

pH 值对碱性离子交换树脂吸附富马酸的影响

陈瑶 付永前 李霜 黄和* (南京工业大学制药与生命科学学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要 [目的] 研究pH值对碱性树脂吸附富马酸的影响。[方法] 以4 ng/ml 富马酸标准溶液和4款碱性树脂(D201、717、D301、D318)为材料, 考察不同pH值(2.2、2.7、3.2、3.7、4.2、4.7、5.2、5.7)条件下, 碱性树脂对富马酸的吸附量及溶液pH值(C_{pH})的变化。[结果] 弱碱性离子交换树脂对富马酸的吸附量和 C_{pH} 均呈S形曲线变化; 强碱性离子交换树脂的 C_{pH} 在2.2~3.7 pH值之间呈线性变化, 对富马酸的吸附量呈先上升后降低趋势, pH值为3.7左右时对富马酸的吸附量最大, 随后逐渐下降。[结论] 溶液pH值的变化影响富马酸的离子化程度, 进而影响碱性树脂对富马酸的吸附量。

关键词 富马酸; 离子交换树脂; pH值; 吸附

中图分类号 Q819 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)15-06820-02

Effects of pH Value on Adsorption of Basic Ion Exchange Resin on Fumaric Acid

CHEN Yao et al (Pharmaceutical and Life Science College of Nanjing University of Technology, State Key Laboratory of Material-oriented Chemical Engineering, Nanjing, Jiangsu 210009)

Abstract [Objective] The aim was to study the effects of pH value on adsorption of basic resin on fumaric acid. [Method] With 4 ng/ml standard solution of fumaric acid and 4 kinds of basic resin as the materials, the adsorption quantity of basic resin on fumaric acid and the change of pH value of the solution under different pH value of 2.2, 2.7, 3.2, 3.7, 4.2, 4.7, 5.2, 5.7 were studied. [Result] The adsorption quantity of weak-basic anionic exchange resin on fumaric acid and the C_{pH} all showed S curve change. The C_{pH} of strongly basic ion exchange resin showed linear variation when pH value of solution was 2.2~3.7, and its adsorption quantity on fumaric acid showed a trend of first increase and then decrease, and the adsorption quantity on fumaric acid was the most when pH value was about 3.7, and then the adsorption quantity on fumaric acid decreased gradually. [Conclusion] The change of pH value of solution had effect on degree of ionization of fumaric acid, and then affected the adsorption quantity of basic resin on fumaric acid.

Key words Fumaric acid; Ion exchange resin; pH value; Adsorption

富马酸(fumaric acid), 又名反丁烯二酸、延胡索酸, 是一种重要的大宗化学品, 可广泛应用于食品、化工、医药、涂料、树脂等领域^[1]。目前有文献报道可通过葡萄糖、木薯淀粉水解液、马铃薯淀粉等发酵生产富马酸^[2-3], 然而, 利用传统钙盐沉淀法分离提取富马酸时, 回收率较低, 同时也增加了富马酸的分离工序和分离成本。近年来, 人们在乳酸、柠檬酸、丁二酸等有机酸的分离工艺上进行了大量的研究, 如运用有机溶剂萃取、电渗析、膜分离、吸附、离子交换等分离方法进行产物分离^[4-6], 其中离子交换树脂由于简单的操作流程和较低的操作成本而越来越多地被应用于有机酸的分离提取^[7]。然而, 许多报道仅对离子交换树脂的分离提取工艺进行优化研究, 而有关离子交换树脂对有机酸尤其是富马酸的吸附机理研究较少。为此, 笔者考察不同pH值下碱性树脂对富马酸的吸附量及溶液pH值的变化特征, 为探讨碱性树脂吸附富马酸的机制, 和进一步研究碱性树脂分离富马酸发酵体系中pH值的优化调控及树脂的理性筛选提供理论基础。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料 强碱或弱碱性树脂D201、717和D301购于上海华震科技有限公司, D318购于南京麦科菲公司; 富马酸(化学纯)购于国药集团化学试剂有限公司。THZ-G1台式冷冻恒温振荡器(太仓市实验设备厂); PHS-3C型精密pH计(上海雷磁仪器厂); 电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 树脂处理。 见参考文献[8]。

1.2.2 4款树脂在不同pH值下吸附量的变化。 准确称取1.0 g经预处理的4款碱性离子树脂放入250 ml三角瓶中, 加入100 ml 4 ng/ml的富马酸标准溶液, 用1 mol/L NaOH溶液分别调节pH值至2.2、2.7、3.2、3.7、4.2、4.7、5.2、5.7, 将三角瓶置于150 r/min、35℃的摇床中振荡24 h使溶液充分反应, 用pH计测定溶液pH值的变化, HPLC测定溶液中富马酸的浓度, 按下式计算平衡吸附量:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (1)$$

其中, Q_e 为平衡吸附量(ng/g); C_0 为吸附体系中所加富马酸溶液的初始质量浓度(ng/ml); C_e 为吸附体系中吸附平衡后上清液中富马酸质量浓度(ng/ml); V 为吸附体系中所加富马酸溶液的体积(ml); W 为吸附体系中所加吸附剂的质量(g)。

1.2.3 富马酸含量测定。 见参考文献[9]。

2 结果与分析

2.1 吸附曲线变化 4款离子交换树脂在不同pH值下对富马酸的吸附量及溶液pH值的变化如图1所示。

由图1可知, 弱碱性离子交换树脂的 C_{pH} 和树脂对富马酸的吸附曲线均呈现S形变化, 强碱性离子交换树脂的 C_{pH} 在2.2~3.7 pH值时基本呈线性变化, 当pH值>3.7时, C_{pH} 开始高于原始pH值, 而强碱性树脂对富马酸的吸附量呈先上升后降低趋势, 其对富马酸的吸附量在pH值为3.7左右时达到最大, 随后吸附量逐渐下降。

2.2 碱性树脂吸附富马酸机理的探讨 M.J. Dethe等^[10]探讨了碱性树脂的功能基团与树脂吸附乳酸的作用机制, 该研究分析认为, 碱性树脂对富马酸的吸附现象不同是由于树脂的不同功能基团造成的。弱碱性离子交换树脂的主要交换基团为叔胺基, 叔胺基团的N原子上存在单一电子对, 该电子对可吸引1个质子, 与提供质子的H共用1个电子对, 在此反应过程中, -COOH易失去1个H, 而N易吸引1个H, 从而使反

基金项目 国家863项目(Nb. 2006A02Z240); 国家自然科学基金(Nb. 20576054, Nb. 20706031); 国家973项目(Nb. 2007CB707805)。

作者简介 陈瑶(1984-), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向: 生物可再生资源的开发利用及微生物代谢调控。* 通讯作者, 教授, 博士生导师。

收稿日期 2009-02-19

应体系达到静电平衡,因此,当富马酸以分子形式存在时,弱碱

性离子交换树脂对富马酸的吸附主要存在如下形式:

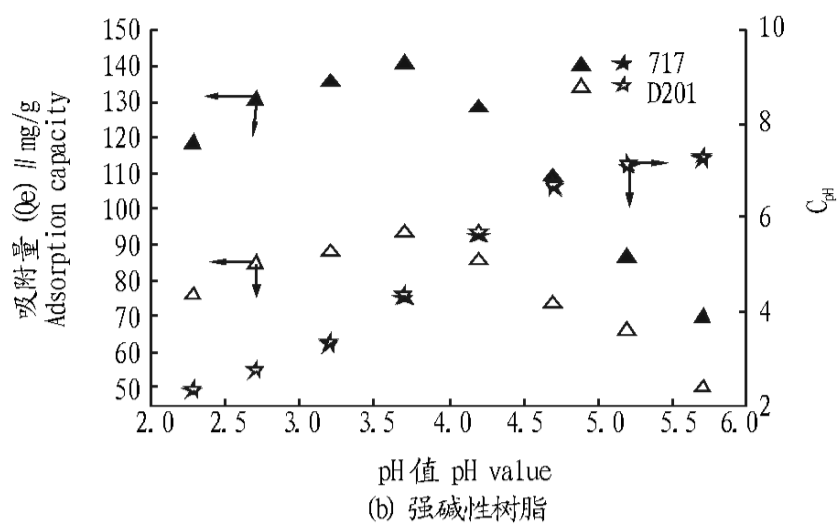
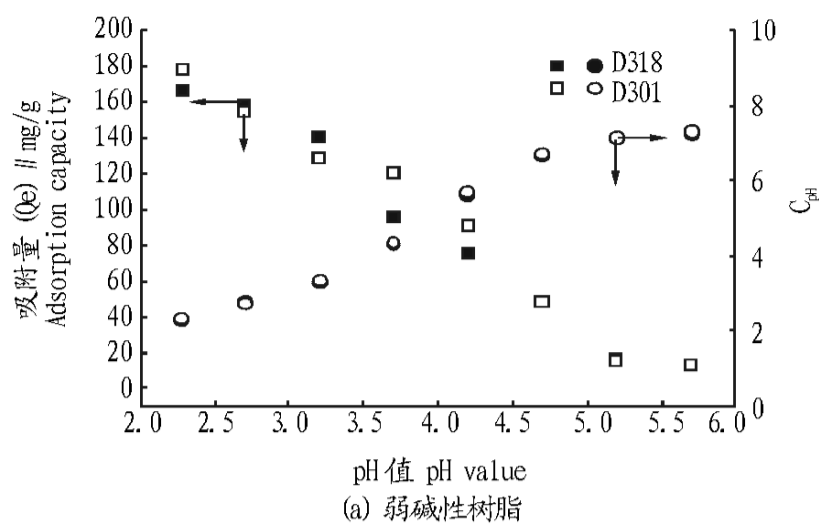


图1 4款树脂在不同pH值下pH值和吸附曲线变化

Fig.1 The changes of pH value and adsorption curve of four kinds of resins under different pH value

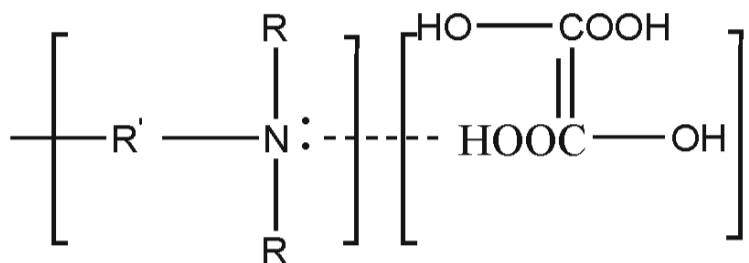


图2 富马酸分子与弱碱性离子交换树脂的吸附机制

Fig.2 The adsorption mechanism of fumaric acid and weak - base anionic exchange resin

富马酸为二元弱酸,在水溶液存在2步解离,其反

应式如下:

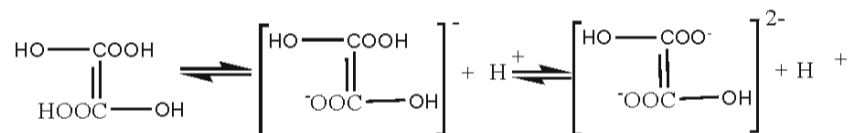


图3 富马酸的解离反应

Fig.3 The dissociation reaction of fumaric acid

在弱碱性离子交换树脂吸附富马酸的过程中,由于富马酸分子不断的被树脂吸附,使得溶液 C_{pH} 值高于原始 pH 值,从弱碱性树脂对富马酸的吸附规律来看,随着溶液 pH 值的不断升高,富马酸分子不断被解离,此时,富马酸分子的合成速率小于解离速率,从而使其吸附量逐渐下降,其解离反应如下:



强碱性离子交换树脂的主要交换基团为季胺基,季胺基团上的 N 带有正电荷,可与富马酸离子进行有效结合,然而,与弱碱性树脂相比,季胺基团上与 N 结合的多余烷基由于化学键之间的相互作用力,产生了位阻,在一定程度上阻碍了树脂的官能基团与富马酸离子的有效结合,降低了强碱性离子交换树脂对富马酸的吸附量,其作用机理如下:

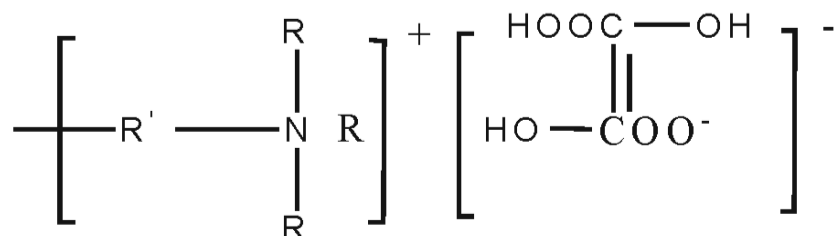


图4 强碱性树脂对富马酸的吸附机制

Fig.4 The adsorption mechanism of fumaric acid and strong base resin

强碱性离子交换树脂对富马酸进行吸附时, $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^{-}$

离子被吸附,随着富马酸离子化程度的不断增加,理论上树脂对富马酸的吸附量应持续上升, C_{pH} 仍低于原始 pH 值,而实际情况恰恰相反。分析认为,强碱性树脂主要吸附 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^{-}$,当溶液 pH 值逐渐升高时,其解离反应如下所示:

此时,使得 C_{pH} 值开始高于原始 pH 值,但 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^{-}$ 的生成速率小于其解离速率,因此,强碱性树脂对富马酸的吸附量呈下降趋势。



3 结论

该研究通过考察不同 pH 值下碱性树脂对富马酸的吸附及溶液 pH 值的变化特征,并对碱性树脂吸附富马酸的机制进行了探讨,结果发现,溶液 pH 值的变化影响富马酸的离子化程度,从而进一步影响碱性树脂对富马酸的吸附。由于富马酸发酵体系中还含有其他有机酸如苹果酸、乳酸、丁二酸等代谢副产物,因此不同 pH 值下碱性树脂吸附富马酸的机理还需进一步深入研究,以便为研究碱性树脂分离富马酸发酵体系中 pH 值的优化调控及树脂的理性筛选提供理论基础。

参考文献

- [1] KAMMB, KAMMM. Principles of biorefineries[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, 64: 137 - 145.
- [2] CAO NJ, DUJ X, CHEN CS, et al. Production of fumaric acid by immobilized *Rhizopus* using rotary bed fermentor[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1997, 63(5): 387 - 394.
- [3] CARTA F S, SOCCOL C R, RAMOS L P, et al. Production of fumaric acid by fermentation of enzymatic hydrolysates derived from cassava bagasse[J]. *Bioresour Technol*, 1999, 68: 23 - 28.
- [4] HABOVA V, MELZICH K, MAJMR R, et al. Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth[J]. *Desalination*, 2004, 163: 361 - 372.
- [5] CAO X, YNHS, KOO Y. Recovery of (t)-lactic acid by anion exchange resin anbelite IRA-400[J]. *Biotechnol Engng J*, 2002, 11(23): 189 - 196.
- [6] MARIIN MS, PAZOS C, COCA J. Liquid-liquid extraction of lactic acid with alanine-336[J]. *J Chem Tech Biotechnol*, 1996, 65: 281 - 285.
- [7] XUC, LONG C, LI A M, et al. Adsorption characteristics of fumaric acid onto weakly basic hypercrosslinked polystyrene ion exchangers[J]. *Science & Technology*, 2006, 24(1): 65 - 77.
- [8] 杨鹏波, 张晓燕, 丛威, 等. 大孔吸附树脂吸附乳酸及乳酸与谷氨酸的分离[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 767 - 772.
- [9] 付永前, 赵朋朋, 李霜, 等. 离子排斥色谱法测定米根霉富马酸发酵液中的富马酸[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(22): 9350 - 9351.
- [10] DETHE MJ, MARAHE K V, GAIKAR V G. Adsorption of lactic acid on weak base polymeric resins[J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 2947 - 2971.