

维生素 B₆树脂法脱色初探

范云鸽* 史作清 路延龄 施荣富 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

关键词 维生素 B₆, 脱色, 大孔吸附树脂

中图分类号: O627; TQ463

合成得到的维生素 B₆ (Vit B₆), 粗产品为黄色到棕色粉末, 必须经 2 次活性炭脱色, 结晶, 才能合格. 粉末炭脱色后一般不能回收重复使用, 部分产品因吸附在活性炭上会造成产品收率降低, 而且脱色工艺中常需热过滤, 开放式的操作会对工作环境造成污染. 大孔吸附树脂用于天然产物的提取分离, 近年来发展十分迅速, 在药物、抗生素提纯、工业废水、废液的净化等方面也得到广泛应用, 在天然色素的提取^[1,2], 产品的脱色方面也显示出了独特的作用^[3,4]. 本文探讨了用吸附树脂法对 Vit B₆ 的脱色纯化.

Vit B₆ 标样和粗品由上海新亚药厂提供, H 103 树脂, AB-8 树脂为南开大学化工厂产品, 其余树脂自制^[5]. 仪器为 721 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂. DDS-11A 型电导率仪, 上海第二分析仪器厂. 将经乙醇溶胀后, 水洗、抽干的树脂 0.2 g, 加入 10 mL 5% Vit B₆ 粗品溶液, 静态吸附一定时间, 测定 420 nm 处的吸光度, 计算树脂脱色率.

进行动态脱色实验时, 分别取 50 mL 已处理好的 AB-8 及 H 103 树脂, 装入直径 1.5 cm 玻璃柱内, 通质量分数 20% 的 Vit B₆ 粗品溶液动态脱色, 控制流速为每小时一倍树脂床体积 (1 BV/h), 以 50 mL 为一组收取脱色液, 用 721 型分光光度计测定脱色后溶液在 420 nm 处的吸光度. 在相同浓度下, E_{420} 值大表示有色杂质含量高, 脱色效果差.

结果与讨论

Vit B₆ (6-甲基-5-羟基-3,4-吡啶二甲醇盐酸盐)^[6,7] 分子结构中含有季铵离子, 微溶于乙醇, 易溶于水, 可视为离子型化合物. 分离纯化 Vit B₆ 有 2 条途径, 一是用阳离子交换树脂使其交换而与杂质分离, 但树脂的交换容量是有限的. 另一条途径是截留杂质而使易溶于水的 Vit B₆ 留在溶液中而与杂质分离. Vit B₆ 粗品溶液以 1 cm 比色皿, 水为参比时在 420 nm 处有较大的吸光度, 故在此波长下测定经过脱色后溶液的吸光度. 在用活性炭进行脱色实验时, Vit B₆ 水溶液的脱色率高于 Vit B₆ 醇溶液的脱色率, 说明有色杂质有一定的酯溶性, 可以选用大孔吸附树脂吸附除去 Vit B₆ 粗品中的色素杂质.

首先选择几种比表面积不同的苯乙烯-二乙烯苯型大孔吸附树脂静态处理吸光度为 0.782 的 5% Vit B₆ 粗品溶液, 得到表 1 的静态筛选结果. 由表中可见, 树脂的脱色率随其比表面增大而增高; 同时也可看出若达到吸附平衡后, 交联树脂的脱色效果优于一般大孔树脂. 其中, 用甲苯-苯甲醚后, 交联的 ToH-AnH 树脂脱色效果较好, H103 树脂更好一些.

依据静态筛选结果, 选用表 1 中脱色较快的 AB-8 树脂, 和达吸附平衡后脱色率较高的 H103 树脂进行 Vit B₆ 的动态脱色实验. 50 mL 树脂装柱, 粗品 Vit B₆ 配成质量分数 20% 的水溶液, 控制流速为 1 BV/h, 以一床体积为一组收集脱色液, 测定脱色液在 420 nm 处的吸光

度 E_{420} ,结果列于表 2. 表中可见, H103树脂脱色效果优于 AB-8树脂. 表 2中第 5组 $E_{420\text{ nm}}$ 值低于第 4组,是由于中间停流过夜使吸附时间延长的缘故.

Tab. 1 Decolorizing efficiency of adsorption resins by static method

Resin samples	Constitution	Sp. surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Decolorizing efficiency %	
			After 24 h	After 96 h
Ads-1	DVB— C_6H_5 —CHCN copolymer	290	32. 2	74. 7
Ads-2	DVB— C_6H_5 —CHCONHR copolymer	390	40. 0	75. 4
AB-8	DVB— C_6H_5 —CHCOOR copolymer	500	63. 3	77. 7
ToH	Post-crosslink with toluene	670	43. 1	85. 9
XyH	Post-crosslink with xylene	570	38. 6	81. 1
AnH	Post-crosslink with anisole	400	45. 0	86. 6
H103	Post-crosslink resin	800	46. 5	89. 5

Tab. 2 Decolorization of Vit B6 solution by dynamic method

Group		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H103	E_{420}	0. 048	0. 151	0. 156	0. 199	0. 150	0. 150	0. 227	0. 267	0. 345	0. 347
	Decolorizing efficiency %	95. 5	85. 9	85. 4	81. 4	86. 0	86. 0	78. 8	75. 0	67. 8	67. 6
AB-8	E_{420}	0. 111	0. 252	0. 286	0. 367	0. 337	0. 427	0. 465	0. 482	0. 515	0. 544
	Decolorizing efficiency %	89. 6	76. 4	73. 3	65. 7	68. 5	60. 1	56. 5	55. 0	51. 9	49. 2

Vit B6溶液经树脂脱色后,需用水将树脂空隙中的 Vit B6洗涤下来,以减少其损失. 以水洗液的电导值检测洗涤液中 Vit B6含量,结果见表 3.

Tab. 3 Effect of water washing

Amount of water(BV^*)		1	2	3	4	5	6
H103	Electrical conductivity of washing water $\times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	2. 25	2. 27	3. 23	3. 85	4. 76	7. 69
	Vit B6/%	4. 5	4. 4	2. 2	1. 6	0. 7	0. 40
AB-8	Electrical conductivity of washing water $\times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	2. 17	4. 0	5. 17	9. 43	41. 7	
	Vit B6/%	4. 8	1. 4	0. 6	0. 2	0. 04	

* 1 BV bed volume was 50 mL.

从表 3可以看出, AB-8树脂较 H103树脂容易洗涤,用 3倍树脂床体积的水洗涤 AB-8,即可洗至流出水中的 Vit B6含量降至 1%以下, H103树脂却需 5倍床体积的水洗涤. 因此,若想减少 Vit B6的损失,必要的水洗是不可缺少的,可考虑将水洗液套用.

洗涤过的树脂用工业乙醇处理,可将其吸附的色素洗脱下来. 用乙醇以 1 BV (50 mL) /h 流速再生树脂,再生流出液吸光度见表 4. 可以看到, AB-8树脂较 H103树脂再生容易, 2倍床体积的乙醇已将树脂吸附的大部分色素洗脱,而 H103树脂却需用醇碱才能有效再生.

Tab. 4 Regeneration of color loaded resins

Volume of regenerate solution / BV^*	1	2	3	4	5
H103 effluent $E_{420\text{ nm}}$	9. 9	2. 38	10. 36	4. 5	2. 84
AB-8 effluent $E_{420\text{ nm}}$	13. 5	3. 66	1. 42	0. 62	

* Regenerated by a first treatment with 95% EtOH for 2 bed volumes, then with 3% NaOH-70% EtOH-H₂O.

20%的 Vit B6水溶液用树脂脱色,脱色温度有一定影响,溶液经脱色后,杂质的去除使 Vit B6纯度提高,在温度较低时 (低于 20℃),很快析出结晶,堵塞树脂,使脱色无法进行. 温度升高,树脂对色素的吸附量下降,脱色效果差. 因此树脂法脱色应在 20~ 35℃间进行.

由于 H103树脂再生较困难,选用 ToH树脂进行循环对比实验,取树脂 10 mL装柱,加

100 mL 20% Vit B6粗品溶液以 1 BV/h 流速进行吸附脱色,用 4倍床体积的水淋洗树脂,然后用 2.5倍床体积的 5% NaOH-70% EtOH-H₂O溶液再生树脂,水洗至 pH约为 8时用 10 mL 稀盐酸(0.1 mol/L)淋洗后,即可循环再用.

脱色实验结果列于表 5.从表 5结果可看出,To H树脂经 6次循环使用后,脱色性能没有明显下降.但经树脂脱色后溶液中仍有一些黄色素残留,将溶液再串联一 10 mL的 00K 7阳离子交换树脂柱吸附后,溶液的吸光度进一步下降(表 5实验 1,2),或者将经树脂脱色后溶液再加入质量体积比为 2%的活性炭在 70~80℃加热搅拌 30 min,趁热过滤,然后测吸光度(表 5实验 3,4);所得结果说明残余色素中有部分离子性色素,吸附树脂不能将其吸附去除.

Tab. 5 E₁₂₀ values of decolorization sorption-regeneration cycles

Cycle Number	1	2	3	4	5	6
To H resin effluent	0.209	0.192	0.210	0.183	0.178	0.207
Effluent from cation exchanger	0.080	0.077				
Decolorized by active carbon			0.053	0.052		

参 考 文 献

1 范云鸽 (FAN Yun-Ge),刘永宁 (LIU Yong-Ning),史作清 (SHI Zuo-Qing), *et al.* 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 1994, **15**(9): 1412

2 周小华 (ZHOU Xiao-Hua),康佳捷 (KAN G Jia-Jie),单学民 (SHAN Xue-Min). 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), 1995, **11**(5): 455

3 刘永宁 (LIU Yong-Ning),史作清 (SHI Zuo-Qing),范云鸽 (FAN Yun-Ge), *et al.* 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 1994, **15**(1): 154

4 张立伟 (ZHANG Li-Wei),赵春贵 (ZHAO Chun-Gui),董建华 (DONG Jian-Hua), *et al.* 化学世界 (*Huaxue Shijie*), 1999, (2): 84

5 范云鸽 (FAN Yun-Ge),史作清 (SHI Zuo-Qing),施荣富 (SHI Rong-Fu), *et al.* 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), 1998, **14**(1): 31

6 中华人民共和国药典 (Zhonghua Renmin Gongheguo Yaodian), 1990 639

7 詹豪强 (ZHAN Hao-Qiang). 中国食品用化学品 (*Zhongguo Sipin Yong Huaxuepin*), 1997, (4): 26

Decolorizat on of Vitamin B6 by Adsorption Resins

FAN Yun-Ge^{*}, SHI Zuo-Qing, LU Yan-Ling, SHI Rong-Fu, HE Bing-Lin
(State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Some macroreticular adsorption resins were used for decolorization of vitamin B6 in aqueous solution. The results show that the resins with higher specific surface have a higher decolorizing efficiency. The decolorizing process of resin AB-8 was more rapid. Resin H103 had high decolorizing efficiency, but wasn't easily regenerated. Treatment of crude Vitamin B6 solution by adsorbent To H allows for multiple regeneration cycles without loss of decolorization properties. The decolorization of the crude Vitamin B6 was 85% .

Keywords Vitamin B6, decolorization, macroreticular adsorption resin