

离子液体萃取红霉素的热力学机理研究*

李宇亮** 李宏颖 张梦诗

(长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054)

摘要:以亲水性离子液体双水相体系[Emim]BF₄/NaH₂PO₄萃取红霉素为研究对象,旨在探究萃取过程的热力学机理;计算出摩尔反应配比和萃取平衡常数;通过 Arrhenius 方程和 Van't Hoff 方程分别计算出基本的热力学函数值 ΔH 、 ΔG 及 ΔS 。结果表明,该体系在室温下, K_{ex} 为 2.63×10^6 , m 为 1.5;相应的热力学数据分别为 $\Delta H = 42.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta G = -3.754 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 129.24 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; ΔG 为负值表明萃取过程可以自发的进行, ΔS 为正值表明红霉素从水相到离子液体相的迁移是一个可以自发进行的过程。

关键词:离子液体;红霉素;萃取;热力学;机理

中图分类号:TQ252.3 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1006-6055.2013.02.019

Thermodynamic Mechanism of Extraction of Erythromycin in Ionic Liquid Aqueous Two-phase System*

LI Yuliang** LI Hongying ZHANG Mengshi

(School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054)

Abstract: The thermodynamic mechanism of erythromycin in liquid aqueous two-phase system([Emim]BF₄/NaH₂PO₄) was studied. The effects of temperature, time, pH were investigated on the rate of erythromycin extraction. The molar reaction ratio and the extraction equilibrium constant were calculated. The basic thermodynamic functions ΔH , ΔG , and ΔS were calculated by the Arrhenius equation and Van't Hoff equation. The results show that, at room temperature and slightly acidic conditions, ΔG being negative value indicates that the extraction process can be spontaneous, and ΔS for the positive value indicates that erythromycin is a spontaneous process of migration from the aqueous phase to ionic liquids.

Key words: ionic liquid; erythromycin; extraction; thermodynamic; mechanism

1 引言

红霉素(Erythromycin)是针对革兰氏阳性菌有很好的抗菌作用的抗菌药物,在畜牧业上应用广泛,但是易产生残留,给食品安全带来隐患。欧盟规定食品中红霉素最大残留限量为 $200 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[1],我国于 2002 年将红霉素列入禁用兽药,并规定在食品中红霉素的残留量为不得检出,所以红霉素类抗生素的微量检测分析一直是学者们研究的热点。已报道的红霉素的主要检出方法有很多种^[2],其中离子液体双水相体系(ATPS)^[3]由于其操作条件温和、易于放大、可连续性操作、分相时间短、粘度低、萃取过程不易乳化且离子液体可以回收利用等的优势,在很多领域上引起了研究人员的愈来愈广泛的关注。邓凡政等^[4]用亲水性离子液体[Bmim]BF₄和 KH₂PO₄形成的双水相体系对牛血清白蛋白(BSA)进行萃取,取得较高的萃取率。刘庆芬等^[5]用离子液体[Bmim]BF₄和 NaH₂PO₄形成的双水相体系萃取青霉素 G,其萃取率可达 93.7%。

关于萃取过程的热力学研究目前侧重于常用有机溶剂^[6,7],目前尚未见到其他有关离子液体萃取红霉素的相关热力学机理的研究报道。本文以离子液体双水相萃取体系[Emim]BF₄/NaH₂PO₄为研究对象计算出基本的热力学函数值,对相关研究和离子液体双水相体系的实际应用提供理论依据。

2 实验方法

2.1 试剂和仪器

离子液体[Emim]BF₄(纯度 99%),上海成捷化学有限公司;红霉素标准品(纯度 99.9%),Sigma 公司;磷酸二氢钠,硫酸,盐酸等均为分析纯。

电子天平(TP-114 型 德国赛多利斯集团公司);微波合成仪(WX4000 型 上海屹尧分析仪器公司);电热恒温水浴锅(GL-HH-S11-8 型 天津市泰斯特仪器有限公司);旋转蒸发器(RE52 型 上海亚荣生化仪器厂);恒温磁力搅拌器(81-2 型 上海圣科仪器设备有限公司)。

2.2 红霉素的测定方法

红霉素的测定采用盐酸-硫酸法^[8]。准确量取 0.05 mL 红霉素标准溶液,置于 25 mL 具塞比色管中,分别加入 5.0 mL HCl 和 12.5 mL H₂SO₄,充分混匀后静置 30 min 用 HCl 定容。以试剂空白作为参比,在 482 nm 波长处测定器吸光度。

2.3 萃取率的计算

萃取率 E 为红霉素在离子液体相中的量与总量之比,

$$E = \frac{C_{aq,0} - C_{aq}}{C_{aq,0}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $C_{aq,0}$, 萃取前水相中红霉素的浓度, mg/mL; C_{aq} , 萃取后水相中红霉素的浓度, mg/mL。

3 结果与讨论

3.1 离子液体相图

离子液体双水相的相图有利于研究离子液体的详细信息以及体系的理化性质,从而更好地指导对待萃取液体的萃取方案确定及其机理解释。按照盐酸-硫酸法得到所需数

* 国家自然科学基金(20777029),教育部博士点基金项目(200807100004),中央高校基本科研业务费专项资金(CHD2011JC094,CHD2012JC063)资助

** E-mail:99279817@qq.com; Tel:13891928683

据,绘制出离子液体双水相体系[Emim]BF₄/NaH₂PO₄的相图,如图1所示,其中w₁是离子液体[Emim]BF₄的质量分数,w₂是NaH₂PO₄的质量分数,w₃是水的质量分数。

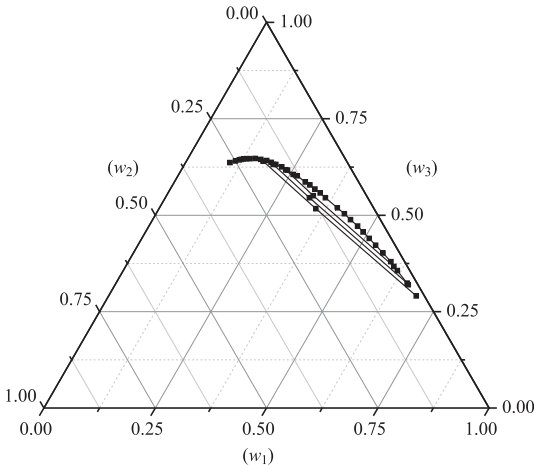
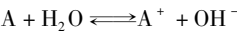


图1 离子液体双水相体系[Emim]BF₄/NaH₂PO₄相图
Figure 1 The phase diagram of [Emim]BF₄/NaH₂PO₄

3.2 离子液体对红霉素的萃取热力学研究

红霉素(C₃₇H₆₇NO₁₃,简称为A)在水溶液中存在如下解离平衡:



式中,A表示水溶液中的红霉素分子,A⁺表示存在于水溶液中的红霉素离子。在水溶液中,水的离子积(K_w)可以表示为。那么红霉素的解离平衡常数K_b可以表示为:

$$K_b = \frac{[A^+] \cdot [OH^-]}{[A]}$$

当溶剂体系采用的离子液体为[Emim]BF₄(简称为EB)时,萃取分离红霉素(简称为A),假设萃取反应按照下式进行:A⁺+EB $\rightleftharpoons$ [A·EB]_o+H⁺,当溶液达到萃取平衡后,萃取平衡常数为K_{ex}可以表示为:

$$K_{ex} = \frac{[A \cdot EB]_o [H^+]}{[A^+] [EB]_o} \tag{2}$$

式中,下标(o)表示有机相,无下标表示水相。红霉素在离子液体中的分配比D为:

$$D = \frac{[A \cdot EB]_o}{[A]} = \frac{[A \cdot EB]_o [H^+] K_b}{[A^+] K_w} \tag{3}$$

将式(2)带入到式(3)中,并取对数整理,可得:
 $lgD = lgK_{ex} - lg[EB]_o + lgK_b - lgK_w$

已知,K_w=1×10⁻¹⁴,红霉素的pK_b=8.8,红霉素A与离子液体EB的摩尔反应配比为m,有:

$$lgD + 5.2 = lgK_{ex} - mlg[EB]_o \tag{4}$$

同时,已知分配比D和萃取率E有如下换算关系:

$$D = \frac{E}{1 - E}$$

在同一温度下,设置离子液体的不同溶度,得到达到平衡时红霉素的萃取率,可以计算达到分配比。根据作图法,按式(2)确定萃取平衡常数。采用lg[EB]_o~lgD+5.2作图,根据直线的斜率和截距,可以求得反应摩尔配比和萃取

平衡常数。

3.3 离子液体的摩尔反应配比和萃取平衡常数

以不同浓度的离子液体对红霉素进行萃取,考察萃取剂浓度对萃取平衡的影响。将离子液体[Emim]BF₄加入到萃取体系中,改变离子液体的浓度,得到图2并计算得到反应速率常数和摩尔反应配比。

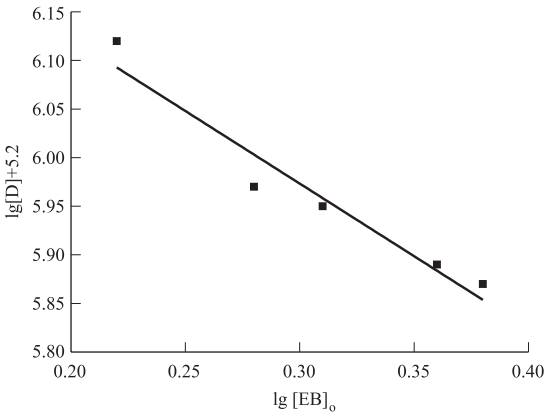
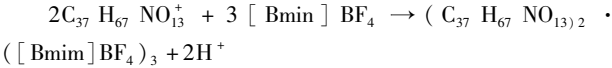


图2 离子液体的萃取平衡关系图

Figure 2 The extraction balance relations of different ionic liquids

将实验结果按照作图法确定萃取平衡常数,采用lg[EB]_o~lgD+5.2作图,根据直线的斜率和截距,可以求得反应摩尔配比m=1.4939,整合为1.5,萃取平衡常数K_{ex}=2.63×10⁶,R²=0.9413。由以上分析可知,离子液体萃取红霉素属于离子缔合过程,离子液体萃取红霉素按照如下反应方程式进行:



3.4 热力学函数的确定

离子液体萃取红霉素是一个可逆反应,正向(红霉素进入离子液体相)、逆向(红霉素从离子液体相分离)都可以进行。其正、逆反应速率常数分别为k₁和k₋₁,正向、逆向反应的活化能分别为E_{a,1}和E_{a,-1}。当萃取达到平衡时,得到平衡常数K_{ex},那么存在如下关系式:

$$K_{ex} = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{5}$$

根据Arrhenius方程 $\frac{dlnk_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2}$ 和 $\frac{dlnk_{-1}}{dT} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$ 可得:

$$\frac{dln(\frac{k_1}{k_{-1}})}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2} \tag{6}$$

将式(5)带入式(6),可得:

$$\frac{dlnK_{ex}}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2} \tag{7}$$

将式(7)与化学反应的Van t Hoff方程式对比,可以得到反应的焓变:

$$\frac{dlnK_{ex}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{8}$$

ΔG与ΔS可根据式(9)、(10)计算得到:

$$\Delta G = -2.303RTlgK_{ex} \tag{9}$$

(下转第233页)

参考文献

- [1] 姜琳琳. 水产品中拟除虫菊酯类农药残留检测方法的研究[J]. 福建水产, 2009, 2: 66-71.
- [2] 蒋长征, 戎江瑞, 张立军, 等. 宁波市养殖水产品拟除虫菊酯类农药残留调查[J]. 卫生研究, 2007, 36: 692-693.
- [3] 王旗, 刘庆, 李俊, 等. 水蛭、海马药材拟除虫菊酯类农药残留分析[J]. 中药材, 2007, 30: 392-395.
- [4] ARREBOLA F J, MARTÍNEZ-vidal J L, FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ A, et al. Monitoring of pyrethroid metabolites in human urine using solid-phase extraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chimica Acta, 1999, 401 (1-2): 45-54.
- [5] BAILEY H, DEANOVIC L, REYES E, et al. Diazinon and Chlorpyrifos in Urban Waterways in Northern California[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2000, 19 (1): 82-87.
- [6] FRANCESC A, TURRILLAS E, PASTORAND A, et al. Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection[J]. Analytical Chimica Acta, 2005, 553 (1-2): 50-57.
- [7] ALBASEER S S, RAO R N, SWAMY Y V, et al. An overview of sam-

ple preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil [J]. Journal of the Chromatography A, 2010, 1 217 (35): 5 537-5 554.

- [8] PAP T, HORVÁTH V, TOLOKAÁN A, et al. Effect of solvents on the selectivity of terbutylazine imprinted polymer sorbents used in solid-phase extraction[J]. Journal of the Chromatography A, 2002, 973 (1-2): 1-12.
- [9] CARO E, MARCEÉ R M, CORMACK P A G, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction of naphthalene sulfonates from water [J]. Journal of the Chromatography A, 2004, 1 047 (2): 175-180.
- [10] SELLERGREN B. Direct Drug Determination by Selective Sample Enrichment on an Imprinted Polymer [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66: 1 578-1 582.
- [11] WEISS R, MOLINELLI A, JAKUSCH M, et al. Molecular imprinting and solid phase extraction of flavonoid compounds [J]. Bioseparation, 2001, 10 (6): 379-387.
- [12] ZHOU S N, LAI E P C, MILLER J D. Analysis of wheat extracts for ochratoxin A by molecularly imprinted solid-phase extraction and pulsed elution [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378 (8): 1 903-1 906.

作者简介

刘菁华(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 食品安全;
史西志(1979-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向: 生物安全。

(上接第 229 页)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

当温度为 303.15 K 时, 分别利用公式(8)、(9)和(10), 计算出离子液体 [Bmim]BF₄ 萃取红霉素的各热力学参数, 结果如下: $\Delta H = 42.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta G = -3.754 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 129.24 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 。

从热力学函数值可以得出, ΔG 为负值表明萃取过程可以自发的进行。溶质在互不相溶的两相间分配的主要驱动力之一是疏水效应, 经典的疏水效应的热力学特点是正的熵贡献, ΔS 为正值, 表明红霉素从水相到离子液体相的迁移是一个可以自发进行的过程, 离子液体与红霉素之间的相互作用要大于红霉素和水之间的相互作用。

4 结论

文章以亲水性离子液体双水相体系 [Emim]BF₄/NaH₂PO₄ 萃取红霉素为研究对象, 得出以下结论: 1) 摩尔反应配比和萃取平衡常数分别为 $K_{\text{ex}} = 2.63 \times 10^6$, $m = 1.5$; 2) 热力学数据 ΔG 为负值表明萃取过程可以自发的进行, ΔS 为正值表明红霉素从水相到离子液体相的迁移是自发进行的过程。

参考文献

- [1] Committee for veterinary medicinal products erythromycin summary report [S]. The European Agency for the Evaluation of Medicinal Prod-

ucts Veterinary. Medicines and Information Technology Unit; EMEA/MRL/720199-Final January 2002.

- [2] 马春宏, 李东影, 王仁章, 等. 红霉素类抗生素分析研究进展[J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2008, 27 (4): 62-65.
- [3] HAN Juan, WANG Yun, YU Cuilan et al. Extraction and determination of chloramphenicol in feed water, milk, and honey samples using an ionic liquid/sodium citrate aqueous two-phase system coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2011, (399): 1 295-1 304.
- [4] 邓凡政, 郭东方. 离子液体双水相体系萃取分离牛血清白蛋白 [J]. 分析化学研究简报, 2006, 34 (10): 1 451-1 453.
- [5] 刘庆芬, 胡雪生, 王玉红, 等. 离子液体双水相萃取分离青霉素 [J]. 科学通报, 2005, 50 (8): 756-759.
- [6] 刘雪颖, 杨锦瑜, 陈晓伟, 等. t-BAMP 分离铷钾萃取机理及热力学函数研究 [J]. 核化学与放射化学, 2007, 29 (3): 151-155.
- [7] 章凯, 黄国林, 陈中胜. 微波辅助萃取柠檬皮中果胶动力学及热力学研究 [J]. 食品科学, 2010, 31 (15): 107-111.
- [8] HAN Juan, WANG Yun, LI Yanfang, et al. Equilibrium Phase Behavior of Aqueous Two-Phase Systems Containing 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Ammonium Tartrate at Different Temperatures; Experimental Determination and Correlation [J]. Journal of chemical & engineering data, 2011, 56: 3 679-3 687.
- [9] HSIEH Y N, HUANG P C, SUN I W, et al. Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra trace PAHs in water samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 557 (1-2): 321-328.