

文章编号: 1001-3806(2005)02-0145-03

氨基酸在水溶液中扩散系数的实验研究

马友光¹, 朱春英¹, 何明霞², 明宏伟³, 宓磊³

(1. 天津大学 化工学院 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072 2 天津大学 精仪学院, 天津 300072 3 任丘市九环化工有限责任公司, 任丘 062550)

摘要: 氨基酸在水溶液中扩散行为的研究具有非常重要的理论及指导意义。采用实时激光全息干涉法对甘氨酸、L-丙氨酸和 L-缬氨酸在 298.15K 水溶液中的扩散行为进行了研究, 计算得到了 5 个不同浓度下的扩散系数, 并对实验结果及扩散系数的影响因素进行了分析和讨论, 为进一步研究甘氨酸、L-丙氨酸和 L-缬氨酸在水溶液中的扩散行为和传质机理打下了基础。

关键词: 激光全息干涉仪; 实时法; 液相扩散系数; 氨基酸

中图分类号: TQ021.4 **文献标识码:** A

The experimental study about the diffusivities of amino acids in aqueous solution

MA You-Guang¹, ZHU Chun-Ying¹, HE Ming-Xia², MING Hong-Wei³, MI Lei³

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China 2. College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China 3. Renqiu Jiuhuan Chemical Limited Corporation, Renqiu 062550, China)

Abstract Amino acid is of virtual significance to investigate the diffusion behavior of amino acid in aqueous solution. Real time holographic interferometer is employed to study the diffusion of glycine, alanine, valine acid at 298.15K, and diffusion coefficients under 5 various concentrations are measured respectively. In addition, the experimental results and affecting factors are analyzed and discussed. This investigation provides a fundament to profoundly study the diffusion and mass transfer mechanism of amino acid in aqueous solution.

Key words holographic interferometer; real time method; liquid diffusion coefficient; amino acid

引 言

氨基酸作为蛋白质的基本构成单位, 广泛存在于生物系统中, 研究氨基酸的结构和性质等, 对于探索生命过程具有重要的意义。另外, 有些氨基酸是人体不能合成的, 但又是人体必需的, 当人体缺乏这些氨基酸时, 会引起各种疾病或不适的症状。由于氨基酸在人体中起着非常重要的作用, 因此氨基酸被广泛用作营养药或医用药物。生化药剂的分离和纯化过程, 例如盐析分离过程在整个工业生产成本中占主要部分。对生命分子和电解液之间相互作用的了解对选择分离方法及分离条件是非常重要的。文献中报道较多的是氨基酸在电解液中活度系数^[1,2], 溶解度^[3,4]的测定, 阳离子及阴离子对其溶解度的影响^[5], 摩尔体积的研究^[6,7], 以及对氨基酸无限稀释下的偏摩尔热容、渗透

系数、稀释焓等进行的研究, 而对氨基酸在溶液中扩散系数的研究较少。所以氨基酸在水溶液中扩散行为的研究具有非常重要的意义。笔者采用激光全息干涉法实时观察拍摄了液相扩散的浓度场变化, 实验测定了甘氨酸、L-丙氨酸和 L-缬氨酸在水溶液中的扩散系数。

1 材料和方法

1.1 材料

选用甘氨酸等 3 种具有代表性的氨基酸作为研究对象。甘氨酸、L-丙氨酸、L-缬氨酸均选用天津市氨基酸公司的产品, 为生化试剂, 纯度均在 99.8% 以上。

1.2 方法

1.2.1 实验原理 实时全息干涉法, 就是使全息图的

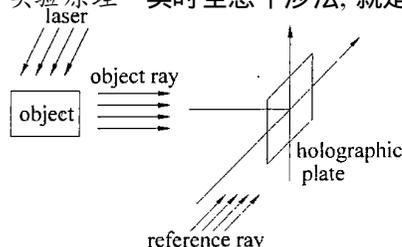


Fig 1 Schematic diagram of real-time holographic interference

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20176036)

作者简介: 马友光 (1964), 男, 教授, 主要从事传质与分离工程研究。

Email: ygm@tju.edu.cn

收稿日期: 2004-03-15 收到修改稿日期: 2004-06-07

再现象与实际物体相重叠,如果物体的状态和起始的状态相比发生变化,在重叠区就会出现干涉条纹,如图1所示。如实际物体随时间的推移继续发生变化,那么随时间变化的干涉条纹就能将它反映出来。全息干涉记录的是折射率的变化。

根据全息干涉原理,可得: $n(x) = n_0 - H \lambda / \delta$, 其中, n_0 为主体未发生浓度变化时的折射率; $n(x)$ 为点 x 截面处的折射率; H 为条纹偏移量; l 为模拟盒厚度。由上式可知,溶液的折射率是波长和溶液浓度的函数,当波长一定时,溶液的折射率仅随溶液浓度而变化。而对于稀溶液,溶液的折射率与浓度呈线性关系,这样通过折射率的变化,就可以得到溶液浓度的变化,进而得到溶液的液相扩散系数。

1.2.2 实验装置及方法 基于全息干涉的相干条件,该实验所采用的单波长激光实时全息干涉的光路流程如图2所示。

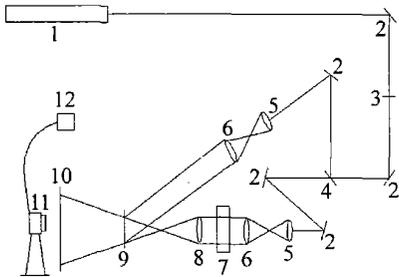


Fig 2 Optical representation of laser holographic interferometer

- 1-HeNe laser 2-mirrors 3-shutter 4-beam splitter
5-spatial filters 6-lenses 7-simulator 8-amplifying lens
9-holographic plate 10-frosted glass 11-CCD camera
12-computer

由 He-Ne 激光器发出的激光束经分束镜分成物光束和参考光束,两束光分别经过扩束镜、准直镜变为均匀的平行光。物光再通过上下装有两种不同浓度溶液的传质模拟盒,与参考光在全息干版上汇合。在此 t_1 时刻记录一张全息图,在原位对干版进行显影,定影等处理,为使接收屏上出现间距合适的竖直条纹,沿垂直方向微调物光光路中的扩束镜。为了消除杂散光和条纹背景噪音,提高干涉条纹的清晰度,在扩束镜、准直镜、液液传质模拟装置前分别设置黑色遮光屏,将照明光与杂散光隔离开,从而很好地提高了条纹的清晰度。

当溶液扩散后,由于溶液浓度的变化引起折射率的变化,条纹将发生弯曲,在 t_2, t_3, \dots 不同时刻通过 CCD 摄像机和计算机对图像进行实时采集与记录。

扩散装置的主体是一个 $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的透明有机玻璃扩散槽,为保证通过扩散槽的光线仍是水平的平行光,要求扩散槽前后两面严格平行。两种不同浓度的溶液 (C_{10}, C_{20}), 被注入带有透明窗口的扩散槽中。密度大的溶液位于槽的底部,密度小的

溶液位于槽的顶部^[8],为防止产生对流,两种溶液的密度差要足够小,因为过大的密度差引起的对流传质将会带来很大的误差,甚至得不到干涉条纹。

1.2.3 全息干涉图像的采集及处理 该实验采用 795×596 像素的 CCD 摄像机接收干涉图像,用装有图像采集卡的计算机记录存储图像。以往采用人工存盘的方式将 CCD 摄像机拍摄到的实时全息干涉图像存储到计算机的硬盘。为了将图像采集工作从巨大的机械重复劳动中解放出来,提高采集时间记录的精度,笔者编制的图像自动采集软件实现了在图像采集卡的演示测试程序中对实时全息干涉图像的自动存盘。当采集卡接收到记录图像后,它从下一个图像开始采集,然后将图像数字化为一个数字矩阵,并在 20ms 内存储于图像卡的帧存空间。利用图像自动采集软件的计时功能,按采样时间间隔不同,自动对每张图像进行编码。

对于所研究的液液传质过程,每种所研究的体系,随着时间的延长和扩散的进行,液液界面两侧浓度都不断发生变化,在条纹图上表现为条纹不断发生偏移和弯曲。用 CCD 摄像机实时观察并记录的不同时刻的干涉条纹图,如图3所示。条纹变化主要表现在相对于竖直参考条纹的偏移量不断增大,以及条纹弯曲区域的不断增宽。条纹的偏移量越大,表明传质程度越大;条纹弯曲区域越宽,表明传质区域越宽。

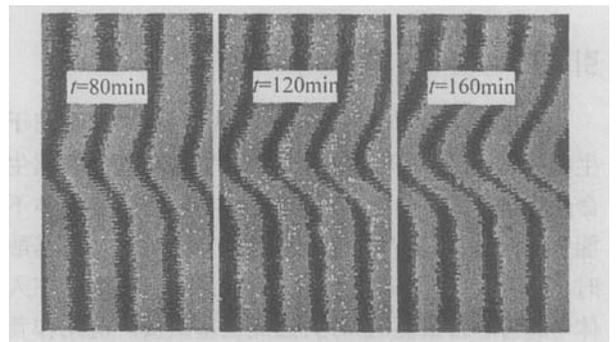


Fig 3 Holographic interferometry at different times

对所采集的图像,采用 VC++ 6.0 语言编制的图像处理程序对干涉条纹图进行处理,由得出的干涉条纹相位点分布的坐标得出干涉条纹的偏移量。

2 结 果

此扩散可看作是一维传质,以 Fick 定律为基础可推导出扩散系数与浓度的关系式^[8]:

$$D = \frac{x^2}{4\Delta t} \{ [\text{erf}^{-1}(c t_2)]^{-2} - [\text{erf}^{-1}(c t_1)]^{-2} \} \quad (1)$$

式中, $ct = [2c(x, t) - (c_1 + c_2)] / (c_2 - c_1)$; $\Delta t = t_2 - t_1$; erf^{-1} 为高斯误差函数的反函数; $c(x, t)$ 为 t 时刻 x 位置的浓度。

由图像处理软件得到偏移量及条纹间距,进而计

算出折射率;再利用折射率与浓度的关系计算得到所需的浓度,就可用(1)式计算得到溶液的扩散系数。

为了检验实验装置及数字图像处理方法的可靠性,首先测定了被广泛研究并被作为扩散测量标准的体系——0.33 mol/L KCl 在 298.15 K 水溶液中的扩散系数。所得 KCl 水溶液的扩散系数 $1.8337 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与文献值 $1.841 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[9] 的相对误差为 0.3965%。由此可见本文中建立的激光全息干涉装置及数字图像处理方法是可靠的。

在此基础上,测定了甘氨酸、L-丙氨酸、L-缬氨酸水溶液的扩散系数,得到了此 3 种氨基酸不同浓度下的扩散系数,见图 4。

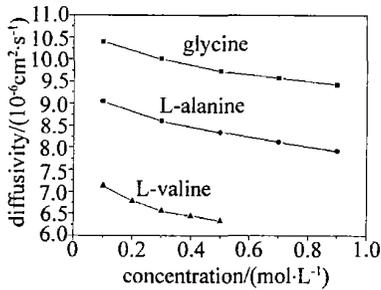


Fig 4 Diffusion coefficients of three amino acids in aqueous solution under different concentrations

3 讨论

从图 4 可以看出,扩散系数随溶液初始浓度的增大而逐渐减小,这主要是因为溶液浓度的增大导致分子间的摩擦增强,进而阻碍了分子的扩散。在极稀溶液中,扩散阻力主要来自于溶质和溶剂的相互作用;但随着溶液浓度的升高,溶质之间的相互作用对扩散的影响越来越大,反应在 D 随粘度的变化趋势上。结合所测得的粘度数据可见,随着浓度的增加,粘度不断上升, D 值不断下降。对于所研究的氨基酸,在相同浓度下,各种氨基酸的扩散系数的大致变化规律为: D (甘氨酸) $>$ D (L-丙氨酸) $>$ D (L-缬氨酸),这种变化可从扩散溶质尺寸的变化进行解释。由最简单的 Stokes-Einstein 方程: $D = kT / (6\pi\eta_0 r)$, 式中, r 可以认为和溶质的体积的 $1/3$ 次方成正比,在其它影响因素相同的条件下,扩散分子的体积越小,扩散系数就越大。对于其它关联方程,同样可以得出同样的结论。从氨基酸的结构可以看出,甘氨酸、L-丙氨酸、L-缬氨酸的侧链

即 $-\text{CH}_2$ 在不断增长,则分子体积不断增大,因而导致扩散系数不断减小。

在传递现象的研究中,全息干涉技术已被公认为一种最直观有效的方法。由于其具有精度及灵敏度高,信息量大,无干扰,可进行瞬态测量和整场观察等优点,已被广泛应用于流场中诸如速度、温度、浓度和密度等许多物性参数的定性或定量测量。本文中设计并建立了一套用于液相扩散系数测定的激光实时全息干涉及液相扩散模拟系统。并用 0.33 mol/L KCl 水溶液的扩散实验对装置进行了校验。在此基础上测定了甘氨酸、L-丙氨酸、缬氨酸在水溶液中 5 个不同浓度下的扩散系数,并对实验结果及扩散的影响因素进行了分析和讨论。为进一步研究甘氨酸、L-丙氨酸、L-缬氨酸在水溶液中的扩散行为和传质机理打下了基础。

参考文献

- [1] SOTO-CAMPOS A M, KHOSHKBARCHIM K, VERA J H. Effect of the anion and cation of an electrolyte on the activity coefficient of DL-alanine in aqueous solutions [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 142 (1~2): 193~204
- [2] NUNN L M, BIRELLES A J A. Water activity, pH and density of aqueous amino acids solutions [J]. *Biotechnology Progress* 2001, 17(4): 703~711
- [3] CHUNG Y M, VERA J H. Activity of the electrolyte and the amino acid in the systems water+ DL- α -aminobutyric acid+ NaCl+ NaBr+ KCl and + KBr at 298.2 K [J]. *Fluid Phase Equilibria* 2002, 203 (1~2): 99~110
- [4] KURAMOCHI H, NORITOMI H, HOSHINO D *et al*. Measurements of solubilities of two amino acids in water and prediction by the UNFAC model [J]. *Biotechnology Progress* 1996, 12(3): 371~379
- [5] SOTO A, ARCE A, KHOSHKBARCHIM K *et al*. Measurements and modeling of the solubility of a mixture of two amino acids in aqueous solutions [J]. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158~160: 893~901.
- [6] LKHODI O, CHALKIAN T V. Partial molar volumes and adiabatic compressibilities of a series of aliphatic amino acids and oligo glycines in D_2O [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121 (6): 1156~1163.
- [7] BANIPAL T S, KAUR D, LAL P *et al*. Densities and viscosities of glycine, DL- α -alanine, DL- α -aminobutyric acid and L-leucine in aqueous 1, 2-propanediol solutions at 298.15 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2002, 47(6): 1391~1395
- [8] 朱春英,何明霞,赵长伟 *et al*. L-抗坏血酸水溶液扩散系数的全息干涉法测量 [J]. *光电子·激光*, 2003, 14(10): 1066~1069
- [9] GOSTING L J A study of the diffusion of potassium chloride in water at 25°C with the Gouy interference method [J]. *J Amer Chem Soc* 1950, 72(10): 4418~4422