

6-氨基青霉烷酸在弱碱性阴离子树脂上的吸附研究

曾碧榕, 廖志楠, 阮源萍, 夏海平, 丁马太, 何旭敏*, 蓝伟光
(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 用静态法研究 6-氨基青霉烷酸(6-APA)在弱碱性阴离子交换树脂 D301 和 330 上的吸附行为. 在溶液 pH 为 8.0, 6-APA 起始浓度介于 1.5 至 20 mg/mL 条件下, 测定 25℃ 时 D301 树脂和 330 树脂的静态交换动力学曲线、吸附等温线, 并求算 D301 树脂和 330 树脂的吸附等温线方程. 分别用 Langmuir 型和 Freundlich 型方程对 D301 树脂和 330 树脂吸附等温线进行线性回归拟和, 结果表明, 6-APA 在 D301 树脂和 330 树脂上的吸附更符合 Langmuir 型吸附.

关键词: 6-氨基青霉烷酸(6-APA); 弱碱性阴离子树脂; Langmuir 吸附; 吸附等温线

中图分类号: O 6.33

文献标识码: A

6-氨基青霉烷酸(6-APA)是青霉素分子的母核, 是生产各种半合成青霉素的重要中间体. 虽然 6-APA 本身抗菌活性很低, 无实用价值, 但是它作为半合成青霉素的原料却具有重要的意义^[1]. 传统采用溶剂萃取法和膜法提取 6-APA 以提高 6-APA 的结晶纯度. 6-APA 是一弱酸($pK_a=2.3$), 只有在低 pH 条件下才能以分子形态被有机溶剂萃取. 但是低 pH 条件使 6-APA 降解损失严重^[2]. 又因为目前膜法的成本较高, 所以我们拟采用树脂吸附 6-APA, 研究树脂对 6-APA 的吸附行为. 这对利用树脂法有效地提取 6-APA 具有很大的指导意义. 弱碱性阴离子交换树脂对 6-APA 的吸附率较高, 本文就 D301 和 330 两种树脂对 6-APA 的静态吸附性能进行了探讨.

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

D301 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂(南开大学树脂厂)

330 弱碱性环氧系阴离子交换树脂(鲁抗制药厂)
6-APA 晶体(江西东风制药厂提供)

HPLC 高效液相色谱仪(美国 Waters Maxima 系统)

1.2 6-APA 的分析方法

高效液相色谱法^[3,4].

1.3 实验方法

1) 配制六种不同浓度的 6-APA 水溶液, 浓度分别为 1.50 mg/mL, 3.02 mg/mL, 5.66 mg/mL, 7.55 mg/mL, 11.32 mg/mL, 20.00 mg/mL. 氨水调节溶液 pH 为 8.0 左右.

2) 分别称取 2.0 g 的 D301 和 330 两种干树脂, 经预处理后滤干, 室温下放入 40 mL 不同浓度的 6-APA 水溶液中, 搅拌并计时, 每隔一段时间取样分析, 测定溶液的浓度.

1.4 计算方法

树脂吸附量 $q=(C_0-C_t) \times V/W$

q : 吸附量(mg/g 干树脂); C_0 : 溶液起始浓度(mg/mL); V : 6-APA 溶液体积(mL); W : 树脂的质量(g); C_t : t 时刻液相中 6-APA 的浓度(mg/mL)

2 结果与讨论

2.1 吸附曲线(静态交换动力学曲线)

吸附剂在液相中进行吸附时, 严格说来, 实质是

收稿日期: 2002-11-04

作者简介: 曾碧榕(1978-), 女, 助教.

* Corresponding author: Tel: 2184520

E-mail: hejin@xmu.edu.cn

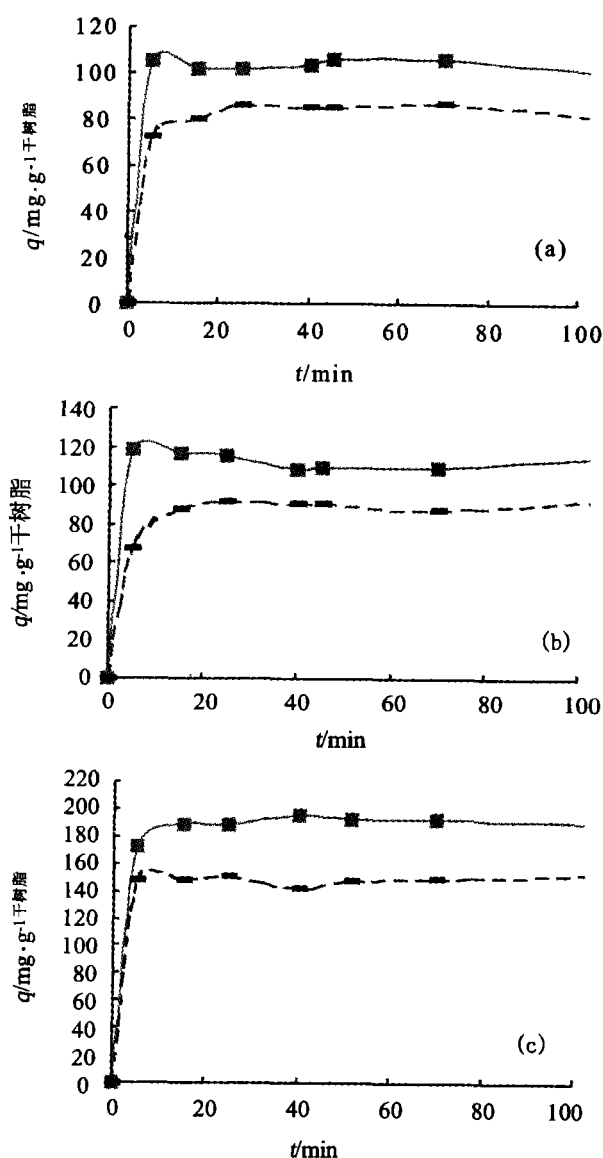


图1 D301 和 330 两种树脂的动力学曲线
(a) $C_{6-APA} = 5.66 \text{ mg/L}$, (b) $C_{6-APA} = 7.55 \text{ mg/L}$, (c) $C_{6-APA} = 11.32 \text{ mg/L}$
(--- D301 resin, —■— 330 resin)

Fig. 1 Static exchange kinetics curves of D301 resin and 330 resin

溶剂与被吸附组分对吸附剂的“竞争”,当溶剂的吸附作用可忽略时,可按照单组分吸附来处理. 吸附曲线(静态交换动力学曲线)是表征树脂对被吸附组分的吸附量随时间变化的关系. 本实验采用 D301 和 330 两种树脂对不同浓度的 6-APA 水溶液进行静态吸附实验. 分别把树脂的吸附量对吸附时间作图,得到 D301 树脂和 330 树脂的吸附动力学曲线如图 1(a~c)所示.

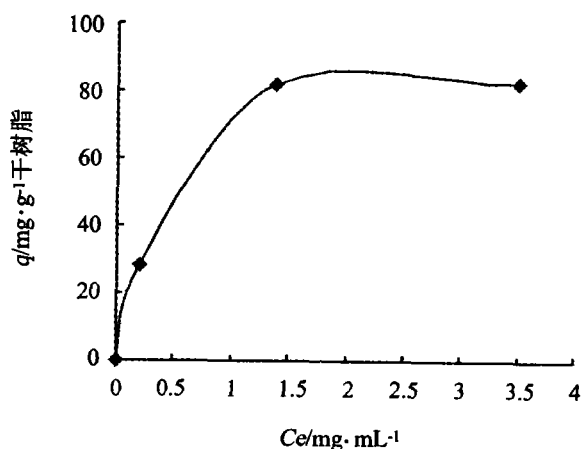


图2 D301 树脂的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherm of D301 resin

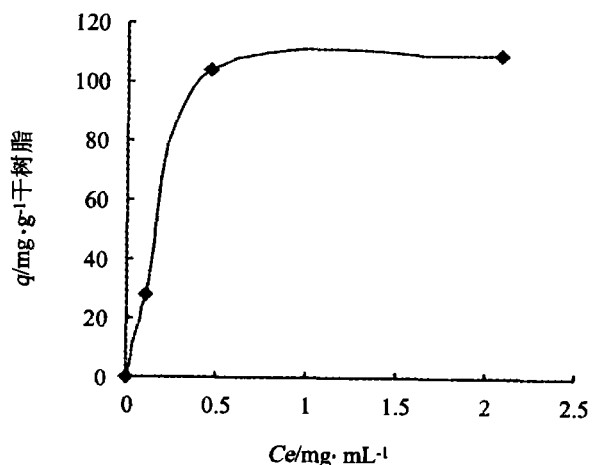


图3 330 树脂的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherm of 330 resin

从图 1(a~c)中可以明显看出,各个不同的 6-APA 浓度下 330 树脂和 D301 树脂的吸附速率都很快,几乎在 20 min 之内就达到吸附平衡,20 min 后的吸附量随时间变化波动很小,而且 330 的吸附量比 D301 的吸附量要大.

2.2 吸附等温线(静态平衡吸附等温曲线)

取 6-APA 浓度分别为 1.50 mg/mL, 3.02 mg/mL, 5.66 mg/mL, 7.55 mg/mL, 11.32 mg/mL 的水溶液在 25°C 下进行吸附实验,以吸附量对溶液平衡浓度作图,可得到吸附等温线. 结果数据见表 1 所示. 当 6-APA 溶液浓度小于 11.32 mg/mL 时 D301、330 树脂的吸附等温线分别见图 2、3.

从图 2 和图 3 可以看出 D301 和 330 的吸附等温线都符合 Langmuir 等温线型,同时还可以看出 D301 和 330 的吸附属于优惠吸附. 为进一步验证该

表 1 D301 树脂和 330 树脂吸附等温线实验结果
Tab. 1 Results of adsorption isotherm of D301 resin and 330 resin

	起始浓度 $C_0/\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	平衡浓度 $C_e/\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	吸附量 $q/$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 干树脂	$1/C_e$	$1/q$	$\text{Ln}q$	$\text{Ln}C_e$
D301	1.50	0.094 9	28.29	10.537 4	0.035 4	3.342 5	-2.354 9
	5.66	1.381 4	85.58	0.723 9	0.011 7	4.449 5	0.323 1
	7.55	3.427 2	82.40	0.291 8	0.012 2	4.411 6	1.231 7
	11.32	0.917 3	149.47	1.090 2	0.006 7	5.007 1	-0.086 3
330	1.50	0.103 4	28.18	9.671 2	0.035 5	3.338 6	-2.269 2
	5.66	0.460 4	104.00	2.172 0	0.010 0	4.644 4	-0.775 7
	7.55	2.087 2	109.20	0.479 1	0.005 7	5.170 5	0.735 8
	11.32	0.307 8	180.26	3.248 9	0.004 5	5.394 8	-1.178 3

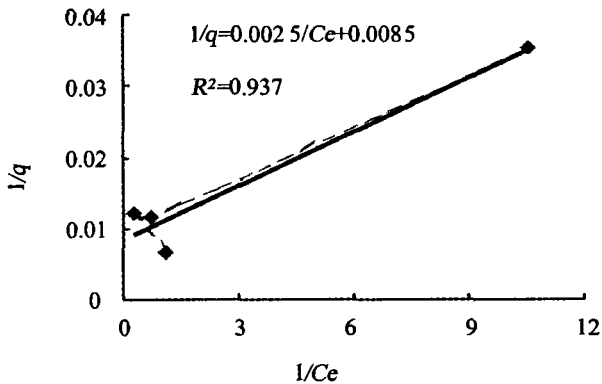


图 4 D301 的吸附等温线性回归(Langmuir)

Fig. 4 Linear regression of adsorption isotherm of D301(Langmuir)

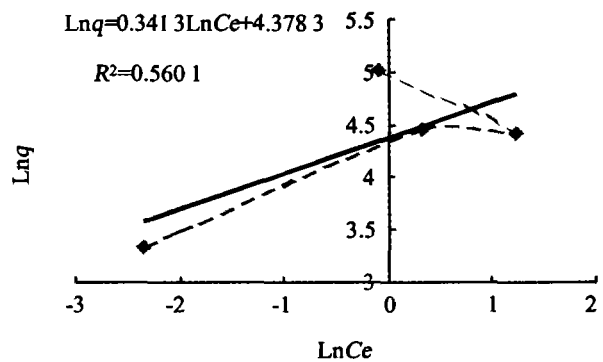


图 5 D301 的等温线性回归(Freundlich)

Fig. 5 Linear regression of adsorption isotherm of D301(Freundlich)

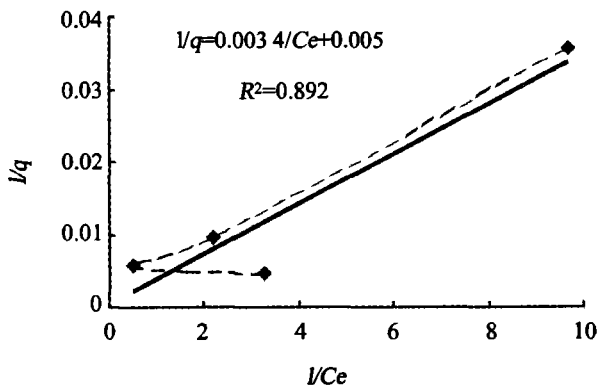


图 6 330 的吸附等温线性回归(Langmuir)

Fig. 6 linear regression of adsorption isotherm of 330 (Langmuir)

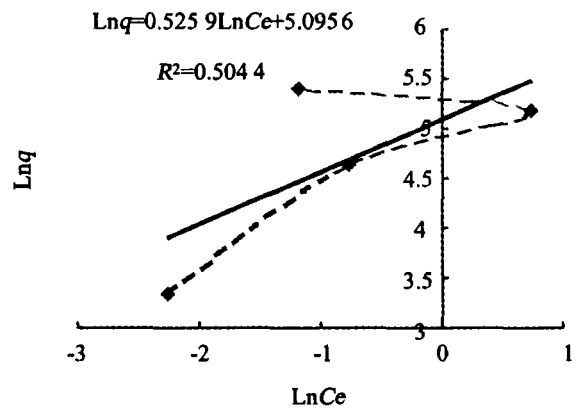


图 7 330 的吸附等温线性回归(Freundlich)

Fig. 7 Linear regression of adsorption isotherm of 330(Freundlich)

结果,我们分别用 Langmuir 式和 Freundlich 式对表 1 中实验结果进行回归.方法如下^[5]:将 Langmuir 式和 Freundlich 式化为线性方程,即 $q^{-1} = K/$

$C + qm$ 和 $\text{Ln}q = \text{Ln}K + (1/n)\text{Ln}C$,然后再用最小二乘法进行线性回归.分别以 q^{-1} 对 $1/C$ 、 $\text{Ln}q$ 对 $\text{Ln}C$ 作图,D301 的处理结果见图 4、5,330 的处理结果见图 6、7.

从上面 4 个等温线的线性拟合图(图 4~7)中可以看出,对 D301 和 330 的吸附等温线进行 Langmuir 线性拟和,其 R^2 值(分别为 0.937 和 0.892)均比 Freundlich 线性拟和的 R^2 值(分别为 0.5601 和 0.5044)高出许多.说明 D301 和 330 的吸附更接近 Langmuir 吸附,6-APA 分子在 D301、330 两种树脂上均是以单分子形态呈单层吸附.

根据 Langmuir 吸附等温线,两种树脂的方程分别为:

$$\text{D301: } q^{-1} = 0.0025Ce^{-1} + 0.0085$$

$$\text{330: } q^{-1} = 0.0034Ce^{-1} + 0.005$$

进一步计算出 6-APA 在 D301、330 上的吸附等温线方程分别为:

$$\text{D301: } q = Ce / (0.0025 + 0.0085Ce)$$

$$\text{330: } q = Ce / (0.0034 + 0.005Ce)$$

但是,从图 4、6 的 Langmuir 型吸附等温线的线性回归中可以看出,当 6-APA 溶液浓度较低时,线性关系良好,符合 Langmuir 吸附等温式;在高浓度时,数据会大大偏离直线,说明大浓度范围内的等温线不符合 Langmuir 吸附类型,属于其他更复杂的吸附类型.这是因为:在低浓度时,溶液比较稀,溶质分子和吸附剂的作用可以近似认为是理想状态,溶质之间的作用力可以忽略,这时比较符合 Langmuir 等温式的推导条件;而在高浓度时,溶质和溶剂间的作用变得不能忽略,表面的不均匀性也显著

地表现出来,Langmuir 等温式推导的前提条件已经不符合了.

3 结 论

从吸附等温线和线性回归上验证了 D301 和 330 树脂上 6-APA 的吸附基本上符合 Langmuir 吸附,D301 树脂对 6-APA 吸附的 Langmuir 等温式为 $q = Ce / (0.0025 + 0.0085Ce)$,330 树脂对 6-APA 吸附的 Langmuir 等温式为 $q = Ce / (0.0034 + 0.005Ce)$.

参考文献:

- [1] 王晓丽. 半合成青霉素、头孢菌素及其侧链[J]. 沈阳化工, 1995, 3: 38-41.
- [2] 中国医药公司《抗生素工业生产》编写组. 抗生素工业生产[M]. 上海: 上海人民出版社, 1981.
- [3] Adlard M W, Gordong B M, Keshavard T, et al. HPLC procedure for monitoring penicillin G fermentations[J]. Biotechnol Tech, 1991, 5(2): 121.
- [4] 王秀英. 青霉素 G 酶促裂解液的高效液相色谱分析[J]. 分析测试学报, 1995, 14(4): 79-81.
- [5] 李剑君, 李稳宏, 高新, 等. AB-8 型大孔吸附树脂吸附葛根素过程的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(4): 78-81.

Study of the Adsorption of 6-aminopenicillanic Acid on D301 and 330 Ion Exchange Resin

ZENG Bi-rong, LIAO Zhi-nan, LUAN Yuan-ping, XIA Hai-ping,
DING Ma-tai, HE Xu-min*, LAN Wei-guang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The adsorption behaviors of 6-aminopenicillanic acid (6-APA) on weak basic anion-exchange resin D301 and 330 were studied. The 6-APA concentration of aqueous solution was from 1.5 mg/mL to 20 mg/mL. All experiments were carried out under 25°C with the pH at 8.0. Through batch exchange experiments, static exchange kinetics curve and adsorption isotherm were measured. Furthermore, the expressions of adsorption isothermal equation were deduced. The linear regression of D301's isotherm and the linear regression of 330's isotherm were done by using Langmuir equation and Freundlich equation. The results showed that the adsorption of 6-APA fitted the Langmuir model.

Key words: 6-aminopenicillanic acid (6-APA); weak basic anion-exchange resin; Langmuir model; Freundlich model; adsorption isotherm