

木糖在5种醇类溶剂中溶解度的测定和关联

孙学习^{1,2}, 李 涛¹, 计新静¹, 任保增¹, 樊耀亭¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中州大学 化工食品学院, 河南 郑州 450044)

摘 要: 用动态法分别测定了木糖在甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇中的溶解度数据, 温度范围分别为 280.65 ~ 321.35 K、288.25 ~ 329.05 K、303.15 ~ 343.55 K、293.55 ~ 334.85 K 和 296.95 ~ 337.55 K, 结果显示木糖在非极性溶剂中溶解度很小; 运用 Apelblat 模型和 $\lambda-h$ 模型对实验数据进行了关联, Apelblat 模型和 $\lambda-h$ 模型的总平均相对偏差分别为 1.0%、3.8%, Apelblat 模型的偏差均小于 2%, 优于 $\lambda-h$ 模型。

关键词: 木糖; 溶解度; 关联; 醇类溶剂

中图分类号: O622.3; O645.12

文献标志码: A

0 引言

木糖是一种五碳醛糖, 分子结构如图 1 所示, 为无色至白色结晶或针状性粉末, 不易被人体消化吸收, 低热值, 不易被腐败菌发酵, 具有明显的双歧杆菌活性, 能够起到调节人体生理功能, 增加机体免疫力, 预防疾病发生等作用。木糖与其它种类低聚糖相比, 具有用量少、耐热、耐酸、耐储存等特性。因此, 木糖可应用于酸性、需高温处理的食品中, 且少量添加即可有特定的保健功效^[1]。木糖在食品、医药、轻工等领域有着广泛的用途。它可以作为甜味剂加工成糖尿病人专用食品, 可以降低人体血糖, 是糖尿病人的辅助治疗剂, 在轻工业中木糖可以代替甘油作保湿剂^[2]。

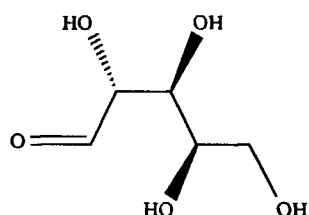


图 1 木糖分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of xylose

玉米芯中木糖的含量高达 35% ~ 40%^[3], 笔者对玉米芯预处理后进行厌氧生物发酵制氢, 获

得了很好的效果^[4], 在产氢过程后期, 发酵液中产生大量的有机酸醇物质, 影响产氢过程的进一步进行。为了研究酸醇物质对木糖产氢过程的影响, 实验采用动态升温法测定木糖在 5 种醇类溶剂中的溶解度, 为研究木糖的产氢过程、木糖的利用和工艺改进提供了基础的科学数据。

1 实验部分

1.1 实验装置及原料

超级恒温器 (CS501-SP), 精度为 0.1 K; 电子分析天平 (FA2104A); 精密温度计, 精度为 0.1 K; 磁力加热搅拌器 (XK78-2); 木糖 (99.5%), 精制后经高效液相色谱 (Daojin LC-10A) 分析, 质量分数大于 99.1%, DSC (STA409PC-luxx) 测定其熔点是 (418.7 ± 0.2) K, 熔化热为 $(33\,946.6 \pm 5.0)$ J/mol; 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇均为分析纯试剂, 生产商为天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

实验中的木糖溶解度采用动态法测定^[5-6]。向带夹套的玻璃溶解釜中加入一定的溶剂, 再加入准确称量的溶质; 而后向夹套内通入循环水, 循环水来自超级恒温水浴, 开启磁力搅拌器, 使固液两相充分混合。激光监视系统观察固相的溶解情

收稿日期: 2011-04-24; 修订日期: 2011-07-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2009CB220005); 国家自然科学基金资助项目 (90610001; 20871106)。

作者简介: 孙学习 (1978-), 男, 河南扶沟人, 郑州大学博士研究生, 中州大学讲师, 主要从事生物质能源等方面的研究。通讯作者: 任保增 (1962-), 男, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, E-mail: renbz@zzu.edu.cn。

况,在溶解的开始阶段,信号较小,波动较大,随着固相溶解的不断进行,信号不断增大,变化趋于平缓.当加入的溶质完全溶解后继续向溶解釜中加入称量好的溶质,继续搅拌直至不溶解为止,开始升温,并对一定时间间隔内的信号值进行对比.根据信号变化的大小调节升温速率,当信号变化大时,快速升温,当变化小时,缓慢升温,当接近固液平衡时,控制升温速率小于0.1 K/h.随着溶解的不断进行,固相不断进入液相.当最后一粒固体颗粒进入液相的瞬间,信号达到最大值,趋于稳定.记下此时的温度,并停止升温.这一温度即为实验给定体系溶解度所对应的温度.

2 结果与讨论

2.1 实验装置的可靠性检验

由于国内外文献中未查到木糖在有机溶剂中的溶解度数据,将三聚氰胺在水中溶解度的实验值与文献值^[7]进行了比较.由图2可看出,三聚氰胺在水中的溶解度 x 的测定值与文献值有较好的吻合度,说明溶解度测定方法准确可靠.

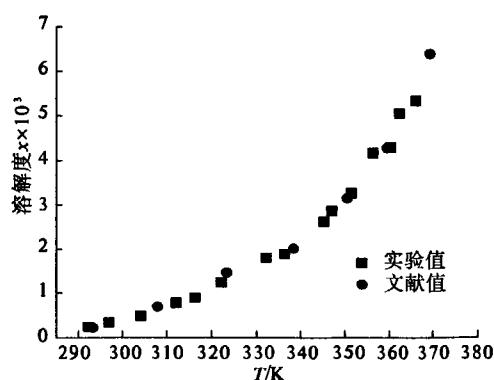


图2 三聚氰胺在水中的溶解度

Fig.2 Solubilities of melamine in water

2.2 溶解度实验结果

实验测定木糖在甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇中的溶解度数据,结果列于表1;其中 x 是溶质的摩尔分数, T 为绝对温度.将实验值和Apelblat模型计算值进行了拟合,结果如图3所示.由图可知木糖在甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇中的溶解度数据随温度的升高而增加,实验数据表明木糖在有机溶剂中的溶解度很低,而且在甲醇中的溶解度相比其他溶剂要高,在正丁醇中的溶解度最低.出现这种现象的原因可以用相似相溶的原理解释,相似相溶是指“极性相似的

两者互溶度大”.例如,非极性、弱极性溶质易溶于非极性、弱极性溶剂^[8].从图1可以看出木糖有很强的极性,因此其在极性溶剂的溶解度较大,而在非极性溶剂中溶解度较小.

表1 不同温度下木糖在不同溶剂中的溶解度实验数据

Tab.1 Mole fraction solubility of Xylose

溶剂	T/K	$x \times 10^3$	T/K	$x \times 10^3$
木糖 + 甲醇	280.65	1.598	303.35	4.932
	283.15	1.810	304.95	5.217
	286.55	2.097	307.15	5.917
	288.95	2.400	309.35	6.577
	291.75	2.709	311.65	7.363
	294.15	3.119	314.35	8.212
	297.55	3.654	316.75	9.165
	300.55	4.143	318.75	10.10
	301.35	4.450	321.35	11.23
	302.85	4.699		
木糖 + 乙醇	288.25	0.451 9	309.35	1.683 0
	290.25	0.562 1	312.95	1.897 0
	292.65	0.622 6	316.15	2.204 0
	295.95	0.797 9	319.85	2.437 0
	300.05	1.006 0	322.95	2.743 0
	302.65	1.139 0	325.75	2.965 0
	304.55	1.315 0	329.05	3.201 0
	306.75	1.488 0		
木糖 + 正丙醇	303.15	0.198 1	322.95	0.928 2
	305.95	0.273 8	325.25	1.084 0
	308.65	0.344 4	327.75	1.284 0
	311.35	0.414 1	330.15	1.516 0
	314.15	0.493 7	332.75	1.748 0
	316.15	0.573 2	335.35	1.983 0
	317.85	0.649 8	337.95	2.192 0
	319.55	0.746 3	341.35	2.464 0
	321.15	0.821 8	343.55	2.684 0
木糖 + 异丙醇	293.55	0.118 3	316.35	0.688 9
	297.15	0.150 9	318.85	0.773 5
	301.15	0.237 6	321.15	0.858 0
	303.95	0.314 0	323.85	0.949 6
	307.05	0.393 5	326.25	1.056 0
	309.15	0.462 8	328.95	1.199 0
	311.55	0.534 1	331.85	1.386 0
	313.95	0.608 5	334.85	1.621 0
	296.95	0.123 2	322.65	0.801 9
木糖 + 正丁醇	301.25	0.181 7	325.45	0.904 2
	304.95	0.253 6	327.85	1.004 0
	307.85	0.343 8	330.65	1.120 1
	311.15	0.436 5	332.95	1.209 0
	314.35	0.492 5	335.85	1.232 0
	317.25	0.604 6	337.55	1.336 0
	319.95	0.691 1		

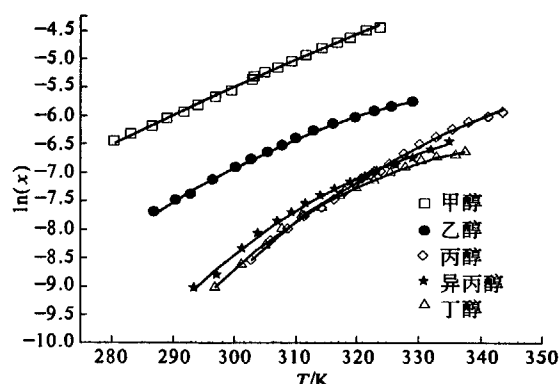


图3 木糖在5种醇类溶剂中的溶解度实验值和 Apelblat 模型计算值关联

Fig.3 The correlation for solubility of xylose by the Apelblat Equation Model

2.3 实验数据的不同模型关联

2.3.1 $\lambda-h$ 模型

1980 年, Buchowski 等^[9]研究了活度、溶解度与温度的关系,发现 $\ln(1-\alpha_2)$ 是温度倒数的线

表2 各体系中 $\lambda-h$ 模型和 Apelblat 模型参数回归结果及平均相对偏差

Table 2 Parameters of the apelblat and $\lambda-h$ equation and absolute average relativeDeviation for five systems

体系	$\lambda-h$ 模型			Apelblat 模型			
	λ	h	$e/\%$	A	B	C	$e/\%$
木糖+甲醇	0.299 80	14 433.19	2.5	-72.595	-702.12	12.176	1.30
木糖+乙醇	0.081 87	55 123.85	4.4	460.820	-25 199.00	-67.279	0.92
木糖+正丙醇	0.142 30	47 398.82	3.5	629.210	-36 035.00	-90.801	1.10
木糖+异丙醇	0.094 13	65 155.04	4.6	1153.900	-59 258.00	-169.160	0.85
木糖+正丁醇	0.061 16	95 993.82	3.9	1133.700	-58 429.00	-166.130	0.96

2.4 模型比较

相对偏差 e 定义为

$$e = \left(\frac{x_i - x_{ci}}{x_i} \right) \times 100\% \quad (3)$$

平均相对偏差 \bar{e} 根据以下公式进行计算:

$$\bar{e} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i - x_{ci}}{x_i} \right| \times 100\% \quad (4)$$

式中: x_i 是溶解度的实验值; x_{ci} 为溶解度计算值; N 为实验点。

为了描述 Apelblat 模型和 $\lambda-h$ 模型的精确度,对各模型计算值与实验值的平均相对偏差进行了计算,如表 2 所示. Apelblat 模型和 $\lambda-h$ 模型的总平均相对偏差分别为 1.0% 和 3.8%. 从表 2 可以看出,对于各体系的溶解度数据,特别是乙醇和异丙醇体系,Apelblat 模型的关联结果优于 $\lambda-h$ 模型。

3 结论

(1) 采用动态法分别测定了木糖在甲醇、乙

性函数,由此导出了二元体系固液相平衡的溶解度方程,因方程中含有参数 λ 和 h ,因而称为 $\lambda-h$ 方程. $\lambda-h$ 方程是一种半经验方程,方程形式为

$$\ln \left[1 + \frac{\lambda(1-x)}{x} \right] = \lambda h \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (1)$$

式中: x 为溶质的摩尔分数; T 为绝对温度; T_m 是溶质的熔点. 回归得到的参数 λ 和 h 值列于表 2 中。

2.3.2 Apelblat 模型

Apelblat 溶解度模型是在假定溶液的热焓随温度线性变化,从 Clausius-Clapeyron 方程推得溶解度随温度的变化关系为^[7,10]

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2)$$

式中: x 为溶质的摩尔分数; T 为绝对温度; A 、 B 、 C 为参数. 通过实验数据回归得到的 A 、 B 、 C 参数值列于表 2 中。

醇、丙醇、异丙醇和正丁醇中的溶解度数据,实验数据表明木糖在有机溶剂中的溶解度很低,在甲醇中的溶解度相比其他溶剂高。

(2) 运用 $\lambda-h$ 方程和 Apelblat 方程对实验数据进行了关联,得到各模型的参数,并计算各体系的平均相对偏差;采用 Apelblat 模型的平均偏差均小于 2%,优于 $\lambda-h$ 模型。

参考文献:

- [1] 邵佩兰,朱小红,徐明,等.用蒸煮法从玉米芯提取木糖的研究[J].宁夏农学院报,2002,23(1):37-38.
- [2] 尤新.玉米深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2004:334.
- [3] 胡祈淮,罗楚平,李讯,等.以玉米芯木糖为碳源的草菇木糖酶的发酵条件[J].无锡轻工大学学报,2004,23(2):94-97.
- [4] 张淑芳,潘春梅,樊耀亭,等.玉米芯发酵法生物制氢[J].生物工程学报,2008,24(6):1085-1090.
- [5] CUI Tie-bing, LUO Ting-liang, ZHANG Chen, et al.

- Measurement and correlation for solubilities of naphthalene in acetone, toluene, xylene, ethanol, heptane and 1-butanol [J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 1065 – 1068.
- [6] JIA Qing-zhu, MA Pei-sheng, MA Shao-na, et al. Solid-Liquid Equilibria of Benzoic Acid Derivatives in 1-Octanol [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(5): 710 – 714.
- [7] APELBLAT A, MANZURO E. Solubilities of manganese, cadmium, mercury and lead acetates in water from $T = 278.15$ K to 340.15 K [J]. *J Chem Thermodyn*, 2001, 33: 147 – 153.
- [8] DEAN J A. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. 15th ed. New York: Mc Graw-Hill, 1999.
- [9] BUCHOWSKI H, KSLAZCAK A, PLETRZYK S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids [J]. *J Phys Chem*, 1980, 84: 975 – 979.
- [10] APELBLAT A, MANZURALA E. Solubilities of o-acetylsalicylic, 3, 5-dinitrosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from $T = (278$ to $348)$ K [J]. *J Chem Thermodyn*, 1999, 31: 85 – 91.

Measurement and Correlation for Solubility of Xylose in Five Alcoholic Solvents

SUN Xue-xi^{1,2}, LI Tao¹, JI Xin-jing¹, REN Bao-zeng¹, FAN Yao-ting¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemistry and Food Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Using a dynamic method, the solubility of xylose in methanol, ethanol, propanol, isopropyl alcohol, and 1-butanol has been determined experimentally from (280.65 to 321.35, 288.25 to 329.05, 303.15 to 343.55, 293.55 to 334.85, and 296.95 to 337.55) K respectively; and the solubility of xylose is very low in the polar solvents. The experimental data were correlated with the Apelblat equation and $\lambda - h$ model. The calculated results show that Apelblat equation and $\lambda - h$ model have average deviation of 1.0% and 3.8% respectively. Apelblat equation model has less deviation than that of the $\lambda - h$ model, which was less than 2% in five alcoholic solvents.

Key words: xylose; solubility; correlation; alcoholic solvent

(上接第41页)

Influence of pH Value on Crystal Structure and Microstructure of Aluminum Hydroxide

DU Xue-lian, SUN Yao-zu

(Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: The paper systematically investigates the influence of pH value on the crystalline phase and microstructure of aluminum hydroxide synthesized by the chemical liquid deposition method by XRD, ATR-FTIR, and TEM analytical techniques. The results indicate that with increasing pH value from 5 to 11, the crystal structure of aluminum hydroxides precipitated from the solution varies from amorphous phase through bohmite [γ -Al(OH)₃] to bayerite [α -Al(OH)₃]; and the corresponding morphology of the aluminum hydroxide particles changes from the ultrafine floccules through blowballs with 50 nm average diameter then to the irregular agglomerates with 150 nm average diameter. That indicates that the pH value of solution remarkably influences the microstructure, morphology, grain diameter, and aggregation of aluminum hydroxide synthesized by the chemical liquid deposition method.

Key words: aluminum hydroxide; chemical liquid deposition; pH value; crystalline phase; microstructure