

文章编号 1000-5013(2003)02-0179-05

异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系的溶解度和液液相平衡

谭平华 林金清 陈培钦 林其忠

(华侨大材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 用浊点法测定在常压和 35℃ 下, 异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系的平衡溶解度, 及该体系的液液相平衡数据. 绘制相应的溶解度图和相图, 结合回归溶解度经验方程($R = 0.999$), 并探讨这种双水相体系形成的条件和相平衡的初步规律. 实验结果表明, 异丙醇-磷酸氢二钾-水能形成稳定的双水相体系, 其成相的质量分数范围为磷酸氢二钾(0 ~ 0.728 6)、水(0 ~ 0.681 4)、异丙醇(0 ~ 1.00). 该双水相体系有可用于物质的萃取、分离和纯化.

关键词 异丙醇, 磷酸氢二钾, 浊度法, 双水相, 溶解度

中图分类号 TQ 028.4

文献标识码 A

双水相体系在生物物质的分离和纯化中, 表现出一些独特的优点, 是一种具有潜在应用价值的分离新技术. 然而, 以高聚物/高聚物和高聚物/盐为成相剂的双水相体系^[1~3], 由于成本过高, 在经济上丧失了技术上的优势. 因而, 研究开发其它双水相体系, 成为目前双水相萃取技术研究的热点. 现有的研究表明, 异丙醇、乙醇等低成本的普通有机物与无机盐和水以适当质量分数混合时, 也能形成双水相体系^[4,5]. 即所谓的有机溶剂/无机盐双水相体系. 这种新型的双水相体系具有 3 种优点. (1) 大幅度降低原料成本. (2) 省去反萃步骤, 降低操作费用. (3) 试剂低毒、低粘度, 传质和分相速度快. 霍清等人^[6]用乙醇-磷酸氢二钾-水体系分离中药甘草的有效成分时发现, 该体系是行之有效的分离手段. 因此, 开展普通有机物/无机盐双水相体系的研究和开发, 有潜在的应用价值. 但是, 目前对有机溶剂/无机盐双水相体系的形成条件和成相规律尚缺乏研究. 本文研究异丙醇-磷酸氢二钾-水体系的溶解度和液液相平衡关系.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

(1) 原料: 无水异丙醇(AR 级, 纯度 99.7%, 广东省汕头市西陇化工厂), 磷酸氢二钾(AR 级, 纯度 99.0%, 广东汕头市西陇化工厂); 蒸馏水(自制). (2) 仪器: Sartorius BS110S 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司), 501 超级恒温槽(上海实验仪器厂), 78-1 型磁力加

热搅拌器(上海南汇电讯器材厂).

1.2 实验方法和分析方法

1.2.1 溶解度的测定 溶解度测定采用浊点法. 首先用电子天平准确称取适当质量的磷酸氢二钾放入到 50 mL 容量瓶中, 然后移取 20 mL 的水加入到容量瓶中. 同时称量所加入水的质量, 再放在水浴里搅拌, 直到磷酸氢二钾完全溶解. 温度与水浴缸里保持平衡后, 慢慢地加入异丙醇, 到出现浑浊现象为止. 取出擦干, 称取整个瓶子总量, 差减法计算异丙醇所加入的量. 根据以上数据计算各组分的质量分率和回归方程, 并绘制曲线.

1.2.2 临界点的测定 从溶解度曲线中选取一个比较接近于临界点的节线配制溶液. 在平衡分相的过程中, 多加一点异丙醇, 溶液马上浑浊; 再加一点水时, 溶液及时澄清; 再点加一点高浓度的磷酸氢二钾溶液, 溶液又马上出现浑浊. 如此反复多次. 如果使以上浑浊溶液静止数小时, 会发现上下相体积大致相等, 从而可以判定该组成点为临界点(磷酸氢二钾为 0.093 6, 异丙醇为 0.266 9, 水为 0.639 5).

1.2.3 相平衡的测定 以溶解度曲线图为指导, 选取大致合适的系统点配制溶液, 最后定容到 50 mL. 然后分别取上、下相溶液各 10.0 mL, 测定上、下相密度 $\rho_{\text{上}}$ 和 $\rho_{\text{下}}$. 将上下相溶液各 10.0 mL 放在干燥器里干燥到恒重, 得到不含结晶水的磷酸氢二钾质量, 并换算为含结晶水的磷酸氢二钾的质量. 根据物料平衡方程和密度方程, 可以计算出上下相的体积和质量. 即

$$V_{\text{上}} = (m_{\text{总}} - \rho_{\text{下}} V_{\text{总}}) / (\rho_{\text{上}} - \rho_{\text{下}}),$$

$$V_{\text{下}} = (m_{\text{总}} - \rho_{\text{上}} V_{\text{总}}) / (\rho_{\text{下}} - \rho_{\text{上}}),$$

$$m_{\text{上}} = \rho_{\text{上}} V_{\text{上}}, \quad m_{\text{下}} = \rho_{\text{下}} V_{\text{下}}.$$

根据上下相中磷酸氢二钾的质量分率, 由溶解度等温经验方程可计算出异丙醇、水的质量分率. 其数据的好坏由相图的杠杆规则来取舍. 实验过程中, 体系温度控制在 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 容量瓶始终放在恒温水浴里并搅拌 30 min. 该装置的浊点法测定的可靠性, 已在本实验室做了验证^[1]. 同时, 为了确保整个体系测定数据的准确性, 实验开始就验证了含结晶水的磷酸氢二钾与干燥后不含水的磷酸氢二钾差值, 以及干燥容量瓶与放入水中容量瓶擦干后的差值. 由数据表 1 可知, 误差可以忽略.

表 1 实验误差验证

编号	干燥瓶重	擦干瓶重	绝对误差	含结晶水	不含结晶水	换算为含结晶水	绝对误差
1	27.483 6	27.483 8	0.000 2	13.436 2	10.256 7	13.435 8	0.000 4
2	30.125 1	30.125 6	0.000 5	15.652 4	11.948 3	15.651 7	0.000 7
3	27.312 5	27.312 6	0.000 1	17.741 3	13.543 3	17.741 1	0.000 2

2 结果与讨论

2.1 异丙醇-磷酸氢二钾三元体系的溶解度分析

由实验得到异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系溶解度数据, 如图 1, 2 所示(质量分数为 w , 下同). 由图 1, 2 可以看出, 在异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系中, 随着异丙醇质量分数的增加, 磷酸氢二钾的溶解度呈减少趋势, 而水的质量分数先上升到最大值(0.681 4), 然后再逐渐下降. 当异丙醇质量分数小于 0.05 时, 磷酸氢二钾溶解度随异丙醇质量分数的变化敏感, 即异丙醇只是从变化至 0.05 之间, 磷酸氢二钾就从 0.72 降至 0.38. 同样, 当磷酸氢二钾质量分数

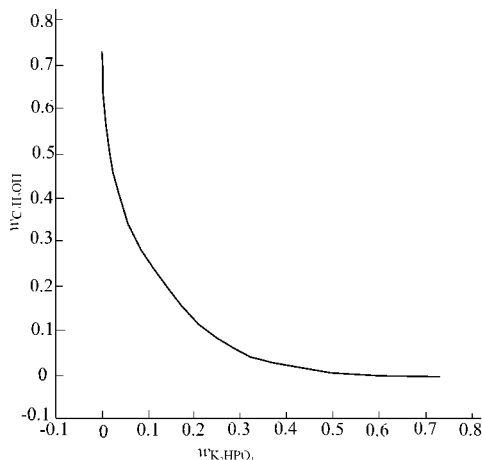


图 1 磷酸氢二钾与异丙醇溶解关系

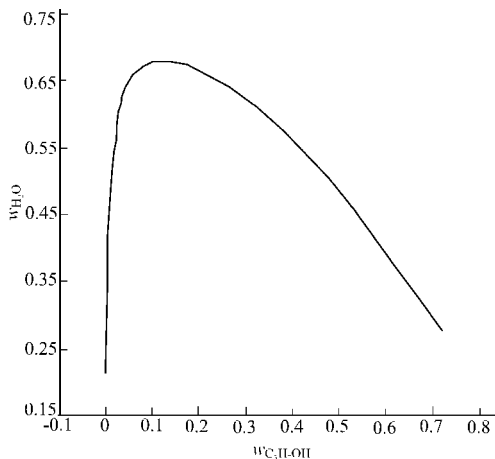


图 2 磷酸氢二钾与水溶解关系

小于 0.025 时, 异丙醇的溶解度变化对磷酸氢二钾质量分数的变化也相当敏感. 当异丙醇质量分数在 0.05 与 0.38 之间时, 这种现象变化缓慢. 以上这些现象, 可定性归结于磷酸氢二钾离子水合作用与异丙醇-水的氢键作用谁占优势. 同时, 也说明了, 溶剂-溶剂作用力与溶剂-溶质作用力随它们的质量分数变化而变化.

2.2 等温溶解度经验方程

溶解达到饱和时, 液液两相达到平衡. 根据相律, 三组分两相平衡体系的自由度数为 3. 这 3 个变量是由温度、压力和任一个组分组成的. 因此, 当温度、压力一定时, 只要知道体系中任一组分的组成, 就可以推算出其它两组分的组成, 即可选取体系中任意两个物质的组成数据进行关联. 本文选取磷酸氢二钾与异丙醇实验数据进行回归, 得到异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系在常压和 35 °C 条件下, 其溶解度经验方程为

$$y = 0.234419e^{\frac{-x}{0.00687}} + 0.5334e^{\frac{-x}{0.13515}},$$

式中, y 为异丙醇的质量分数, x 为磷酸氢二钾的质量分数, 水的质量分数可由归一化方程计算得到. 由经验方程作溶解度曲线, 如图 3 所示. 其相关系数大于 0.999. 在实验质量分数 (0 ~ 0.7286) 范围内, 经验方程能很好的描述异丙醇-磷酸氢二钾-水三元系在常压和恒温下的溶解度之间的关系.

2.3 相平衡分析

在常压和 35 °C 的条件下, 异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系的相平衡曲线 (质量分数), 如图 4 所示. 在这个三角形溶解相图中, 系线 AB 把整个区域划分为三部分: 为单相区; 为双相区; 为三相区. 即两个液相和一个固相. 我们从图 2, 4 中可以看出, 三元系异

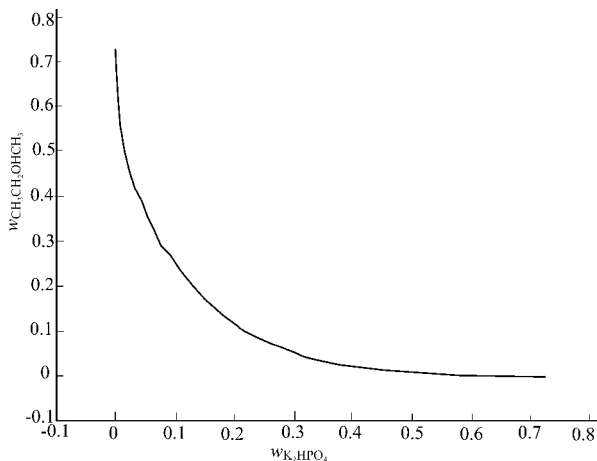


图 3 磷酸氢二钾与乙醇曲线拟合

丙醇-磷酸氢二钾-水在理论上能够形成双水相的质量分数, 其范围为磷酸氢二钾 0~0.728 6, 水 0~0.681 4, 异丙醇 0~1.00. 为了更直观地看出相平衡组成, 我们把三角形相图换成直角相图, 如图 5 所示. 从相图可以看出, 异丙醇-磷酸氢二钾-水双水相体系中, 当上相异丙醇质量分数过大或下相磷酸氢二钾质量分数过大时, 上相异丙醇或下相磷酸氢二钾将占总体优势. 而且这种趋势随着曲线向两端靠近时, 质量分数变化的更加明显. 它对于形成生理环境的液-液相平衡萃取体系, 显然是不合适的. 过高的异丙醇或磷酸氢二钾, 很容易使绝大多数生物活性物质变性. 所以从相图中选取异丙醇小于 0.4 的上相体系, 有利于发挥双水相温和和生理液相环

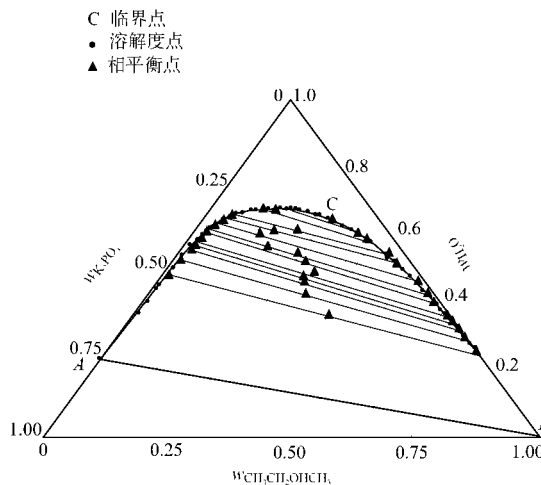


图 4 磷酸氢二钾与异丙醇的三角相图

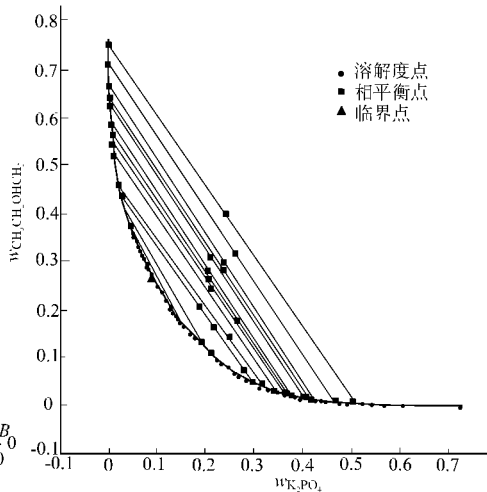


图 5 磷酸氢二钾与异丙醇的直角相图

境的优势. 从理论上讲, 对这种普通有机物-无机盐-水构成的液-液相平衡体系, 其热力学行为的描述是一个复杂的问题. 这需要考虑到溶剂水化作用、离子水化作用, 以及电解质离子的静电作用等作用力对整个体系相分离的贡献和影响. 目前普遍认为, 这种体系的相分离是无机盐和有机物争夺水分子作用的结果. 本文仅从定性角度对实验的现象作些可能的探讨性的解释. 溶剂-溶剂的相互作用力和溶剂-溶质的相互作用力, 是决定液-液相分配的主要因素. 但遗憾的是, 目前对于这种相互作用机理还不清楚, 因此有待于溶液理论进一步发展. 不过, 已有的研究表明, 极性溶剂的强力相互作用, 使得整个溶液体系在一定程度上是有序排列. 也就是说, 长程无序, 短程有序. 而非极性溶剂由于相互作用力比较微弱, 使得整个体系杂乱无章. 因而, 作者认为, 就是由于这种分子在两相的排列不同, 在空间上产生的空间阻隔效应, 从而导致了相分离, 形成双水相现象.

3 结束语

(1) 本文建立了一种双水相液液相平衡数据的实验测定方法. 由实验得到了在常压和 35 条件下, 异丙醇-磷酸氢二钾-水双水相体系的溶解度数据和液液相平衡数据. 为该体系的分离应用和今后进一步从理论上分析和计算平衡规律奠定了基础. (2) 实验表明, 异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系形成的双水相体系性质稳定, 上下相清澈、透明, 静止数月没有任何变化. (3) 普通有机物-无机盐-水形成的双水相的分相过程, 可能取决于粒子间作用力的过程. 对于

本体系, 上下相的组成取决于磷酸氢二钾离子水合作用力与异丙醇的氢键作用力大小。(4) 异丙醇-磷酸氢二钾-水双水相体系中, 异丙醇和无机盐的质量分数都较高而水的质量分数较低, 因此, 其相环境不如高聚物双水相体系温和。

参 考 文 献

- 1 Li Chan, Ouyang Fan, Bai Jinghua. Extractive cultivation of lactococcus lactis using a polyethylene glycol/MgSO₄ · 7H₂O aqueous two-phase system to produce nisin[J]. Biotechnology Letters, 2000, 22(10): 843 ~ 847
- 2 Wu Youting, Venancio A, Pereira M, et al. Separation of endo-polygalacturonase using aqueous two-phase partitioning[J]. Journal of Chromatography, 2001, (929A): 23 ~ 29
- 3 谭天伟, 沈忠耀. 双水相萃取分离技术的评价和展望[J]. 微生物学通报, 1996, 23(6): 368 ~ 370
- 4 王志华, 马会民, 马泉莉等. 双水相萃取体系的研究[J]. 应用化学, 2001, 18(3): 173 ~ 175
- 5 Ariel L. Model phase separations of proteins using aqueous/ethanol components[J]. Biotechnology Techniques, 1998, 12(5): 363 ~ 365
- 6 霍清, 林强, 赵玉娥. 利用双水相乙醇-磷酸氢二钾体系萃取甘草有效成分的研究[J]. 精细化工, 2002, 19(2): 65 ~ 67
- 7 曾颖. 溶剂反应萃取 L-赖氨酸热力学研究[D]. [学位论文]. 泉州: 华侨大学材料科学与工程学院, 2001. 13 ~ 14

Solubility and Liquid-Liquid Phase Equilibrium of a Ternary System of Isopropyl Alcohol-Potassium Hydrogen Phosphate-Water

Tan Pinghua Lin Jinqing Chen Peiqin Lin Qizhong

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract By applying turbidity analysis, the equilibrium solubility of a ternary system of isopropyl alcohol and potassium hydrogen phosphate and water as well as the data of liquid-liquid equilibrium of that system are determined at 35 °C and atmospheric pressure. Corresponding solubility diagram and phase diagram are drawn, and empirical equation of solubility ($R = 0.999$) is regressed. Moreover, the condition under which this aqueous two-phase system are formed and the tentative law of phase equilibrium are investigated. As shown by experimental results, the phase formation of a stable aqueous two-phase system depends upon the mass fraction of isopropyl alcohol ranging 0 ~ 1.00, potassium hydrogen phosphate ranging 0 ~ 0.728 6, and water ranging 0 ~ 0.681 4. This aqueous two-phase system can be used for extraction and separation and purification of substance.

Keywords isopropyl alcohol, potassium hydrogen phosphate, turbidity analysis, aqueous two-phase, solubility