

①

313-315, 344

用溶剂法提纯工业单宁酸工艺的研究

张强

TQ 943.2

(西北大学应用化学研究所, 710069, 西安, 59岁, 女, 副研究员)

摘要 用溶剂法对倍子工业单宁酸进行了提纯研究, 通过对萃取温度、搅拌时间和粒度等条件的探索及对几种常用有机溶剂的对比和复配试验, 结果所得工业单宁酸的纯度由78%~80%提高到92.76%, 产品颜色变浅, 质量稳定。

关键词 萃取; 溶剂法; 五倍子; 单宁酸

分类号 O692.25

提纯 鞣料

中国五倍子(*Chinese Gallnut*)含有相当丰富的五倍子单宁酸(Tannic Acid), 亦称鞣酸、鞣质、丹宁等。其鞣质的质量和收率均比国外的要好, 而且能长期稳定地供应。五倍子单宁酸在医药、化工、食品、冶金等方面有着广泛的用途。出口任务比较大, 经济价值也很高。直接用水从五倍子中浸提出的工业单宁酸, 一级品的纯度也只有78%~80%, 仅仅适用于工业上的使用要求。而对其他更广阔领域里所需要的高纯度、高质量的单宁酸, 则远远不能满足。

然而, 倍子单宁是复杂多元酚类的混合物, 分子量较大、极性很强, 欲分离提纯为单体是非常困难的^①。加之, 在提纯过程中, 单宁酸可能发生氧化、水解或聚合。因而, 目前市场上出售的单宁酸也多为含有10几种不同结构的混合物。况且, 用水或其他溶剂提纯单宁酸, 溶液中总是含有亲水性和其他非单宁物质。为了进一步扩大单宁酸应用范围和开发利用五倍子资源, 本实验试图使用几种常用有机溶剂^②, 对陕西省南部生产的工业单宁酸作进一步的提纯精制试验, 从中找出有关规律性, 为制定有效可行的提纯工业路线创造条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙醇(95%): 分析纯, 西安化学试剂厂;

乙醚: 分析纯, 天津试剂二厂;

丙酮: 分析纯, 西安化学试剂厂;

乙酸乙酯: 分析纯, 西安化学试剂厂。

电热恒温水浴锅: 温度范围 37~100℃, 温度波动±1℃, 北京医疗设备总厂;

6511型电动搅拌机调速器: 转速 200~4 000 r/min, 上海地理模型厂;

ZK-82A型真空干燥箱: 真空度 $60^{-2} \times 133.7$ Pa, 最高工作温度 200℃, 上海实验仪器总厂;

ZXZ-2型旋片式真空泵: 极限真空 0.67 Pa, 转速 1 400 r/min, 抽气速率 L/s, 上海真空泵厂。

1.2 工艺流程

单宁酸水溶液→恒温搅拌→真空抽滤→有机溶剂混合液搅拌→减压蒸馏→真空干燥→粉碎→产品

1.3 萃取条件试验

1.3.1 各种试验条件下单宁酸含量 以水为溶剂, 在不同粒度、温度和搅拌时间条件下进行实验, 结果

见表 1。

表 1 不同粒度、温度、搅拌时间单宁酸含量

Tab. 1 Content of Tannic Acid under Different Mesh Size, Temperature, Crutchal Time

粒度/目	含量/%	温度/℃	含量/%	搅拌时间/min	含量/%
70	79.18	50	78.17	40	79.40
80	79.03	60	78.91	60	80.34
90	79.20	70	81.42	90	80.13
		80	78.74		
		90	78.14		

由倍子浸提单宁酸时,粒度是影响提取效果的主要因素之一。因此,在一定范围内,颗粒越小越有利于提取,但并非越细越好。由表 1 可以看出,在工业单宁酸进一步提纯过程中,粒度在 70~90 目范围影响不大,一般选择 70 目即可;萃取温度以 70℃ 左右为好;搅拌时间以 1~1.5 h 为宜。

1.3.2 溶剂及其配比 根据单宁酸极性大,可溶于水或乙醇、丙酮、乙酸乙酯及其混合液中。而不溶于极性小的溶剂如无水乙醇、氯仿、苯、石油醚等。同时,微量水的存在可增加单宁酸在有机溶剂中的溶解度^[3]。因此,本着简单、经济的原则,对萃取溶剂做一些复配和使用比例的调整,以达到有效地提高萃取率的目的。

溶剂法中,乙酸乙酯效果最好,混合提取比单一溶剂效果更佳^[4]。在以上实验得到的最佳条件下,以 4:1 之比将乙酸乙酯与乙醇、丙酮分别复配,提取结果见表 2。

从表 2 中明显地看出, A:(B+C) 以 4:(3:1) 和 4:(1:3) 效果最好,一般从经济效果考虑,可采用 A:(B+C) 为 4:(3:1)。

下面再做 A 的用量改进, B 与 C 用量固定不变为 1, 结果见表 3。

由表 3 得到, 溶剂 A:(B+C) 之比以 3:1 为最好。

最后,以溶剂最佳配比,做平行实验,结果见表 4。

表 3 乙酸乙酯不同用量单宁酸含量

Tab. 3 Different Quantity of Ethyl Acetate Content of Tannic Acid

溶剂配比	单宁酸含量/%
A:(B+C)	
2:1	87.75
3:1	90.58
4:1	85.95
5:1	88.12

表 2 不同溶剂配比单宁酸含量

Tab. 2 Content of Tannic Acid under Compounds of Different Solvents

溶剂	单宁酸含量/%	平均含量/%
A:B	85.74	86.42
	87.10	
A:C	89.25	89.40
	89.54	
A:(B+D)	84.33	85.98
1:1	87.60	
A:(B+C)	85.11	85.95
1:1	86.78	
A:(B+C)		91.17
1:3		
A:(B+C)		90.90
3:1		

表 4 平行实验单宁酸含量

Tab. 4 Simultaneous Tests Content of Tannic Acid

产品编号	溶剂配比	单宁酸含量/%	平均含量/%
1*	A:(B+C)	92.40	
	3:(3:1)		
2*	同上	93.48	92.76
4*	同上	92.11	

表 4 中数据表明,由本工艺流程及有机溶剂有效的复配,所得的单宁酸含量比工业单宁酸提高了约 13 个百分点。

标准单宁酸、提纯单宁酸、工业单宁酸紫外光谱见附图。

本实验中 A 代表乙酸乙酯; B 代表乙醇; C 代表丙酮; D 代表乙醚; E 代表水。

2 结果分析

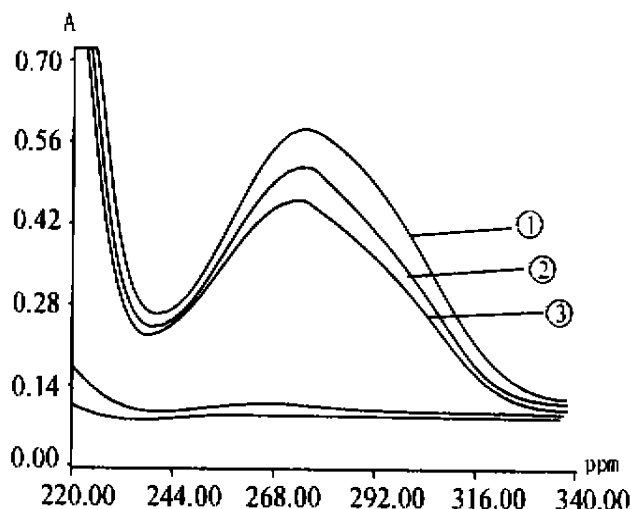
2.1 有关协萃效应研究的领域非常广阔,在分析分离技术方面的应用也十分广泛。虽然对三元体系萃取的应用并不多,关于其萃取机理讨论就更少,但一般加入第3种溶剂是为了避免第三相的生成或提高萃取效率^[5]。

本实验结果表明,A:B或A:C以4:1配比萃取,单宁酸平均含量分别为86.42%和89.40%;当A:(B+C)以4:1(B:C为1:3或3:1),单宁酸的含量分别为91.17%和90.90%;当A:(B+C)之比为3:1(B:C=3:1)时,单宁酸平均含量可达92.76%。比工业单宁酸含量高约13个百分点,说明协萃效应在溶剂萃取单宁酸过程中是较明显的。同时,也证明了本实验提纯倍子单宁酸工艺路线是有效的。

2.2 少量水的存在对溶剂法提纯单宁酸也有一定的影响。本实验结果见表5。

由表5可知,大多数情况下微量水的存在可增加鞣质在有机溶剂中的溶解度,C与A单独配比例外。

2.3 考虑到单宁酸在提纯过程中可能发生氧化、聚合、水解等反应,从而改变单宁的物化性质。因此,在低温、低压条件下,可得到较好质量、较为满意收率的单宁酸。本实验在55~70℃和压力在79.980 KPa左右条件下,得到的产品颜色浅、质量稳定。



附图 标准单宁酸、提纯单宁酸、工业单宁酸溶液浓度和吸光度关系

Fig. Correlation of Concentration and Extinction of Standard, Purification, Industrial Tannic Acid Solution

1 标准单宁酸; 2 提纯单宁酸; 3 工业单宁酸
2' 提纯单宁酸非单宁; 3' 工业单宁酸非单宁

表5 微量水存在下单宁酸含量
Tab. 5 Content of Tannic Acid under Conditions of Microwater

溶 剂	单宁酸含量/%
A : B	86.42
A : (B+E)	89.51
A : C	89.40
A : (C+E)	86.89
A : B : C	85.95
A : B : (C+E)	87.42

参 考 文 献

- 1 张文德. 植物鞣质化学及鞣料. 北京: 轻工业出版社, 1985. 26
- 2 翟羽坤. 一个值得重视的研究开发领域——丹宁化学. 适用技术市场: 1995(2): 3~4
- 3 北京医学院、北京中医学院. 中草药化学成分. 北京: 人民卫生出版社, 1980. 494
- 4 张文德. 植物鞣质化学及鞣料. 北京: 轻工业出版社, 1985. 26~27
- 5 徐光胤, 王文清, 吴瑾光等. 萃取化学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 143

责任编辑 时亚丽
(下转第344页)

参 考 文 献

- 1 陈国达. 地洼区k—后地台阶段的一种新型活动区. 陈国达, 郭令智, 张伯声等编. 中国大地构造问题. 北京: 科学出版社, 1965. 1~52
- 2 朱夏. 我国中新生界含油气盆地的大地构造特征及有关问题. 陈国达. 中国大地构造问题. 北京: 科学出版社, 1965. 117~140
- 3 车自成, 姜洪训编著. 大地构造学概论. 西安: 陕西科学技术出版社, 1987. 297~306
- 4 新疆维吾尔自治区地质矿产局. 新疆维吾尔自治区区域地质志. 北京: 地质出版社, 1993. 399~567
- 5 周立发, 赵重远, 郭忠铭著. 阿拉善及邻区沉积盆地的形成与演化. 西安: 西北大学出版社, 1995. 1~16

责任编辑 张每玲

The Phasic Property and Irreversibility of the Geological Functions

Feng Qiao¹⁾ Zhao Sihai²⁾

(1)Department of Geology, Northwest University, 710069, Xi'an; 2)S&T Cadre Institute for
Advanced Studies, 710002, Xi'an)

Abstract The various and complicated geological functions, which the earth has undergone since it was formed, are discussed from the structural function, the organism evolution, the basin development and so on. It is suggested that their formation and development have the typical phasic property and irreversibility in the process of the very long geological history on the earth. They determined that the structural mechanism, the organism evolution and the basin formation could be very different, and have the cyclic characteristic of the progressive deformation to varying historical periods on the earth. The cyclic progressive deformation of geological functions might be controlled by the internal power-agency, and also might come beyond the earth, the mechanism of which must be further researched.

Key words phasic property; irreversibility; geological function

~~~~~  
(上接第 315 页)

## A Technological Study of Applying Solvent-Extraction Process to Purifying Industrial Tannic Acid

Zhang Qiang

(Institute of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** The test is to purify the solvent-extraction process of industrial tannic acid. The test has been proceeded by extractive temperature, crucial time, mesh size and compounds of some ordinary organic solvents used. The result has shown that the content of industrial tannic acid was risen from 78%~80% to 92.76%, colour of products was changed into light and mass of products is stable.

**Key words** extraction; solvent; gallnut; tannic acid