 mol/dm³ NaOH 溶液的硝酸的生成热和溶解热(J/cm³);c 为终态弹液消耗 NaOH 溶液的体积(cm³);ΔT 为校正后的温度升高值(K)。

1.5 热交换校正值的计算

热交换校正值用乌沙夫公式^[3]计算

$$\Delta(\Delta T) = nV_0 - \frac{V_n - V_0}{\bar{T}_n - \bar{T}_0} \left(\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n\bar{T}_0 \right) \quad (2)$$

式中:Δ(ΔT) 为热交换校正值;n 为主期读数数目;V₀ 和 V_n 分别为初期和末期温度变率(温度降低时为正值); \bar{T}_0 和 \bar{T}_n 分别为初期和末期的平均温度;T₀ 为初期末一个读数;T_n 为末期第一个读数; $\sum_{i=1}^{n-1} T_i$ 为主期读数除去末一个读数外所有温度读数之和。

2 实验结果及计算

2.1 热量计能当量标定结果

RBC-2 型热量计能当量用纯度为 99.999% 的苯甲酸标定,其在 25℃ 下的燃烧能为 (-26 434 ± 5.8) J/g,热量计能当量标定结果见表 1。

表 1 热量计能当量标定结果

Tab. 1 Results for calibration of energy equivalent of the calorimeter

样号	m/g	ΔT/K	q _n /J	q _c /J	W/J · K ⁻¹
1	0.887 41	1.341 1	18.98	10.35	17 512.93
2	0.815 12	1.226 0	19.54	13.50	17 602.18
3	0.784 88	1.179 5	16.52	9.18	17 611.88
4	0.766 60	1.153 8	11.66	12.60	17 584.13
5	0.865 73	1.296 8	17.21	12.60	17 661.57
6	0.755 80	1.139 1	14.18	9.72	17 560.42

W 平均值为 (17 588.67 ± 20.44) J/K

2.2 氨基酸燃烧能的测定

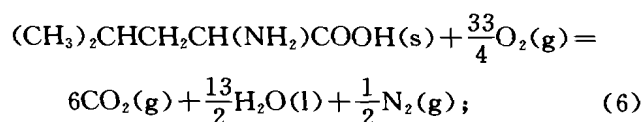
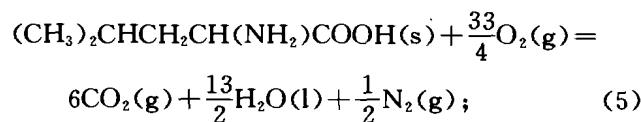
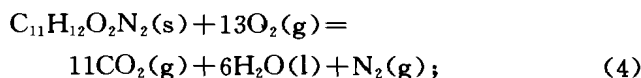
测定方法与苯甲酸标定方法相同。燃烧能计算

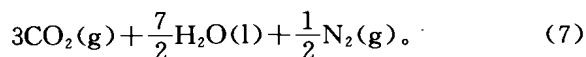
$$\Delta_c U = \frac{W\Delta T - Gb - 5.97c}{m} \quad (3)$$

式中:Δ_cU 为试样的恒容燃烧能(J/g);m 为待测试样的质量(g);其余符号同式(1)。4 种氨基酸燃烧能的测定结果列于表 2。

2.3 4 种氨基酸标准燃烧焓的换算

氨基酸的标准燃烧焓 Δ_cH_m⁰ 是指在 298.15 K 和 101.325 kPa 下,下列理想燃烧反应的焓变





$\Delta_c H_m^\ominus$ 可由式(8)求得, 计算结果列于表 3。

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U + \Delta nRT, \quad (8)$$

式中: Δn 为生成物和反应物气体物质的量之差, $R=8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $T=298.15 \text{ K}$ 。

表 2 4 种氨基酸恒容燃烧能的测定结果

Tab. 2 Results for determination of combustion energies of 4 amino acids

样品	样号	m/g	$\Delta T/\text{K}$	q_n/J	q_c/J	$-\Delta_c U/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
L-色氨酸	1	0.657 86	1.020 5	26.86	5.94	27 233.26
	2	0.812 61	1.263 6	28.69	10.62	27 302.03
	3	0.678 10	1.054 3	36.25	12.60	27 274.29
	4	0.690 62	1.073 9	39.85	11.70	27 276.24
	5	0.924 89	1.441 9	42.88	9.45	27 363.30
	平均					27 289.82±19.55
L-白氨酸	1	0.706 92	1.086 9	36.25	10.35	26 975.83
	2	0.862 62	1.334 6	42.31	10.71	27 151.09
	3	0.682 65	1.057 6	31.21	10.89	27 147.21
	4	0.691 48	1.071 2	34.05	9.99	27 183.24
	5	0.709 00	1.092 4	38.46	12.60	27 028.26
	平均					27 097.13±36.68
L-异白氨酸	1	0.862 44	1.340 8	39.60	13.50	27 283.17
	2	0.592 00	0.912 2	25.22	9.36	27 036.71
	3	0.603 65	0.940 7	30.58	12.60	27 337.95
	4	0.618 83	0.953 5	33.98	10.35	27 051.41
	平均					27 177.31±63.52
L-丙氨酸	1	0.864 79	0.886 5	36.95	10.35	17 914.29
	2	0.891 83	0.907 3	38.97	10.53	17 838.16
	3	0.795 79	0.812 1	39.72	10.71	17 884.98
	4	0.603 62	0.618 1	38.78	33.73	17 927.57
	5	0.522 12	0.534 8	10.89	9.45	17 932.80
	平均					17 899.56±15.93

2.4 氨基酸标准生成焓的计算

根据热化学方程式, 用 Hess 定律计算氨基酸的标准生成焓。L-色氨酸的标准生成焓为

$$\Delta_f H_m^\ominus = 11\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H_m^\ominus \quad (9)$$

对于 L-白氨酸、L-异白氨酸和 L-丙氨酸的标准生成焓分别依次由式 10~12 计算

$$\Delta_f H_m^\ominus = 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) + \frac{13}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H_m^\ominus, \quad (10)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) + \frac{13}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H_m^\ominus, \quad (11)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) + \frac{7}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H_m^\ominus, \quad (12)$$

式中:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) = (-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = (-285.83 \pm 0.042) \text{ kJ/mol}.$$

标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的计算结果列于表 3。

表 3 4 种氨基酸的燃烧能、标准燃烧焓和标准生成焓

Tab. 3 $\Delta_c H_m^\ominus$ and $\Delta_f H_m^\ominus$ for 4 amino acids

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

氨基酸	实验次数	$-\Delta_c H_m^\ominus$	$-\Delta_f H_m^\ominus$
L-色氨酸	5	5 575.83±3.99	467.76±4.25
L-白氨酸	5	3 558.81±4.81	660.14±4.88
L-异白氨酸	4	3 569.32±8.33	649.64±8.37
L-丙氨酸	5	1 595.36±1.42	585.58±1.48

3 讨 论

表 4 为文献[5]报道的 *L*-色氨酸、*L*-白氨酸、*L*-异白氨酸和 *L*-丙氨酸 4 种氨基酸的标准生成焓以及本文的结果。其中文献[5]作者认为 *L*-丙氨酸的生成焓不可靠。从表 4 可见,和文献数据相比,除 *L*-

丙氨酸外本文的数据稍微偏高,不过这是正常结果。因为文献的数据是用静止弹测得的,所测数据可能由于燃烧不完全或终态不稳定而偏低,而本文数据是用精密转动弹热量计测得的,转动弹使氨基酸燃烧的更加完全,使终态能迅速达到化学和热化学平衡且稳定,因此所得数据会更加可靠。

表 4 4 种氨基酸标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的测定结果与文献值的比较

Tab. 4 Compare the results determined with the reference values for 4 amino acids $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

	<i>L</i> -色氨酸	<i>L</i> -白氨酸	<i>L</i> -异白氨酸	<i>L</i> -丙氨酸
文献[5]	-415.47 ± 1.26	-646.79 ± 0.46	-638.06 ± 0.86	-604.17 ± 2.09
本文	-467.76 ± 4.25	-660.14 ± 4.88	-649.64 ± 8.37	-585.58 ± 1.48

参考文献:

- [1] 杨新法,杨旭武,张正工,等.转动弹热量计的建立及其应用[J].高等学校化学学报,1986,7(4):363-365.
- [2] YANG Xu-wu,LIU Jian-rui,GAO Sheng-li,*et al.* Determination of combustion energies of thirteen amino acids[J]. *Thermochimica Acta*,1999,329:109-115.
- [3] POPOV M M. Thermometry and calorimetry [M]. Moscow: Moscow University Publishing House,1954. 337.
- [4] COX J D,WAGMAN D D,MEDVEDEV V A. COD TA Key Values for Thermodynamics [M]. New York: Hemisphere,1989.
- [5] 朱元海,李永军,李春杰,等.20 种常见氨基酸标准生成焓数据可靠性分析[J].大庆石油学院学报,1995,19(2):55-57.

(编辑 张银玲)

Accurate determination of combustion energies of 4 amino acids

YANG Xu-wu, CHEN San-ping, GAO Sheng-li

(Department of Chemistry/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Combustion energies have been determined for 4 amino acids (*L*-alanine, *L*-leucine, *L*-isoleucine, *L*-tryptophane) by using a rotating-bomb calorimeter. The corresponding standard enthalpies of combustion, $\Delta_c H_m^\ominus$, (-5575.83 ± 3.99), (-3558.81 ± 4.81), (-3569.32 ± 8.33), (-1595.36 ± 1.42) kJ/mol , respectively, and the standard enthalpies of formation, $\Delta_f H_m^\ominus$, (-467.76 ± 4.25), (-660.14 ± 4.88), (-649.64 ± 8.37), (-585.58 ± 1.48) kJ/mol , respectively, have been calculated. The results are more reliable than those of referenced.

Key words: amino acids; rotating-bomb calorimeter; combustion energy; standard enthalpy of formation