

离子液体双水相体系相平衡研究进展

周艳红, 张 川

(陕西国际商贸学院, 陕西 咸阳 712046)

摘 要:离子液体相行为及相关组分的影响规律对萃取过程的研究、分离工艺流程的选择和设计至关重要, 在生物分子的分离与纯化方面也显示了广阔的应用前景。主要对离子液体双水相体系相平衡在国内外的研究进展进行了叙述, 探讨了研究中存在的问题, 为深入探究其应用提供参考。

关键词:离子液体; 双水相体系; 相平衡

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0081-06

前 言

传统萃取分离技术的萃取剂是挥发性强、毒性大的有机溶剂, 其对环境造成的危害越来越受到人们的关注, 离子液体双水相体系萃取分离是近年来出现的一种新型体系分离, 可作为传统溶剂的替代剂。离子液体毒性小、不挥发、可循环使用, 它的阴、阳离子种类可进行选择性的设计, 且对水、无机物、有机物及聚合物等都表现出了良好的溶解能力。同时, 离子液体双水相体系具有分离条件温和、分相时间短、萃取过程不易乳化等优点。本文就离子液体双水相体系的发现、发展进行了详细的综述, 同时对研究中存在的问题进行了探讨, 为深入探究离子液体双水相体系的应用提供参考。

1 国外离子液体双水相体系相平衡研究

离子液体双水相体系研究始于2002年, Dupont等^[1]在合成离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[C_4mim][BF_4]$)时意外发现KCl和 $[C_4mim][BF_4]$ 之间存在盐析效应。Rogers等^[2]对这种盐析效应做了进一

步研究, 并提出了“离子液体双水相”这一新概念。离子液体双水相通常指由一种亲水性离子液体、一种无机盐(磷酸盐, 碳酸盐, 氢氧化物等)和水形成的体系, 这个体系一般会形成上相富含离子液体, 而下相富含盐的两相, 所以称为离子液体双水相, 后期证明其在萃取分离方面有很好的应用前景。随后对亲水性离子液体1-丁基-3-甲基-咪唑氯化盐 $[Bmim]Cl + KOH/K_2HPO_4/K_3PO_4 + H_2O$ 体系及咪唑类、吡啶类、季胺类和季磷类^[3]与 $K_3PO_4/K_2HPO_4/K_2CO_3/KOH/(NH_4)_2SO_4$ 体系的相图进行了研究, 发现它们都可以形成上相富含离子液体, 下相富含盐类的两相, 同时发现由于受水合吉布斯自由能的影响, 盐种类对体系成相能力的影响较大。最后测定了氯化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体($[C_4mim]Cl$)/ K_3PO_4 , K_2HPO_4 和 K_2CO_3 双水相体系的亚甲基迁移吉布斯自由能。

Zafarani-Moattar课题组^[4-6]测定了离子液体溴化1-丁基-3-甲基咪唑 $[C_4mim]Br$ 、 $[C_4mim]Cl + K_3PO_4/K_2HPO_4$ 双水相体系在不同温度下的液液平衡(LLE)数据, 并利用三参数Merchuk方程($w_1 = A \exp[(Bw_2^{0.5}) - (Cw_2^3)]$), w_1 为体系中离子液体质量百分含量, w_2 为无机盐质量百分含量, A, B, C 为Merchuk

收稿日期: 2015-09-10; 修回日期: 2016-02-04

作者简介: 周艳红(1983-), 女, 硕士, 从事溶液化学研究。Email: zhouyanhong8@126.com。

方程拟合参数)关联了双液线数据,同时利用扩展的 NRTL 模型关联了所获得的结线数据,如图 1 所示。

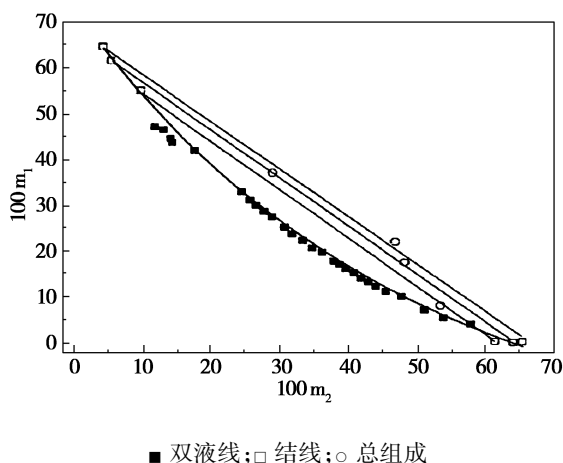


图 1 25 °C $[C_4mim]Br(1) + K_3PO_4(2) + H_2O(3)$ 体系相图

Fig. 1 The phase diagram for the $[C_4mim]Br(1) + K_3PO_4(2) + H_2O(3)$ at 25 °C

图中曲线称为双液线 (Binodal curve), 双液线以下的区域为单相区, 此时溶液为均一相, 不出现分层现象; 双液线以上的部分为两相区域, 此时溶液出现分层现象。连接双液线上两点的直线称为结线 (Tie-lines), 结线上点为溶液的总组成点。结线表明双水相达到平衡时上下相与总组成的关系, 在同一条结线上的各点处溶液的总组成不同, 但溶液平衡时都形成上下相组成相同的两相, 结线的长短是衡量两相间区别的尺度, 结线越长, 两相的性质差别就越大, 反之则小。

对部分亲水性离子液体与 K_3PO_4 双水相体系的液液相平衡数据及 L-色氨酸在其中的分配情况也进行过研究^[7-8], 通过探讨离子液体阳离子中烷基链的数目、长度、烷基中的双键、芳香环、羟基键以及离子液体阴离子等对相平衡及萃取的影响, 发现离子液体双水相体系对 L-色氨酸的分配系数远远大于传统双水相体系。

现将目前国外已经研究报道过的离子液体双水相体系相平衡总结于表 1 中。

表 1 国外离子液体双水相体系相平衡研究小结

Table 1 summary of ionic liquid aqueous two-phase system in foreign countries

课题组	研究的体系	研究的主要内容
Rogers	$[Bmim]Cl + KOH/K_2HPO_4/K_3PO_4 + H_2O$	相图及成相能力的影响因素
	咪唑类/吡啶类/季胺类/季膦类 + $K_3PO_4/K_2HPO_4/K_2CO_3/KOH/(NH_4)_2SO_4$	
Zafarani – Moattar	$[C_4mim]Br, [C_4mim]Cl + K_3PO_4/K_2HPO_4$	盐种类对成相能力的影响
Neves	$[C_4mim]Br/Cl + K_3PO_4$	烷基链烷基双键等对相平衡及萃取的影响

2 国内离子液体双水相体系相平衡研究

2007 年 Pei 等^[9-10]测定了离子液体 $[C_nmim]Br (n=4, 6, 8, 10) / [C_nmim]Cl (n=4, 6) /$ 醋酸盐咪唑类离子液体 $[C_nmim][CH_3COO] (n=4, 6, 8) + K_3PO_4/K_2HPO_4/K_2CO_3$ 双水相体系相平衡数据, 探讨了离子液体阴阳离子、盐种类及成相温度对离子液体双水相体系相图的影响。结果表明, 离子液体中

$[C_6mim]Br$ 的成相能力最强, 盐类 K_3PO_4 的成相能力最强, 温度对离子液体双水相成相的能力几乎没有影响, 对于实验中所获得的双液线及结线数据分别利用三参数 Merchuk 方程、Othmer-Tobias 方程^[11] $\left(\frac{w_3^b}{w_2^b}\right) = k_2 \left(\frac{w_3^t}{w_1^t}\right)^r$ 及 Bancroft 方程^[12] $\left(\frac{1-w_1^t}{w_1^t}\right) = k_1 \left(\frac{1-w_2^b}{w_2^b}\right)^n$, 进行了关联 (其中 w_1^t 为分层体系上相溶液中离子液体质量百分数; w_2^b 是下相溶液中无机盐质量百分数; 而

w_3^a 和 w_3^b 则分别代表上相和下相溶液中水的质量百分数; k_1 、 n 、 k_2 、 r 是方程拟合参数)。在后期的研究中,同时将 $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n = 4, 6, 8$) - $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 双水相体系用于胰蛋白酶、牛血清蛋白、 γ 球蛋白、L - 色氨酸^[13] 及细胞色素 C 的萃取上^[14], 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑双氰胺 ($[C_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$) + K_2HPO_4 双水相体系用于分离糖和牛血清蛋白 (BSA)^[15-16], 结果

发现萃取率受离子液体浓度、pH 值及温度的影响。Wu 等^[17] 发现了在聚丙二醇 (PPG) 中加入 1 - 烯丙基 - 3 - 甲基 - 咪唑氯盐 $[\text{Amim}]\text{Cl}$ 等离子液体时, 聚丙二醇 (PPG) 水溶液会分离成上相富集聚丙二醇 (PPG), 而下相富集离子液体的两相, 随后提出了聚丙二醇 (PPG) + 离子液体双水相体系这一新的体系。

表 2 国内离子液体双水相体系相平衡研究小结

Table 2 Summary of ionic liquid aqueous two-phase system in the domestic

课题组	研究的体系	研究的内容
王键吉	$[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n = 4, 6, 8, 10$) / $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 4, 6$) + K_3PO_4 / K_2HPO_4 / KOH / K_2CO_3 (PPG) / $[C_n\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ ($n = 4, 6, 8$)	相图、相平衡数据、胰蛋白酶、牛血清蛋白等萃取分离
邓岳峰	$[\text{Amim}]\text{Cl}$ + K_3PO_4 / K_2HPO_4 / K_2CO_3 + H_2O	双液相, 结线数据, $[\text{Amim}]\text{Cl}$ 回收
刘 锋	$[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ + K_2HPO_4	睾丸激素表睾酮萃取, 药栗碱的分析研究
林金清	$[C_4\text{mim}]\text{BF}_4$ + Na_2CO_3 $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 3, 4$) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Na_2CO_3 / $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ / $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ / Na_3PO_4 / NaH_2PO_4 / NaCl / $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ / Na_2SO_3 + H_2O	溶解度, 密度曲线
王 赞	$[\text{Pmim}][\text{BF}_4]$ + Na_3PO_4 / Na_2SO_3 / NaH_2PO_4 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ + Na_2CO_3 / Na_2HPO_4 / Na_2SO_4 / NaH_2PO_4 / NaCl / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O $[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ + K_2HPO_4 + H_2O	盐与离子液体成相能力; 离子液体双水相分离、富集及对环境和食物中的氯霉素、四环素抗生素的测定
胡满成	$[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n = 2, 3, 4, 3'$) + Rb_2CO_3 / Cs_2CO_3 + H_2O $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ / Br ($n = 2, 4, 6, 8$) + MNO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) + H_2O	相平衡数据及 L - 色氨酸的分配 平衡溶解度、密度及折光率

对 1 - 甲基 - 3 - 丙基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Pmim}][\text{BF}_4]$ + Na_3PO_4 / Na_2SO_3 / NaH_2PO_4 以及 $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 3, 4$) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Na_2CO_3 / $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ / $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ / Na_3PO_4 / NaH_2PO_4 / NaCl / $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ / Na_2SO_3 + H_2O 等离子液体双水相体系进行的研究发现^[18-22], 无机盐的成相能力, $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaCl}$, 且 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 比 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 更易形成两相; 离子液体的成相能力, $[C_4\text{mim}]\text{BF}_4 > [C_3\text{mim}]\text{BF}_4 > [C_2\text{mim}]\text{BF}_4$, 温度升高引起双

液相区减小, 结线斜率少许减小。同时, 对阿奇霉素和麦迪霉素^[23] 在离子液体 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ + Na_2CO_3 / Na_2HPO_4 / Na_2SO_4 / NaH_2PO_4 / NaCl + H_2O 双水相中的分配系数也进行了研究, 讨论了盐种类、浓度及萃取温度对阿奇霉素和麦迪霉素分配系数和萃取率的影响。随后, 又对环境和食物中的氯霉素^[24] 及四环素类抗生素^[25-28] 在 $[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ + K_2HPO_4 + H_2O 和 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O 体系中的分离和富集情况进行了研究。

Zhang 等^[29]首次发现了亲水性离子液体 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 可以与 L-脯氨酸、L-丝氨酸与甘氨酸形成两相溶液,且在成相能力方面,甘氨酸 > L-丝氨酸 > L-脯氨酸。随后还发现 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 与葡萄糖水溶液也能形成双水相,结线受温度的降低而增长,两相区随温度降低有所扩大^[30]。

对 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 双水相体系的溶解度和密度曲线研究发现,该体系既可以用来萃取分离,也可用来回收离子液体^[31]。同时邓岳峰等^[32]在研究 $[\text{Amim}]\text{Cl} + \text{K}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 双水相体系时,对离子液体也进行了回收,回收率高达 96.80%,充分说明了离子液体的可循环使用。

对离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 和 K_2HPO_4 形成的双水相体系的相平衡也进行了研究^[33],并用该体系成功萃取了人尿中的睾丸激素和表睾酮,这种方法不仅简便新颖,而且萃取率高,对离子液体的消耗量还少。后期的研究中又利用离子液体—盐双水相体系结合高效液相色谱法,分析了药栗壳中的药栗碱,这为中药成分的提取与研究提供了基础。

胡满成课题组^[34-37]考察了分层体系离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br} (n = 2, 3, 4, 3') + \text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 体系的双液线及结线组成,并探讨了 L-色氨酸在 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br} / [\text{C}_4\text{mim}]\text{Br} / [\text{C}_3'\text{mim}]\text{Br} + \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 双水相中的分配情况,探讨了温度、 Cs_2CO_3 浓度及离子液体结构对 L-色氨酸分配系数的影响,结果表明 4 种离子液体分相能力为, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br} > [\text{C}_3\text{mim}]\text{Br} > [\text{C}_3'\text{mim}]\text{Br} > [\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 。随后,着重考察了不分层体系 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}/\text{Br} (n = 2, 4, 6, 8) + \text{CsNO}_3/\text{RbNO}_3/\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡溶解度、密度和折光率曲线图。结果发现,盐质量分数随着离子液体含量逐渐增加而减小,离子液体阳离子的烷基链越长,体系中盐的质量分数越大。同时体系密度随离子液体的含量增加减小,随盐的百分含量减少而减小,离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ 是 4 种离子液体中密度最大的,因此当盐含量过少时,它表现出对体系密度的宏观影响,并未随盐含量减少而一直减小。同时还看到,烷基链增长时离子液体密度减小,不同体系的折光率

变化趋势基本一致,都是随离子液体含量增加而增大的单值曲线。

在研究过程中,为了确保实验结果的准确可靠性,将体系中得到的溶解度、密度和折光率用四参数经验方程^[38] ($Y = A + Bw_1 + Cw_1^2 + Dw_1^3$, 其中 Y 表示饱和溶液中盐的质量分数、密度或折光率; w_1 为离子液体的百分含量; A 、 B 、 C 、 D 是拟合参数)进行了拟合,发现实验的标准偏差均很小。

将目前国内已经研究报道过的离子液体双水相体系相平衡总结于表 2 中。

3 展 望

综观国内外离子液体双水相体系报道,其特点和问题可归纳如下。

1) 体系选择 离子液体双水相三元体系研究较为全面,而对于四元体系的报道相对较少。三元体系研究几乎涉及到了大多数的碱金属盐,但对铷、铯氯盐的报道较少,且被选择的离子液体仅限于咪唑类离子液体,研究的温度范围大都接近室温,体系仍然不完整,有待进一步拓展研究。

2) 研究方法 不分层体系研究了体系的溶解度、密度及折光率,探究了温度、离子液体结构(碳链的长度,离子液体阴离子)对溶解度、密度及折光率的影响,并用四参数经验方程对数据进行了拟合,确保数据的可靠性。分层体系研究了体系的双液线及结线,考察了温度、离子液体结构(碳链的长度,离子液体阴离子)对双液线的影响,对结线和双液线数据用一定的方程进行了拟合,结线数据的可靠性用 Othmer-Tobias 方程和 Bancroft 方程进行了验证。同时,对有关钠、钾盐方面体系的萃取率影响因素也进行了研究。

3) 理论预测 离子液体双水相体系的形成主要是因为盐析效应,两相溶液形成过程实质上是离子液体和无机盐争夺水分子的过程,双水相分层能力与离子液体的水溶性及无机盐的盐析能力有关。

4) 研究意义 开展离子液体相平衡研究,不仅拓宽了离子液体 + 水 + 无机盐体系,而且

丰富了溶液化学数据库,为盐的提纯、分离和萃取提供了理论指导,对生物分子的分离、纯化也拓展了新的途径。

参考文献:

- [1] Dupont J, Consorti C S, Suarez P A Z. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based room temperature ionic liquids[J]. Org. Synth, 2002, 79: 236 – 241.
- [2] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, *et al.* Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations[J]. Journal of The American Chemical Society, 2003, 125(22): 6632 – 6633.
- [3] Bridges N J, Gutowski K E, Rogers R D. Investigation of Aqueous Biphasic Systems Formed from Solutions of Chaotropic Salts with Kosmotropic Salts (Salt-Salt ABS) [J]. Green Chem, 2007, 9(2): 177 – 183.
- [4] Zafarani-Moattar M T, Hamzehzadeh S. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and potassium phosphate or dipotassium hydrogen phosphate at 298.15 K [J]. J. Chem. Eng. Data, 2007, 52(5): 1686 – 1692.
- [5] Zafarani-Moattar M T, Hamzehzadeh S. Phase diagrams for the aqueous two-phase ternary system containing the ionic liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide and Tripotassium Citrate at T = (278.15, 298.15 and 318.15) K [J]. J. Chem. Eng. Data, 2009, 54(3): 833 – 841.
- [6] Zafarani-Moattar M T, Hamzehzadeh S. Salting-Out Effect, Preferential exclusion and phase separation in aqueous solutions of chaotropic water-miscible ionic liquids and kosmotropic salts; effects of temperature, anions and cations [J]. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55(4): 1598 – 1610.
- [7] Neves C M S S, Ventura S P M, Freire M G. Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous diphasic systems [J]. J. Phys. Chem. B, 2009, 113(15): 5194 – 5199.
- [8] Ventura S P M, Neves C M S S, Coutinho J A P. Evaluation of Anion influence on the formation and extraction capacity of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems [J]. J. Phys. Chem. B, 2009, 113(27): 9304 – 9310.
- [9] Pei Y C, Wang J J, Liu L, *et al.* Liquid-liquid equilibria of aqueous diphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts [J]. J. Chem. Eng. Data, 2007, 52(5): 2026 – 2031.
- [10] Pei Y C, Wang J J, Liu L, *et al.* Liquid-liquid equilibria of aqueous diphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts [J]. J. Chem. Eng. Data, 2007, 52(5): 2026 – 2031.
- [11] Othmer D F, Tobias P E. Liquid-liquid extraction data-toluene and acetaldehyde systems [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1942, 34: 690 – 700.
- [12] Bancroft W D. On ternary mixtures [J]. J. Physical Chemistry, 1896, 1(1): 34 – 50.
- [13] Pei Y C, Li Z Y, Liu L, *et al.* Selective separation of protein and saccharides by ionic liquids aqueous two-phase systems [J]. Sci. China Chem., 2010, 53(7): 1554 – 1560.
- [14] Li Z Y, Pei Y C, Liu L, *et al.* (Liquid + Liquid) equilibria for (acetate-based ionic liquids + inorganic salts) aqueous two-phase systems [J]. J. Chem. Thermodyn, 2010, 42(7): 932 – 937.
- [15] Li Z Y, Pei Y C, Wang H Y, *et al.* Ionic Liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes [J]. Trac-Trend Anal Chem., 2010, 29(11): 1336 – 1346.
- [16] Pei Y P, Wang J J, Wu K, *et al.* Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins [J]. Sep. Purif. Technol., 2009, 64(3): 288 – 295.
- [17] Wu C Z, Wang J J, Pei Y C, *et al.* Salting-out effect of ionic liquids on poly(propylene glycol) (PPG): formation of PPG + ionic liquid aqueous two-phase systems [J]. J. Chem Eng. Data, 2010, 55(11): 5004 – 5008.
- [18] Wang Y, Xu X H, Yan Y S, *et al.* Phase behavior for the [Bmim]BF₄ Aqueous two-phase systems containing ammonium sulfate/sodium carbonate salts at different temperatures; experimental and correlation [J]. Thermochimica Acta, 2010, 501(1–2): 112 – 118.
- [19] Han J, Pan R, Xie X Q, *et al.* Liquid-liquid equilibria of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + sodium and ammonium citrate aqueous two-phase systems at (298.15, 308.15, and 323.15) K [J]. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55(9): 3749 – 3754.
- [20] Li C X, Han J, Wang Y, *et al.* Phase behavior for the aqueous two-phase systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and kosmotropic salts [J]. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55(3): 1087 – 1092.
- [21] Han J, Wang Y, Li Y F, *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]. J. Chem. Eng. Data, 2011, 56(9): 3679 – 3687.
- [22] Yu C L, Han J, Hu S P, *et al.* Phase diagrams for aqueous two-phase systems containing the 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/1-propyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and trisodium phosphate/sodium sulfite/sodium dihydrogen phosphate at 298.15 K; experiment and correlation [J]. J. Chem. Eng. Data, 2011, 56(9): 3577 – 3584.

- [23] Han J, Wang Y, Kang W B, *et al.* Phase equilibrium and macrolide antibiotics partitioning in real water samples using a two-phase system composed of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and an aqueous solution of an inorganic salt [J]. *Microchim Acta*, 2010, 169 (1 ~ 2): 15 ~ 22.
- [24] Han J, Wang Y, Yu C L, *et al.* Separation, concentration and determination of chloramphenicol in environment and food using an ionic liquid/salt aqueous two-phase flotation system coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2011, 685 (2): 138 ~ 145.
- [25] Wang Y, Xu X H, Han J, *et al.* Separation/enrichment of trace tetracycline antibiotics in water by [Bmim]BF₄ - (NH₄)₂SO₄ aqueous two-phase solvent sublation [J]. *Desalination*, 2011, 266 (1 ~ 3): 114 ~ 118.
- [26] Wang Y, Xu H, Yan Y S, *et al.* Phase Behavior for the [Bmim]BF₄ aqueous two-phase systems containing ammonium sulfate/sodium carbonate salts at different temperatures: experimental and correlation [J]. *Thermochim. Acta*, 2010, 501: 112 ~ 118.
- [27] Li C X, Han J, Wang Y, *et al.* Phase behavior for the aqueous two-phase systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and kosmotropic salts [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55: 1087 ~ 1092.
- [28] Yu C L, Han J, Wang Y, *et al.* Liquid-liquid equilibrium composed of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids + sodium carbonate aqueous two-phase systems and correlation at (288.15, 298.15, and 308.15) K [J]. *Thermochim. Acta*, 2011, 523: 221 ~ 226.
- [29] Zhang J M, Zhang Y Q, Chen Y H, *et al.* Mutual coexistence curve measurement of aqueous biphasic systems composed of [bmim][BF₄] and Glycine, L-Serine, and L-Proline, respectively [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52 (6): 2488 ~ 2490.
- [30] Chen Y H, Zhang S J. Phase behavior of (1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + 6 - (Hydroxymethyl) oxane - 2, 3, 4, 5-tetrol + Water) [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55 (1): 278 ~ 282.
- [31] 刘丙艳, 刘培元, 王国平. [Bmim]BF₄ - H₂O - Na₂CO₃ 离子液体双水相体系液相平衡数据的测定与关联 [J]. *化工学报*, 2007, 58 (8): 1885 ~ 1890.
- [32] Deng Y F, Long T, Zhang D L, *et al.* Phase diagram of [Amim]Cl + salt aqueous biphasic systems and its application for [Amim]Cl Recovery [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54: 2470 ~ 2473.
- [33] He C Y, Li S H, Lixi H W, *et al.* Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt [J]. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1082: 143 ~ 149.
- [34] Xiong R, Zhao D, Li S, *et al.* Solid-liquid equilibrium (sle) for the polyhydric alcohol + Cs₂SO₄ + H₂O ternary systems at different temperatures [J]. *Chem. Eng. Commun.* 2015, 202 (10): 1304 ~ 1315.
- [35] Xiong R, Li S, Zhai Q, *et al.* Solubility, density and refractive index of mno₃ (m = na, k, rb, cs) in aqueous systems containing ionic liquid [C_nmim]Cl/Br (n = 2, 4, 6, 8) at 298.15 K [J]. *J. Chem. Data*, 2015, 56: 2421 ~ 2432.
- [36] Liu D, Shun Li S, Zhai Q, *et al.* (Solid [C_nmim]Br + Rb₂SO₄ + H₂O at different temperatures [J]. *Chemical Papers*, 2015, 40: 2436 ~ 2443.
- [37] 孟瑞, 翟全国, 胡满成. [Emim]Br-Cs₂CO₃/Rb₂CO₃-H₂O 双水相体系在 298.15 K 下相平衡的研究 [C]//北京: 第八届全国无机化学学术会议摘要集, 2011: 1302.
- [38] Carton A, Sobron R, Bolado S, *et al.* Composition and density of saturated solutions of lithium sulfate + water + methanol [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39: 733 ~ 734.

Phase Equilibrium Research Progress of Ionic Liquid Aqueous Two-Phase System

ZHOU Yan-hong, ZHANG Chuan

(Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xianyang, 712046, China)

Abstract: The influence rule of ionic liquid phase behavior and related components are very important for the process research of extraction, and the selection and design of separation process, especially in the separation and purification of biomolecules having broad application prospects. The present paper summarizes the ionic liquid phase equilibrium of aqueous two-phase system and the research progress at home and abroad, discusses existing problems, it should be a reference for further study of ionic liquid aqueous two-phase system.

Key words: Ionic liquid; Aqueous two-phase system; Phase equilibrium