

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Изучение фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония – вода
– н-пропанол в интервале 10–60°C

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Гусейновой Дарьи Рустамовны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.П. Смотров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

В 1896 году Мартинус Виллем Бейеринк случайно обнаружил водную двухфазную систему при смешивании водного раствора крахмала и желатина. После его открытия прошло более полувека, прежде чем шведский биохимик Пер-Оке Альбертсон использовал похожую систему для извлечения хлоропластов и опубликовал свои первые исследования [1]. Такие экстракционные системы получили название – «aqueous two-phase systems» (ATPSs), в русскоязычной литературе используется термин «двухфазные водные системы».

На данный момент двухфазные водные системы (ATPSs) обычно используются для жидкостной экстракции. Такие системы показали большой потенциал для очистки практически значимых биологических веществ. Двухфазные водные системы – это нетрадиционные экстракционные системы. Чаще всего для их получения используют водные растворы гидрофильного полимера (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт и др.), при добавлении соли-высаливателя в системе наблюдается расслоение. Нижняя фаза представляет собой раствор соли в воде, верхняя фаза – раствор полимера в воде. Верхний слой выполняет роль экстрагента. Однако применение систем с полимерами в крупных масштабах вызывает ряд трудностей в связи с высокой стоимостью полимеров и сложностью с обратной экстракцией из полимерсодержащей фазы.

В последнее время исследуют двухфазные водные системы, содержащие гидрофильные органические растворители, такие как этанол, пропанол-1, пропанол-2, ацетон. Выделим ряд преимуществ таких систем по сравнению с двухфазными водными системами на основе полимеров: меньшую стоимость, низкую вязкость и легкость извлечения соединений. Они успешно используются для выделения аминокислот, белков и других биологически активных веществ [2]. Одной из таких систем является тройная система сульфат аммония–вода–n-пропанол.

Цель работы: выявление фазовых состояний в тройной системе сульфат аммония–вода–н-пропанол с изменением температуры.

Задачи:

- Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол в интервале 10–60°C.
- Определить составы равновесных жидких фаз монотектического состояния, а также зависимость коэффициент распределения спирта между этими фазами.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. В работу входят две главы (обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов).

В первой главе были рассмотрены влияние различных солей на растворимость системы вода – спирт, использование водных двухфазных систем в качестве экстракционных. Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, визуально-политермический метод, политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония–вода–н-пропанол. Работа изложена на 50 страницах, содержит 25 иллюстраций и 1 таблицу.

Основное содержание работы

Объекты исследования. Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. В работе использовались три вещества: сульфат аммония, вода и пропиловый спирт.

Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Сульфат аммония квалификации “ч.д.а.” сначала растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили при 120°C. Образцы соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищённых от прямого воздействия солнечных лучей.

Препарат н-пропанола классификации «х.ч» («ЭКОС-1» ТУ 2632-106-44493179-07) дополнительной очистке не подвергался, поскольку показатель преломления измеренный нами ($n_D^{20}=1.3850$) совпадает с литературными данными [3].

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония–вода–н-пропиловый спирт использовали визуально-политермический метод. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов. К преимуществам этого метода относятся:

- 1) высокая точность определения температуры фазового перехода;
- 2) возможность его применения к системам из веществ, для которых аналитический метод является сложным или вообще не разработан;
- 3) возможность использования небольших количеств исследуемых веществ;
- 4) определение растворимости при температурах выше температур кипения жидких индивидуальных веществ.

Недостатками метода являются:

- 1) метод непригоден для определения составов равновесных фаз;
- 2) метод неприменим для исследования непрозрачных или сильно окрашенных веществ;

3) возможны субъективные ошибки, вносимые экспериментатором при визуальном наблюдении.

Несмотря на указанные недостатки, визуально-политермический метод благодаря его информативности широко применяется.

Методика эксперимента была следующая. При выполнении эксперимента, смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических весах ZAKTADI MECHANIK PRECYZYJNEJ (POLAND) с абсолютной погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г в стандартных ампулах марки ШПВ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Смеси готовили с учетом воды, содержащейся в препарате спирта. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостойкий химический стакан объемом 1 л. В интервале температур 10-60°C в качестве теплоносителя применяли бидистиллированную воду. Необходимую температуру в интервале температур 0-10°C поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт). Необходимую температуру измеряли с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ калиброванными децимальными ртутными термометрами с диапазонами 0–50, 50–100°C.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампул, отмечая визуально образование или исчезновение второй жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью, примерно 0.5 град/мин.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение или образование второй жидкой фазы. Каждое значение

температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердых фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней как со стороны более низких, так и более высоких температур.

Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в изучаемой системе твердая фаза характеризовалась положительным температурным коэффициентом растворимости). Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов, и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Составы критических растворов в двойной и тройной системах определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз. Отметим, что избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при высоких температурах, не оказывает заметного влияния на равновесия конденсированных фаз.

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях, составы которых изменялись по восьми сечениям треугольника состава изученной системы в интервале $10.0\text{--}60.0^\circ\text{C}$.

Смеси компонентов по сечениям I–V характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс пропилового спирта и воды.

Смеси компонентов по сечениям VI–VIII характеризовались переменным содержанием смеси пропилового спирта и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды.

Политермы сечений I–V аналогичны друг другу и состоят из двух кривых, отделяющих поля фазовых состояний: гомогенных растворов I, расслоения I_1+I_2 и монотектического равновесия I_1+I_2+S .

Политерма сечения VI состоит из двух кривых, отделяющих поля насыщенных растворов I_1+S и I_2+S от монотектического равновесия I_1+I_2+S . Теоретически эти две кривые должны смыкаться в одной точке, эта точка соответствует критической точке критической ноды. Исходя из вида политермы, что образование критической ноды должно происходить при очень низких температурах. Это свидетельствует о том, что сульфат аммония оказывает сильное высаливающее действие на смеси воды и пропилового спирта.

Смеси компонентов, составы которых отвечали сечениям VII и VIII, исследовали в ограниченном концентрационном интервале с небольшим содержанием спирта для того, чтобы уточнить границы поля расслоения. Политермы сечений VII и VIII аналогичны друг другу и состоят из одной кривой, отделяющей поле гомогенных растворов I от поля расслоения I_1+I_2 .

Для определения зависимости температуры фазового перехода от состава критической точки растворимости области расслоения были исследованы смеси компонентов пяти дополнительных сечений. Смеси характеризовались переменным содержанием сульфатом аммония и постоянным для каждого сечения соотношением масс воды и пропилового спирта. Зависимость температуры от состава смесей критических растворов представляет собой плавную, почти прямую линию. Температура мало влияет на состав критических растворов, такое поведение нетипично для систем соль–два растворителя.

На основе полученных политермических данных определена растворимость компонентов изученной тройной системы и построены изотермические фазовые диаграммы при шести температурах: 10.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0 и 60.0°C. При всех температурах на треугольнике состава существует монотектический треугольник с примыкающими к нему полями насыщенных

растворов и полем расслоения, а также поле гомогенно-жидкого состояния. Повышение температуры приводит к количественным изменениям. На диаграммах площадь монотектического треугольника и поля расслоения – увеличиваются, а полей насыщенных растворов и гомогенного состояния – уменьшается.

Для количественной оценки эффекта высаливания сульфатом аммония пропилового спирта из его водных растворов рассчитали коэффициенты распределения. С помощью изотермических диаграмм графически определили составы жидких фаз монотектического равновесия при шести температурах. Коэффициент распределения пропилового спирта рассчитывался как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектического состояния при определенной температуре. График зависимости коэффициента распределения от температуры представляет собой линию, с ростом температуры значение K_p увеличивается. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания пропанола из водных растворов сульфатом аммония.

Из изотерм также видно, что добавки пропилового спирта в раствор сульфата аммония резко уменьшают растворимость соли. Пробный расчет показал, что пропиловый спирт является эффективным антирастворителем для сульфата аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально-политермическим методом в интервале температур 10.0-60.0°C впервые изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по восьми сечениям треугольника состава тройной системы сульфат аммония – вода – пропиловый спирт. Установлено, что в смесях компонентов изученной системы осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное состояние, монотектическое равновесие, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли. Определена растворимость компонентов тройной системы.

2. Рассчитаны коэффициенты распределения этилового спирта между водной и органической фазами монотектического состояния при 10.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0 и 60.0°C. Повышение температуры усиливает эффект высаливания пропилового спирта из водных растворов сульфатом аммония. Установлено, что сульфат аммония оказывает значительное высаливающее действие на смеси пропилового спирта и воды.

Список использованных источников

1. Albertson, P.-A. Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two Phase Systems // *Advances in Protein Chemistry*. – 1970. – V. 24. – P.309–341.
2. Nan, E. Liquid–Liquid–Solid Triple-Phase Data for Aqueous Two-Phase Systems comprising Ethanol–1-Propanol–2-Propanol–Acetone and Salts / Williams, G. R., Song, H., Quan, J., Nie, H., & Zhu, L. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – V.58, №12. P.3314–3319.
3. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов.энциклопедия. – 1988–1998. – Т. 1–5.

