

柠檬酸溶液脱色过程的研究*

Decoloring Process in Citric Acid Liquor

李仲民

童张法

Li Zhongmin

Tong Zhangfa

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路 10号 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering,

Guangxi University, 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 用 K15 活性炭 (直径 0.5 mm) 对柠檬酸溶液进行脱色, 测定在 20°C、40°C、50°C 不同时间下的吸光度, 用 Bangham 方程的积分式进行拟合, 得出 3 个温度下的吸附脱色动力学方程。根据微孔吸附扩散模型, 求得液相有效扩散系数为 $1.98 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

关键词 柠檬酸溶液 吸附脱色 动力学方程 有效扩散系数

中图法分类号 TQ 028.15

Abstract K15 active carbon in 0.5 mm diameter was used to decolor citric acid liquor. The absorbance of the solution in different time at 20°C, 40°C, 50°C was measured. The kinetic equations of adsorption decoloring at three temperatures were obtained by fitting the experimental data with Bangham's integral equation. By adopting the micropore adsorption diffusion model, the effective diffusional coefficient was calculated as $1.98 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Key words citric acid liquor, adsorption decoloring, kinetic equation, effective diffusion coefficient

柠檬酸是产量最大的有机酸之一, 广泛应用于食品、医药工业^[1,2], 柠檬酸溶液脱色是保证产品质量必不可少的操作, 而在这方面尚未见有吸附脱色动力学以及脱色过程的液相有效扩散系数的报道, 因此对其进行研究, 可为柠檬酸生产工艺设计提供理论依据。

1 实验材料与仪器

柠檬酸溶液、K15 颗粒活性炭 (直径 0.5 mm) 由生产厂家提供, 超级恒温槽、721 型分光光度计等。

2 实验方法

量取 1500 mL 未脱色的柠檬酸溶液, 放入杯中, 用超级恒温槽控制温度, 然后加入 200 mL 活性炭, 开搅拌。选取 20°C、40°C、50°C 为操作温度, 观察吸光度与时间的关系。

3 结果

3.1 吸光度与脱色时间的关系

在 3 个不同温度下, 脱色时间与吸光度的关系见表 1。

3.2 吸附速度方程

用 Bangham 吸附速度方程的积分式^[3]对表 1 动力学数据进行拟合, 即:

$$\log \frac{q^*}{q^* - q_t} = kt^n \quad (1)$$

式中, q^* 为吸附剂的平衡吸附量 (kg 吸附质 / kg 吸附剂); q_t 为吸附剂的瞬间吸附量 (kg 吸附质 / kg 吸附剂); k, n 为常数; t 为时间 (s)。

表 1 不同温度时脱色时间与吸光度的关系

Table 1 The relation between decoloring time and absorbance at different temperatures

20°C		40°C		50°C	
$t(60 \times \text{s})$	E	$t(60 \times \text{s})$	E	$t(60 \times \text{s})$	E
0	0.321	0	0.321	0	0.321
29	0.218	25	0.174	18	0.176
47	0.174	49	0.144	38	0.140
69	0.148	78	0.119	58	0.117
104	0.129	151	0.104	78	0.105
147	0.119	196	0.095	118	0.089
156	0.114	216	0.092	138	0.086
274	0.102	236	0.092	158	0.083
294	0.102	256	0.092	168	0.080
-	-	-	-	178	0.078
-	-	-	-	218	0.075
-	-	-	-	238	0.075

1998-12-29 收稿, 1999-04-14 修回。

* 广西留学回国基金资助项目 (桂教科研 [1997] 397 号)。

根据 Beer定律, 吸附色素浓度 c 可用溶液的吸光度 E 表征, 因此在溶液中吸附剂的吸附量、吸附色素浓度、吸光度之间的关系应满足

$$\frac{q^*}{q^* - q} = \frac{\omega - c^*}{a - c^*} = \frac{E_0 - E^*}{E_t - E^*} \quad (2)$$

式中: ω 为溶液色素最初浓度 (kmol/m^3); c 为溶液色素瞬间浓度 (kmol/m^3); c^* 为溶液色素平衡浓度 (kmol/m^3); E_0 为溶液最初吸光度; E_t 溶液瞬间吸光度; E^* 为溶液平衡吸光度。

以式 (2) 代入式 (1), 并整理得

$$E_t = E^* + (E_0 - E^*) \exp(-kt^2) \quad (3)$$

以式 (3) 拟合不同温度下的动力学数据, 得到如下方程:

$$20^\circ\text{C} \text{ 时: } E = 0.102 + (0.321 - 0.102) \exp(-0.0404t^{0.844})$$

$$40^\circ\text{C} \text{ 时: } E = 0.092 + (0.321 - 0.092) \exp(-0.109t^{0.679})$$

$$50^\circ\text{C} \text{ 时: } E = 0.075 + (0.321 - 0.075) \exp(-0.107t^{0.690})$$

在不同温度下, 以时间与吸光度作曲线得图 1

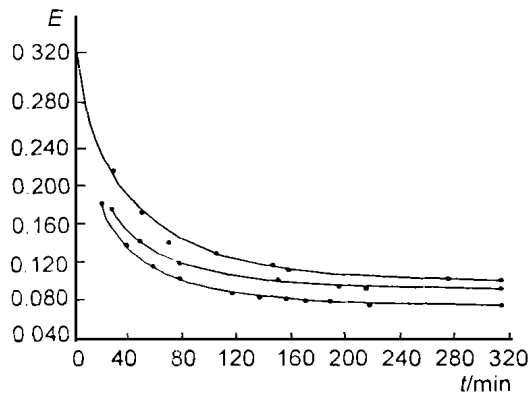


图 1 吸附脱色速度实验值及拟合曲线

Fig. 1 The experimental data and fitted curve of absorbance

由图 1 各曲线比较可知, 在实验温度范围内, 温度越高, 脱色速度越快, 脱色效果越好, 因此, 本文以 50°C 时的数据为基础, 推算液相有效扩散系数。

3.3 液相有效扩散系数

吸附质在吸附剂微孔内吸附, 其球坐标扩散方程^[4]为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_c \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (4)$$

式中, D_c 为以吸附量为基准的有效扩散系数 (m^2/s); r 为吸附剂半径 (m); c 为吸附相浓度 (kmol/m^3); t 为时间 (s)。

设有效扩散系数 D_c 与吸附质浓度无关, 则

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (5)$$

吸附过程的初始条件和边界条件为

$$r = r_p, t = 0, c(r, 0) = \omega$$

$$0 \leq r \leq r_p, t = t, c(r, t) = a$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

根据 Dunwald-Wagner公式^[3], 式 (5) 的解为

$$\frac{\omega - a}{\omega - c^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 kt) \quad (6)$$

式中 $k = (c^2/r_p^2) D_c$ (7)

溶液色素浓度 c 、溶液吸光度 E 和吸附剂的吸附量 q 之间的关系满足

$$\frac{\omega - a}{\omega - c^*} = \frac{q^*}{q} = \frac{E_0 - E_t}{E_0 - E^*}$$

$$\text{令 } T = \frac{E_0 - E_t}{E_0 - E^*} \quad (8)$$

式 (6) 的近似解为:

$$\ln(1 - T^2) = -kt \quad (9)$$

将 50°C 时的动力学数据代入式 (8) 和 (9), 可得液相有效扩散系数 (表 2)

表 2 计算液相有效扩散系数 D_c 的有关数据

Table 2 The data for calculating effective diffusion coefficient in liquid phase

t (60× s)	E_t	T	$\ln(1 - T^2)$	kt
0	0.321	0	0	0
18	0.176	0.589	-0.427	0.427
38	0.140	0.736	-0.779	0.779
58	0.117	0.829	-1.164	1.163
78	0.105	0.878	-1.474	1.474
118	0.089	0.943	-2.202	2.202
138	0.086	0.957	-2.482	2.482
158	0.083	0.967	-2.749	2.749
168	0.080	0.980	-3.213	3.213
178	0.079	0.984	-3.434	3.434
218	0.075	-	-	-

由表 2 数据可得图 2

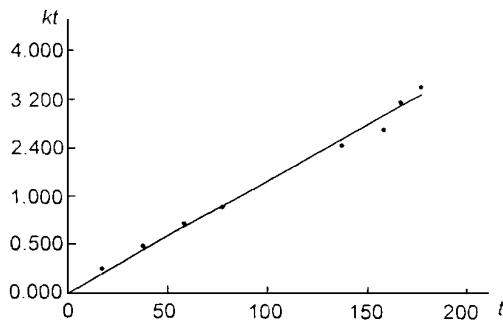


图 2 $kt-t$ 关系图

Fig. 2 $kt-t$ curve

(下转第 204 页 Continue on page 204)

96, 79, 51, 45, 39 与没食子酸对照品进行薄层对照, Rf值一致。

以上各数据与没食子酸对照品和文献值^[3,4]相符, 确定该结晶为没食子酸。

4 薄层色谱鉴别

取漆大姑药材 5 g, 碎成粗粉, 加水 50 mL 煮沸 30 min, 滤过, 滤液用乙酸乙酯萃取 2 次, 每次 20 mL, 合并萃取液, 回收溶剂, 蒸干, 残渣加 1 mL 乙醇使溶解, 作为供试品溶液。另取没食子酸对照品用乙醇制成每 1 mL 含 1 mg 的对照品溶液, 照薄层色谱法^[5]试验, 吸取上述两种溶液各 2 μ L 分别点于同一含羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶 HF₂₅₄ 薄层板上, 以氯仿-乙酸乙酯-甲醇-甲酸 (5: 5: 1: 1) 为展开剂展开, 取出晾干, 置紫外光 (254 nm) 下检视, 漆大姑药材供试品溶液色谱中, 在与没食子酸对照品色谱相应的位置上 (Rf= 0.45) 显相同颜色的暗紫色斑点 (图 1)。

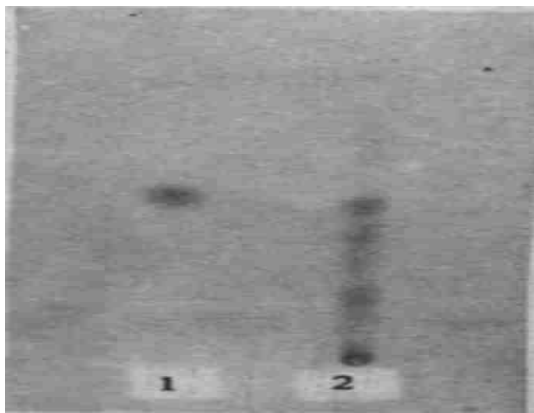


图 1 漆大姑薄层色谱图

Fig. 1 Thin layer chromatogram of *Glochidion eriocarpum* Champ.

1. 漆大姑 *Glochidion eriocarpum* Champ.; 2. 没食子酸对照品 Gallic acid.

5 讨论

目前对漆大姑的化学成分研究文献报道的不多, 仅见含有酚类、鞣质类等成分的报道^[1]。在现行的漆大姑药材质量标准中, 因未做系统的成分研究, 故鉴别项目中除了显微鉴别外, 仅有一理化检查, 系酚性成分的一般化学反应, 而酚性成分在植物药材中广泛存在, 一般情况下此类鉴别意义不大, 专属性不强。本研究从漆大姑植物中分离鉴定出没食子酸。试验表明没食子酸为漆大姑中主要成分之一, 因此将其做为药材中的指标性成分进行薄层鉴别, 使药材的鉴别具有较高的选择性与专属性, 可在其质量标准之中增加该薄层鉴别项目。在原药材质量标准中增加具有一定特征性, 并可控制药材质量的内容和指标, 有利改进质量标准, 提高其现代化水平。

致谢

广西中医药研究所仪器分析室代测 IR, UV, NMR, 广西商检科研所田继军高级工程师代测 MS 特此致谢。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大词典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977. 2574.
- 2 广西壮族自治区卫生厅编. 广西中药材标准. 第 2 册. 1996. 281.
- 3 袁阿兴等. 细叶野牡丹化学成分研究. 中草药, 1982, 13 (5): 12.
- 4 钟裕容等. 黄栌化学成分的研究. 中药通报, 1986, 11 (10): 43.
- 5 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典. 1 部. 1995. 附录 VI B.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)

(上接第 202 页 Continue from page 202)

由图 (2) 中 $kt-t$ 的直线关系, 可得其斜率 $k = 0.00031/s$ 式 (7) 可写成: $D_c = kv_p^2/c^2$, 计算得到温度为 50°C 时, 颗粒内的液相有效扩散系数 $D_c = 1.98 \times 10^{-12} m^2/s$

4 结论

实验测定了柠檬酸溶液在不同温度下的吸附脱色速度, 经拟合得出 3 个温度下的脱色动力学方程; 在实验温度范围内, 温度越高, 脱色效果越好, 脱色速度越快; 用 Dunwald-Wager 公式的方法求解, 得到

温度为 50°C 时的颗粒内液相有效扩散系数为 $1.98 \times 10^{-12} m^2/s$

参考文献

- 1 Milsom P E, Meers J L. Citric Acid. In: Young M M. Comprehensive biotechnology. New York: Persimmon Press Ltd, 1985.
- 2 Kulpthipanja S, Oroskar A R, Priegnitz JW. US 4851573.
- 3 (日) 北川浩, 铃木谦一郎著. 吸附的基础与设计. 鹿政理译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- 4 叶振华编著. 化工吸附分离过程. 北京: 中国石化出版社, 1997.

(责任编辑: 蒋汉明)