



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 171–183

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 171–183

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

Научная статья

УДК 544.344.016+536.445:544.344.013–16–14+66.061

Политермическое исследование фазового поведения и экстрактивной кристаллизации соли в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500



М. А. Карагулова¹, Д. Р. Кирилина², В. В. Данилина³, В. М. Цесаренкова³, Д. Г. Черкасов³ ✉

¹ООО «Нита-Фарм», Россия, 410010, г. Саратов, ул. им. Осипова В. И., д. 1, корп. 3

²ПАО «Озон Фармацевтика», Россия, 445051, Самарская область, г. Тольятти, ул. Фрунзе, влд. 8, офис 304

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Карагулова Мадина Альбековна, инженер физической лаборатории, 09012001madina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1665-7149>

Кирилина Диана Равиловна, главный технолог, diana_1998_09@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6296-4733>

Данилина Вероника Владимировна, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Института химии, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Цесаренкова Виктория Максимовна, студент кафедры общей и неорганической химии Института химии, v.tsesarenkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4227-5392>

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Аннотация. Фазовые равновесия и растворимость изучены визуально-политермическим методом в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава в интервале 10–70° С в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 (ПЭГ-1500). Методом отношения объемов жидких фаз найдена зависимость составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры. Изотермические фазовые диаграммы изученной тройной системы построены при 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 и 70.0° С, определена растворимость компонентов. Установлено, что в интервале 10.0–40.0° С на изотермических диаграммах существует треугольник эвтонического состояния. При всех температурах интервала исследования на изотермах реализуется монотектический треугольник с примыкающими полями насыщенных растворов и расслоения. Рассчитаны коэффициенты распределения ПЭГ-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния. Установлено, что сульфат аммония эффективно высаливает ПЭГ-1500 в интервале 10.0–70.0° С, при этом содержание органического компонента в водной фазе минимально (0.1–0.2 мас. %). Смеси компонентов изученной системы могут быть рекомендованы для экстракции гидрофильных молекул без введения других соединений. Установлено, что ПЭГ-1500 проявляет высокую эффективность как антирастворитель сульфата аммония, что позволяет извлекать эту соль с высокими выходами из ненасыщенных водных растворов при температурах, близких к стандартной. При понижении температуры и увеличении содержания ПЭГ-1500 в водно-солевой смеси выход кристаллов соли возрастает. Обнаружено, что для 38%-ного (мас.) раствора сульфата аммония при введении 60 мас. % ПЭГ-1500 максимальный выход кристаллов (96.4%) соли наблюдали при 30.0° С.

Ключевые слова: расслаивание, фазовая диаграмма, растворимость, экстрактивная кристаллизация, сульфат аммония, полиэтиленгликоль-1500

Благодарности. Авторы благодарят центр коллективного пользования Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского (СГУ) и доцента А. В. Ушакова (Институт химии СГУ) за регистрацию рентгеновских дифрактограмм.

Для цитирования: Карагулова М. А., Кирилина Д. Р., Данилина В. В., Цесаренкова В. М., Черкасов Д. Г. Политермическое исследование фазового поведения и экстрактивной кристаллизации соли в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 171–183. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

Polythermal study of phase behavior and extractive crystallization of salt in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethylene glycol-1500

M. A. Karagulova¹, D. R. Kirilina², V. V. Danilina³, V. M. Tsesarenkova³, D. G. Cherkasov³✉

¹“Nita-Pharm” LLC, 3 bldg., 1 Osipov V. I. St., Saratov 410010, Russia

²PJSC “Ozon Pharmaceuticals”, 304 office, 8 poss., Frunze St., Tolyatti 445051, Russia

³Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Madina A. Karagulova, 09012001madina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1665-7149>

Diana R. Kirilina, diana_1998_09@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6296-4733>

Veronica V. Danilina, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Victoria M. Tsesarenkova, v.tsesarenkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4227-5392>

Dmitry G. Cherkasov, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Abstract. Phase equilibria and solubility have been studied by the visual polythermal method in mixtures of components in nine sections of the composition triangle in the range of 10–70° C in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500 (PEG-1500). The dependence of the compositions of solutions corresponding to the critical solubility points of the stratification region on temperature has been found using the liquid phase volume ratio method. Isothermal phase diagrams of the studied ternary system have been constructed at 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 and 70.0°C, the solubility of the components has been determined. It has been found that in the range of 10.0–40.0° C, a triangle of the eutectic state exists on the isothermal diagrams. At all temperatures of the study range, a monotectic triangle with adjacent fields of saturated solutions and stratification is realized on the isotherms. The coefficients of PEG-1500 distribution between the equilibrium liquid phases of the monotectic state have been calculated. It has been found that ammonium sulfate effectively salts out PEG-1500 in the range of 10.0–70.0° C, while the content of the organic component in the aqueous phase is minimal (0.1–0.2 wt.%). Mixtures of the components of the studied system can be recommended for the extraction of hydrophilic molecules without introducing other compounds. It has been found that PEG-1500 exhibits high efficiency as an ammonium sulfate antisolvent, which allows this salt to be extracted with high yields from unsaturated aqueous solutions at temperatures close to the standard one. With a decrease in temperature and an increase in the content of PEG-1500 in the water-salt mixture, the yield of salt crystals increases. It has been found that for a 38 wt.% ammonium sulfate solution with the introduction of 60 wt.% PEG-1500, the maximum yield of salt crystals (96.4%) has been observed at 30.0° C.

Keywords: delamination, phase diagram, solubility, extractive crystallization, ammonium sulfate, polyethyleneglycol-1500

Acknowledgments. The authors thank the Center for Collective Use of Saratov State University and Associate Professor Arseniy V. Ushakov (Institute of Chemistry, Saratov State University) for recording X-ray diffraction patterns.

For citation: Karagulova M. A., Kirilina D. R., Danilina V. V., Tsesarenkova V. M., Cherkasov D. G. Polythermal study of phase behavior and extractive crystallization of salt in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethylene glycol-1500. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 171–183 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-2-171-183>, EDN: KIWLXE

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Методы экстракции без использования токсичных и летучих растворителей являются перспективным направлением развития новых технологий в промышленности. Одно из них заключается в использовании водных двухфазных систем, в которых расслаивание появляется при введении солей в растворы различных веществ, например, полиэтиленгликолей. Системы на их основе имеют ряд преимуществ по сравнению классическими экстракционными подходами, таких как: биосовместимость, экономическая доступность и возможность реализации процессов в промышленных масштабах, отсутствие токсичности, горючести и летучести, высокая селективность. Поэтому они рекомендованы к использованию в таких областях, как биотехнология, фармацевтика,

а также для извлечения металлов из водных растворов [1–23]. Одним из наиболее широко используемых полиэтиленгликолей является соединение с молекулярной массой 1500 (ПЭГ-1500) благодаря относительно низкой вязкости в сочетании с хорошей растворяющей способностью гидрофильных молекул. Для расслаивания его водных растворов предложен широкий круг солей, таких как Li_2SO_4 и MgSO_4 [13], $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [14], NaNO_3 [15–18], Na_2SO_4 [13, 19], K_2HPO_4 [5], HCOOK [20], ZnSO_4 [5, 21], $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [22, 23], K_3PO_4 [22]. Однако наибольшее число работ [2–12] посвящено исследованию экстракционных систем, где в качестве высаливателя выступает сульфат аммония. Эта соль сочетает низкую токсичность с высокой доступностью, растворимостью и хорошим высаливающим эффектом по отношению к водным растворам полярных веществ.



В [2–7] содержатся данные о равновесии жидкость-жидкость в различных тройных системах на основе ПЭГ-1500 с молекулярной массой 1500, сульфата аммония и воды при нескольких температурах. L. Bulgarin с соавторами [3] исследовали влияние различных условий (концентрации ПЭГ-1500 и сульфата аммония, pH) на экстракцию соединений кадмия в присутствии иодид-ионов и определили оптимальные условия для извлечения этих соединений. Показано, что взаимодействие экстрагированного иона металла в фазе, богатой ПЭГ-1500, происходит за счет специфических взаимодействий. В [4] экспериментально изучили жидкостные равновесия при 25° С в двухфазных системах сульфат аммония – водный раствор ПЭГ с молекулярной массой 1000, 1540, 2000 и 4000. Предложено расширенное уравнение UNIQUAC для корреляции данных равновесия жидкость–жидкость. В [5] приведены фрагменты фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем ПЭГ-1500 – вода – сульфат аммония (или гидрофосфат калия, гидроксид калия, сульфат цинка) при 283.15, 298.15 и 313.15 К. На диаграммах всех систем обнаружена большая двухфазная область. Установлено, что температура оказывает небольшое влияние на положение бинодали. Обнаружено, что ион цинка более эффективно способствует разделению фаз, чем ион аммония.

Авторы работы [6] исследовали возможность использования тройной системы ПЭГ-1500 – вода – сульфат аммония для селективного извлечения золота из растворов, содержащих ионы других металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Pb(II)). Было показано, что Au(III) почти количественно (> 98%) экстрагируется в богатую полимером фазу при $\text{pH} \leq 3.0$ и концентрации хлорид-иона > 0.08 моль·л⁻¹. В [7] изучен метод экстракции и разделения палладия(II) и платины(IV) в системе на основе ПЭГ-1500 и сульфата аммония из модельных технологических растворов в динамических условиях. Показано, что использование ПЭГ-1500 в качестве стационарной фазы позволяет извлекать 96–100% как Pd(II), так и Pt(IV) из хлоридных растворов, содержащих медь и никель. Изучено [8] распределение ионов никеля(II) и ванадия(IV) между фазами в системе, состоящей из ПЭГ-1500 и воды при введении сульфата аммония как высаливающего агента. Показано, что ионы никеля(II) преимущественно остаются

в водной фазе, в то время как ионы ванадия(IV) в значительной степени переходят в органическую фазу. Такая избирательность объясняется различиями в химическом сродстве этих ионов к компонентам системы.

Помимо выделения ионов ряда металлов, многокомпонентные системы, включающие ПЭГ-1500 и сульфат аммония, предложено использовать для извлечения биомолекул [9–11]. В [9] описан новый метод, который сочетает использование двухфазных водных систем для одновременного удаления высококонцентрированных белков и эффективного извлечения биомаркера рака легкого белка CYFRA 21-1. Максимальная эффективность извлечения в 99% для иммуноглобулина G и 70 % для сывороточного альбумина человека была достигнута за один этап с использованием системы на основе ПЭГ-1500. В то же время белок CYFRA 21-1 экстрагируется в фазу, богатую ПЭГ с выходом 91%. В [10] установили оптимальное соотношение ПЭГ-1500 к сульфату аммония (6:4) для очистки фибробластов из цианобактерий с высокой эффективностью и сохранением их биологической активности. В работе [11] использовали компоненты той же фазообразующей системы для разделения компонентов сыворотки сыра. Установлено, что лактоза преимущественно концентрировалась в органической фазе, а белки – в водной фазе. Водные смеси на основе ПЭГ-1500 и сульфат аммония также предложены для управления растворимостью нафталина [12]. Установлено, что механизм растворения основан на образовании комплексов между нафталином и ПЭГ, а соль действует как высаливающий агент, уменьшая растворимость нафталина.

Обзор литературы показал, что высаливающая способность сульфата аммония по отношению к водным растворам ПЭГ-1500 исследована лишь при нескольких температурах, полные фазовые диаграммы не построены, влияние условий на растворимость соли не исследовано. Для нахождения оптимальных условий проведения технологических процессов необходим анализ фазовых диаграмм в широком интервале температур.

Цель нашего исследования состояла в нахождении оптимальных условий экстрактивной кристаллизации сульфата аммония путем изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 в интервале 10.0–70.0° С.



В тройную систему сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 входят три двойных составляющих системы. Кратко охарактеризуем растворимость и фазовые равновесия в них.

Двойная система вода – сульфат аммония. Диаграмма растворимости двойной системы сульфат аммония – вода изучена в широком интервале температур [24, 25]. Она характеризуется эвтектическим равновесием при -19°C , твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный сульфат аммония [24]. Сульфат аммония хорошо растворим в воде, имеет положительный температурный коэффициент растворимости, не образует кристаллогидратов.

Двойная система вода – ПЭГ-1500. Ранее в нашей лаборатории была исследована диаграмма растворимости двойной системы вода – ПЭГ-1500 в интервале -20 – 50°C [26]. Установлено, что в смесях компонентов при -16.0°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и твердый ПЭГ-1500. Содержание ПЭГ-1500 в смеси эвтектического состава равно 51.5 ± 0.1 мас.%. Температуру образования эвтектики подтвердили методом кривых время – температура. Установлено, что ПЭГ-1500 хорошо растворяется в воде и характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости.

Система сульфат аммония – ПЭГ-1500. Данные по растворимости сульфата аммония в ПЭГ-1500 в литературе не обнаружены. Проведенные нами исследования показали, что эта соль практически не растворима в указанном растворителе выше его температуры плавления.

Материалы и методы

Деионизированная вода высокой чистоты (удельное электрическое сопротивление $18 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ при 25°C) была получена с использованием системы очистки воды «Спектр Осмос».

Препарат ПЭГ-1500 (ООО «Завод синтанолов». ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средним значением молекулярной массы «1550» измельчали в агатовой ступке, дополнительной очистке и сушке не подвергался.

Препарат сульфата аммония квалификации «ч.д.а.» тонко растирали в агатовой ступке и сушили над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анали-

зом. Рентгенофазовый анализ (CuK α -излучение) сульфата аммония осуществляли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия).

Визуально-политермический метод описан в [27]. Методология его применения к тройным системам соль–два растворителя подробно изложена в [28]. Растворимость и фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 исследовали этим методом в запаянных термостойких стеклянных ампулах при давлении паров растворителей и воздуха в интервале температур 10 – 70°C . Запаянные стеклянные ампулы со смесями поочередно помещали в ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками (рабочая жидкость – дистиллированная вода). В термостате температуру поддерживали с точностью 0.1°C и измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н. Нагревание и охлаждение рабочей жидкости около температуры фазового перехода проводили со скоростью 0.5 град/мин. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Твердую фазу насыщенных растворов идентифицировали с помощью термического (дериватограф OD-102, MOM, Венгрия) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-8Т) анализов. Установлено, что твердой фазой при всех температурах интервала исследования являлся сульфат аммония.

Составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости двух жидких фаз, определяли методом соотношения объемов фаз [29] по методике, описанной в [28]. Смеси с критическими явлениями исследовались в градуированных ампулах: проводили измерения высоты жидких критических фаз с погрешностью около 5%.

По результатам политермических исследований для каждого сечения концентрационного треугольника были построены политермы фазовых состояний. Они представляют собой зависимости температуры фазового перехода от содержания одного из компонентов в смесях. Используя политермы, графической интерполяцией мы определили составы смесей, соответствующие точкам фазовых переходов при выбранных нами температурах. Затем при этих температурах были построены изотермические фазовые диаграммы тройной си-



стемы [28]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, составила ± 0.5 – 1.0% .

Оценку правильности результатов определения выхода кристаллов соли, полученных графическим методом, осуществляли гравиметрическим анализом. Для этого готовили ряд смесей компонентов с твердой фазой и разным содержанием ПЭГ-1500, выдерживали их 2 ч в термостате при непрерывном перемешивании и заданной температуре. Затем при той же температуре отфильтровывали твердую фазу каждой смеси. Полученные осадки сушили до постоянной массы и взвешивали. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 2%.

Результаты и их обсуждение

Приготовленные трехкомпонентные смеси, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника,

были исследованы для определения температур фазовых переходов в интервале от 10 до 70°C . Смесей компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ПЭГ-1500 и воды: 12:88 (I); 25:75 (II); 37:63 (III); 49:51 (IV); 60:40 (V); 74:26 (VI). Анализ построенных политерм I–V выявил их аналогию – две плавные кривые разделяют поля гомогенного состояния ℓ : расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$ (жидкие фазы ℓ_1 и ℓ_2 , соответственно, органическая и водная; S – твердая фаза $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Твердая фаза S представляла собой сульфат аммония при всех температурах интервала исследования. В качестве примера на рис. 1, а представлена политерма сечения IV. Смесей компонентов по сечению VI исследовали в узком температурно-концентрационном интервале для уточнения границы поля насыщенных растворов. Поэтому на политерме этого сечения присутствует только одна кривая, отделяющая поля ℓ и $\ell_1 + S$.

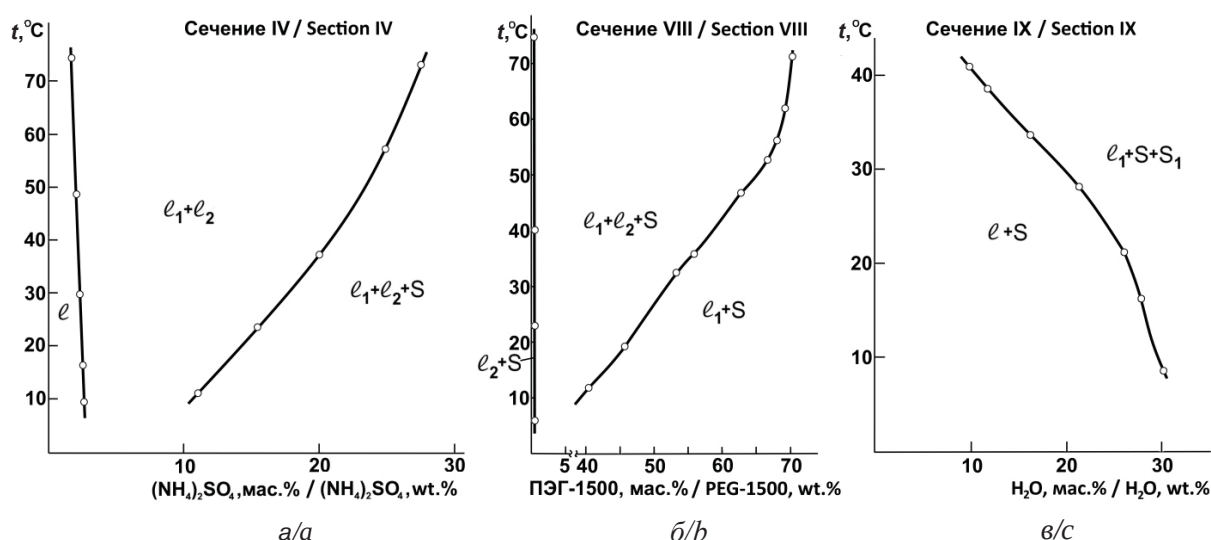


Рис. 1. Политермы фазовых состояний смесей компонентов по сечениям треугольника состава тройной системы сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500: а – IV; б – VIII; в – IX

Fig. 1. Polytherms of phase states of mixtures of components in sections of the triangle of the composition of the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500: а – IV; б – VIII; в – IX

Смеси компонентов по сечениям VII и VIII характеризовались переменным содержанием ПЭГ-1500 и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды: 20 : 80 (VII) и 50 : 50 (VIII). Политерма сечения VII состоит из кривой, разделяющей поле расслаивания $\ell_1 + \ell_2$ и гомогенного состояния ℓ . Это сечение исследовалось с целью установления гра-

ниц поля расслаивания. Политерма сечения VIII (см. рис. 1, б) состоит из двух ветвей, разделяющих поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$. Смесей компонентов этого сечения исследовали для определения положения сторон монотектического треугольника на треугольнике состава.



Смеси компонентов по сечению IX характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением соли и ПЭГ-1500 (25:75). Политерма данного сечения состоит из одной плавной линии, разделяющей поле эвтонического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ и насыщенных растворов $\ell_1 + \ell_2 + S$ (см. рис. 1, в). Смеси компонентов по этому сечению исследовали для уточнения положения стороны эвтонического треугольника.

Методом отношения объемов жидких фаз найдены зависимости содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры. Для этого были исследованы смеси четырех дополнительных сечений, характеризующихся переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс воды и ПЭГ-1500: 84.99:15.01, 84.04:15.96, 82.10:17.90, 85.50:14.50. С повышением температуры в критических растворах содержание соли уменьшается, а ПЭГ – увеличивается (рис. 2).

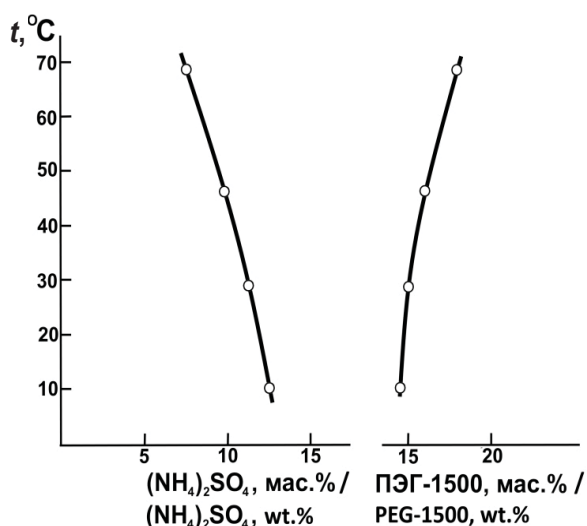


Рис. 2. Зависимости содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры в тройной системе сульфат аммония – вода – полиэтиленгликоль-1500

Fig. 2. Dependences of the content of ammonium sulfate and PEG-1500 in critical solutions on temperature in the ternary system ammonium sulfate – water – polyethyleneglycol-1500

Политермы фазовых состояний и зависимости составов критических растворов от температуры использовали для графического определения состава смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Это позволило построить изотермические фазовые диаграммы при 10.0, 20.0, 40.0, 50.0 и 70.0°C, которые выявили топологическую

трансформацию исследуемой тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов изученной системы приведены в табл. 1. При построении изотерм были использованы данные по растворимости в двойных системах сульфат аммония – вода [25] и вода–ПЭГ-1500 [26].

Установлено, что на изотермах фазовой диаграммы системы при 10.0, 20.0 и 40.0°C (рис. 3) существует монотектический треугольник $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. Кроме того, на этих диаграммах существует треугольник эвтонического состояния $\ell_1 + S + S_1$ с примыкающими к его сторонам полями насыщенных растворов $\ell + S$ и $\ell + S_1$. С повышением температуры состав эвтонического раствора ℓ_E изменяется, содержание воды в нем уменьшается и, по-видимому, в интервале 40.0–42.4°C (температура плавления ПЭГ-1500) при вполне определенной температуре оно станет равным нулю, то есть эвтоническая точка ℓ_E сольется с точкой эвтоники двойной системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ПЭГ-1500. При этом эвтонический треугольник превращается в прямую линию, совпадающую со стороной концентрационного треугольника $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ПЭГ-1500.

Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению высаливающего действия соли и, как следствие, размеры монотектического треугольника и поля расслоения увеличиваются (изотермы при 50.0 и 70.0°C на рис. 3).

Для оценки эффекта высаливания органического компонента системы под действием соли рассчитаны коэффициенты распределения ПЭГ-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния. Для этого на изотермических диаграммах при восьми температурах (10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 и 70.0°C) графически были найдены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. В табл. 2 представлены эти данные, а также значения коэффициента распределения K_p , рассчитанные для каждой температуры как отношение концентраций ПЭГ-1500 в органической и водной фазах монотектики по формуле:

$$K_p = \frac{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)}{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)},$$

где $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)$ – содержание ПЭГ-1500 в органической фазе (мас.%), $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)$ – содержание ПЭГ-1500 в водной фазе (мас.%).



Таблица 1 / Table 1

Растворимость компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500
Solubility of the components of the ternary system ammonium sulfate – water – PEG-1500

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt.%					
	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500
10.0	42,1	57.9	0.0	8.0	69.0	23.0
	19.7	79.0	1.3	4.7	60.0	35.3
	13.7	75.9	10.4	2.5	49.7	47.8
	12.5*	73.0*	14.5*	2.3	39.1	58.6
20.0	43.0	57.0	0.0	7.6	69.3	23.1
	19.8	79.3	0.9	4.5	60.2	35.3
	13.0	76.6	10.4	2.4	49.8	47.8
	11.9*	73.2*	14.9*	2.2	39.1	58.7
30.0	43.9	56.1	0.0	4.2	60.4	35.4
	19.9	79.5	0.6	2.3	49.8	47.9
	12.4	77.1	10.5	2.1	39.2	58.7
	11.0*	73.8*	15.2*	3.2	25.2	71.6
	7.2	69.6	23.2			
40.0	44.8	55.2	0.0	4.0	60.5	35.5
	19.9	79.7	0.4	2.2	49.9	47.9
	11.7	77.7	10.6	2.0	39.2	58.8
	10.5*	73.7*	15.8*	2.1	25.5	72.4
	6.8	69.9	23.3			
50.0	45.8	54.2	0.0	6.4	70.2	23.4
	19.9	79.9	0.2	3.8	60.6	35.6
	10.9	78.4	10.7	2.1	49.9	48.0
	9.1*	74.4*	16.5*	1.8	39.3	58.9
60.0	46.6	53.4	0.0	6.0	70.5	23.5
	19.9	79.9	0.2	3.6	60.7	35.7
	10.0	79.2	10.8	1.9	50.0	48.1
	8.2*	74.8*	17.0*	1.7	39.3	59.0
70.0	47.5	52.5	0.0	5.5	70.9	23.6
	20.0	79.9	0.1	3.3	60.9	35.8
	9.2	79.9	10.9	1.8	50.1	48.1
	7.3*	74.6*	18.1*	1.5	39.4	59.1

Примечание. * – состав смеси, отвечающий критической точке равновесия жидкость–жидкость.

Note. * – composition of the mixture corresponding to the critical point of liquid–liquid equilibrium.

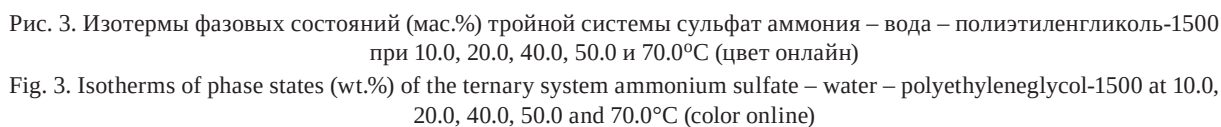


Таблица 2 / Table 2

Compositions of liquid phases of the monotectic state and distribution coefficients of PEG-1500 in the ternary system ammonium sulfate – water – PEG-1500

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с (NH ₄) ₂ SO ₄ , мас.% / Compositions of liquid phases in equilibrium with (NH ₄) ₂ SO ₄ , wt.%						K _p / K _d
	Водная фаза / Aqueous phase			Органическая фаза / Aqueous phase			
	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500 / PEG-1500	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	ПЭГ-1500/ PEG-1500	
10.0	39.5	60.3	0.2	3.0	36.1	60.9	304
20.0	41.5	58.3	0.2	3.2	32.7	64.1	320
25.0	42.0	57.8	0.2	3.1	32.0	64.9	324
30.0	42.3	57.6	0.1	2.9	30.6	66.5	665
40.0	43.5	56.4	0.1	2.0	26.5	71.5	715
50.0	44.0	55.9	0.1	1.6	20.9	77.5	775
60.0	45.7	54.2	0.1	1.2	18.2	80.6	806
70.0	47.4	52.5	0.1	1.5	17.0	81.5	815



С повышением температуры значение K_p значительно возрастает. Это указывает на усиление высаливающего действия сульфата аммония на водные растворы ПЭГ-1500 связанное, очевидно, с возрастанием концентрации соли в водной фазе.

Для оценки эффективности экстрактивной кристаллизации соли под действием ПЭГ-1500 в изучаемой тройной системе нами проведен расчет массы твердой фазы сульфата аммония, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами монотектики, с использованием правила центра тяжести треугольника [30]. Рас-

чет проводили при помощи разработанного рабочего документа компьютерной программы «Mathcad» (версия 15.0) для ненасыщенных растворов с заранее заданной концентрацией сульфата аммония – 38.00, 40.00 и 42.00 мас.% (табл. 3). Расчеты показывают, что при концентрации сульфата аммония в водном растворе ниже 23.0 мас.% выпадение в осадок этой соли при добавлении ПЭГ-1500 вообще не происходит. Установлено, что при любой температуре увеличение концентрации ПЭГ-1500, вводимого в водно-солевые растворы, приводит к увеличению выхода кристаллов сульфата аммония.

Таблица 3 / Table 3

Зависимость выхода кристаллов сульфата аммония от содержания введенного ПЭГ-1500 и температуры
Dependence of the yield of ammonium sulfate crystals on the content of introduced PEG-1500 and temperature

t, °C	Выход кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в %) в зависимости от концентрации ПЭГ-1500 (мас.%) The yield of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals (%) depending on the concentration of PEG-1500 (wt. %)											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
38 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 38 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	–	2.8	8.7	15.3	22.7	31.3	41.1	52.6	66.2	82.5	–	–
20	–	–	–	4.3	11.1	18.9	28.0	38.5	51.0	65.9	84.2	–
30	–	–	–	0.4	6.0	13.4	21.9	31.8	43.6	57.7	74.9	96.4
40	–	–	–	–	–	3.1	10.5	19.2	29.5	41.8	56.9	75.7
40 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	6.0	11.0	16.5	22.8	29.9	38.0	47.3	58.2	71.1	86.6	–	–
20	–	1.8	6.9	12.6	19.1	26.6	35.1	45.1	57.0	71.2	88.5	–
30	–	–	2.9	8.3	14.4	21.4	29.5	38.9	50.1	63.4	79.8	–
40	–	–	–	0.3	5.6	11.8	18.8	27.1	36.9	48.6	62.9	80.8
42 мас.% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 42 wt.% aqueous solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$												
10	13.6	18.3	23.6	29.6	36.3	44.1	53.0	63.4	75.6	90.4	–	–
20	5.5	9.8	14.7	20.2	26.4	33.4	41.6	51.2	62.4	75.9	92.5	–
30	2.3	6.4	11.0	16.1	22.0	28.6	36.3	45.3	55.9	68.7	84.3	–
40	–	0.2	4.2	8.7	13.8	19.6	26.4	34.3	43.5	54.7	68.3	85.4

С помощью программы «Wolfram Mathematica» построены трехмерные поверхности, описывающие зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры для указанных растворов. Внешний вид поверхностей для всех растворов аналогичен,

поэтому в качестве примера на рис. 4 она представлена для раствора с 38.00 мас.% соли. Для этого раствора наблюдался наибольший выход сульфата аммония (96.4%) при 30.0°C и содержании 60.0 мас.% ПЭГ-1500. Содержание ПЭГ-1500 в водной фазе монотектического

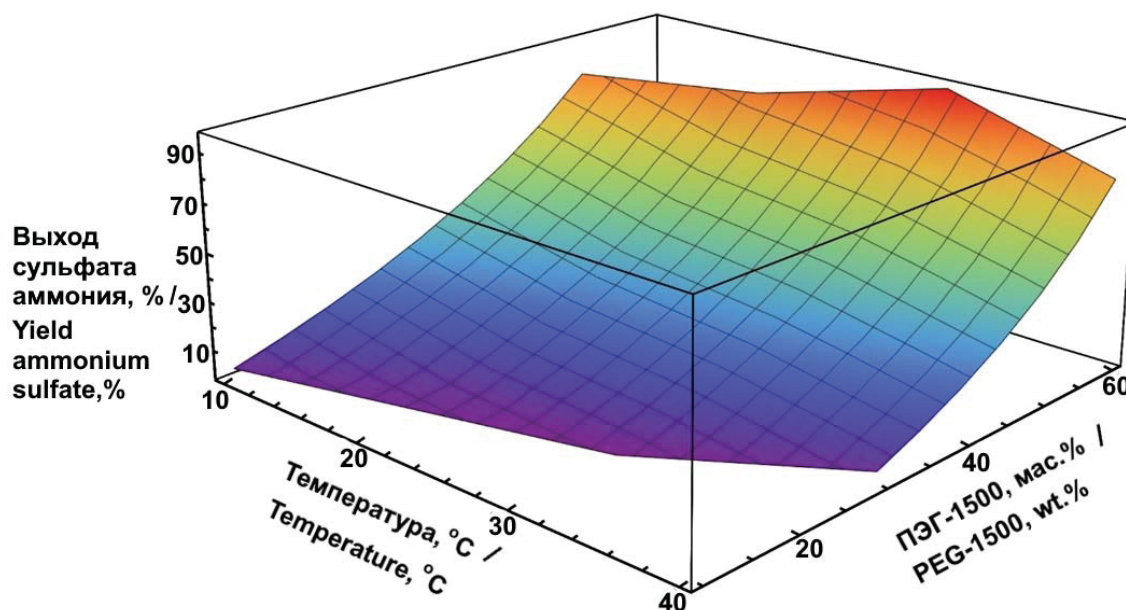


Рис. 4. Зависимость выхода сульфата аммония (38 мас.% в водно-солевой смеси) от содержания введенного ПЭГ-1500 и температуры (цвет онлайн)

Fig. 4. Dependence of the yield of ammonium sulfate (38 wt.% in a water-salt mixture) on the content of introduced PEG-1500 and temperature (color online)

состояния при этом составило всего 0.1 мас. % (см. табл. 2). Немного ниже был выход кристаллов соли (92.5%) для водно-солевого раствора, содержащего 42.00 мас. % сульфата аммония при 20.0°C и введении 55.0 мас.% ПЭГ-1500 (см. табл. 3).

Можно предложить два способа выделения ПЭГ-1500 из органической фазы. Первый способ заключается в связывании воды дешевым осушителем, например оксидом (или хлоридом) кальция или же сульфатом магния. Второй способ основан на кристаллизации ПЭГ при охлаждении органической фазы. Судя по фазовой диаграмме двойной системы вода–ПЭГ-1500 [26], кристаллизация ПЭГ из органической фазы должна осуществляться при температурах, немного ниже 30°C.

Заключение

Впервые изучена растворимость компонентов и фазовые равновесия для смесей компонентов в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 в широком интервале температур (10.0–70.0°C). Установлено, что сульфат аммония при любой температуре интервала исследования эффективно высаливает водные растворы ПЭГ-1500, поэтому смеси компонентов изученной системы могут быть

рекомендованы для экстракции гидрофильных молекул без введения других соединений. Отметим, что концентрация ПЭГ-1500 в водной фазе монотектики снижается (до 0.1 мас.% при 30.0°C) при повышении температуры за счет высокой растворимости сульфата аммония и усиливающегося эффекта высаливания. Таким образом, ПЭГ-1500 практически полностью концентрируется в органической фазе, что может быть полезным при его извлечении из водных растворов.

Впервые оценена возможность экстрактивной кристаллизации сульфата аммония в исследованной системе в удобном для практического использования интервале температур (10.0–40.0°C), найдены оптимальные условия ее проведения. Установлено, что введение ПЭГ-1500 в водные растворы сульфата аммония эффективно снижает его растворимость, вызывая кристаллизацию соли. Таким образом, ПЭГ-1500 проявляет высокую эффективность как антирастворитель сульфата аммония, что позволяет извлекать эту соль с весьма высокими выходами (см. табл. 3) из ненасыщенных водных растворов при температурах, близких к стандартной.

Полученные в нашем исследовании результаты могут пополнить базы данных по фазовым равновесиям и растворимости



компонентов в тройных системах соль – два растворителя и найти практическое применение в процессах извлечения сульфата аммония из его водных техногенных растворов путем введения полиэтиленгликоля-1500.

Список литературы

1. Nouri E., Khayati G. A. Review of background and application of ATPSs in protein and enzyme extraction // *J. Solution Chem.* 2024. Vol. 53, № 10. P. 1–35. <https://doi.org/10.1007/s10953-024-01380-w>
2. Chen Y., Liu X., Lu Y., Zhang X. Investigation of gallium partitioning behavior in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium sulfate // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. Vol. 54, № 7. P. 2002–2004. <https://doi.org/10.1021/jc8008446>
3. Bulgariu L., Bulgariu D., Sârghie I., Măluțan T. Cd (II) extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases // *Open Chem.* 2007. Vol. 5, № 1. P. 291–302. <https://doi.org/10.2478/s11532-006-0048-7>
4. Gao Y. L., Peng Q. H., Li Z. C., Li Y. G. Thermodynamics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part 1. Experiment and correlation using extended uniquac equation // *Fluid Phase Equilib.* 1991. Vol. 63, № 1-2. P. 157–171. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)80028-T](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80028-T)
5. Lemos L. R., Rocha Patrício P., Rodrigues G. D., Carvalho R. M. M., Silva M. C. H., Silva, L. H. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation // *Fluid Phase Equilib.* 2011. Vol. 305, № 1. P. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
6. Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 80, № 3. P. 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>
7. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system // *J. Chromatogr. A.* 2021. Vol. 1657. P. 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>
8. Levina A. V., Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the interphase distribution of nickel (II) and vanadium (IV) ions in a system based on PEG-1500 // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. Vol. 57, № 4. P. 720–724. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040206>
9. Rosa M. E., Mendes M. S., Belchior D. C., Coutinho J. A., Silva F. A., Freire M. G. Enhancing biomarker detection in human serum for lung cancer diagnosis: Aqueous biphasic systems for simultaneous depletion of high-abundance proteins and efficient extraction of CYFRA 21-1 // *Adv. Sample Prep.* 2024. Vol. 10. Art. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100116>
10. Nascimento S. S., Santos V. S. V., Watanabe E. O., Souza Ferreira J. Assessment of the purification of phycobilli-proteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/salt // *FBP.* 2020. Vol. 119. P. 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.020>
11. González-Amado M., Tavares A. P., Freire M. G., Soto A., Rodríguez O. Recovery of lactose and proteins from cheese whey with poly (ethylene) glycol/sulfate aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 255. Art. 117686. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117686>
12. Liu Y., Zhu H., Li S., Ren X., Xu Q., Wang S., Wu X. Solubility of naphthalene in the top phase of polyethylene glycol and ammonium sulfate aqueous two-phase systems // *J. Chem. Eng. Data.* 2023. Vol. 68, № 8. P. 2045–2054. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00215>
13. Martins J. P., Carvalho C. P., Silva L. H. M., Coimbra J. S. R., Silva M. C. H., Rodrigues G. D., Minim L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, № 1. P. 238–241. <https://doi.org/10.1021/jc700538z>
14. Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M. Phase diagrams of PEG 1000, 1500, 2000, 4000, 6000 + lithium citrate + water ATPSs, and the partitioning of salbutamol at T= 298.15 K // *Sci. Rep.* 2023. Vol. 13, № 1. Art. 1045. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28046-9>
15. Zakhodyaeva Y. A., Rudakov D. G., Solov'ev V. O., Voshkin A. A., Timoshenko A. V. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. Vol. 64, № 3. P. 1250–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
16. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69, № 7. P. 1344–1348. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
17. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules.* 2019. Vol. 24, № 22. P. 1201–1207. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
18. Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Interphase distribution of V(IV) in the polyethylene glycol 1500–sodium nitrate–water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54, № 4. P. 604–609. <https://doi.org/10.1134/S0040579520040211>
19. Hammer S., Pfennig A., Stumpf M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly (ethylene glycol) + sodium sulfate // *J. Chem. Eng. Data.* 1994. Vol. 39, № 3. P. 409–413. <https://doi.org/10.1021/jc00015a002>
20. Pirdashti M., Bozorgzadeh A., Ketabi M., Khoiroh I. Phase equilibria of aqueous mixtures of PEG with formate salt: Effects of pH, type of cation, polymer mo-



- molecular weight and temperature // *Fluid Phase Equilib.* 2019. Vol. 485. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.021>.
21. Shahrokhi B., Pirdashti M., Mobalegholeslam P., Ros-tami A. A. Liquid-liquid equilibrium and physical prop-erties of aqueous mixtures of poly (ethylene glycol) with zinc sulfate at different pH values: Experiment, correlation, and thermodynamic modeling // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. Vol. 62, № 3. P. 1106–1118. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00950>
22. Carvalho C. P., Coimbra J. S. R., Costa I. A. F., Minim L. A., Maffia M. C., Silva L. H. M. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of PEG 1500 + potassium phosphate and PEG 1500 + so-dium citrate aqueous two-phase systems // *Quim. Nova.* 2008. Vol. 31, № 2. P. 209–213. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200004>
23. Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Minim L. A., Silva L. H. M., Ferreira Fontes M. P. Liquid-liquid equilibria of bipha-sic systems composed of sodium citrate + polyethylene (glycol) 1500 or 4000 at different temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, № 4. P. 895–899. <https://doi.org/10.1021/je7004209>
24. Кургинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентье-ва В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия, 1972. 248 с.
25. Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
26. Зубарев К. Е., Климова Я. С., Суворова Н. И., Чер-касов Д. Г. Диаграмма растворимости двойной системы вода – ПЭГ-1500 в интервале –20–50°C // XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сб. статей (Санкт-Петербург, 27–29 сентября 2022 г.). СПб. : С.-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022. С.116–117. EDN: BILWII
27. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 503 с.
28. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2020. 212 с.
29. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М. : Химия, 1966. 724 с.
30. Danilina V. V., Klimova Ya. S., Il'in K. K., Smotrov M. P., Cherkasov D. G. Physicochemical rationale for the method of extractive crystallization of salts based on the analysis of the phase diagrams of salt–water–amine ternary systems // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2024. Vol. 98, № 14. P. 3271–3282. <https://doi.org/10.1134/S0036024424702789>
1. Nouri E., Khayati G. A. Review of background and ap-plication of ATPs in protein and enzyme extraction. *J. Solution Chem.*, 2024, vol. 53, no. 10, pp. 1–35. <https://doi.org/10.1007/s10953-024-01380-w>
2. Chen Y., Liu X., Lu Y., Zhang X. Investigation of gallium partitioning behavior in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammo-nium sulfate. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 2002–2004. <https://doi.org/10.1021/je8008446>
3. Bulgariu L., Bulgariu D., Sârghie I., Măluțan T. Cd (II) extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases. *Open Chem.*, 2007, vol. 5, no. 1, pp. 291–302. <https://doi.org/10.2478/s11532-006-0048-7>
4. Gao Y. L., Peng Q. H., Li Z. C., Li Y. G. Thermody-namics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation. *Fluid Phase Equilib.*, 1991, vol. 63, no. 1-2, pp. 157–171. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)80028-T](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80028-T)
5. Lemos L. R., Rocha Patrício P., Rodrigues G. D., Carvalho R. M. M., Silva M. C. H., Silva L. H. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase sys-tems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and dif-ferent electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation. *Fluid Phase Equilib.*, 2011, vol. 305, no. 1, pp. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
6. Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, vol. 80, no. 3, pp. 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>
7. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system. *J. Chromatogr. A*, 2021, vol. 1657, pp. 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>
8. Levina A. V., Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the interphase distribution of nickel (II) and vanadium (IV) ions in a system based on PEG-1500. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2023, vol. 57, no. 4, pp. 720–724. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040206>
9. Rosa M. E., Mendes M. S., Belchior D. C., Coutinho J. A., Silva F. A., Freire M. G. Enhancing biomarker de-tection in human serum for lung cancer diagnosis: Aqueous biphasic systems for simultaneous depletion of high-abundance proteins and efficient extraction of CYFRA 21-1. *Adv. Sample Prep.*, 2024, vol. 10, art. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100116>
10. Nascimento S. S., Santos V. S. V., Watanabe E. O., Souza Ferreira J. Assessment of the purification of phycobiliproteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/ salt. *FBP*, 2020, vol. 119, pp. 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.020>
11. González-Amado M., Tavares A. P., Freire M. G., Soto A., Rodríguez O. Recovery of lactose and proteins from cheese whey with poly (ethylene) glycol/sulfate aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, vol. 255, art. 117686. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117686>

References



12. Liu Y., Zhu H., Li S., Ren X., Xu Q., Wang S., Wu X. Solubility of naphthalene in the top phase of polyethylene glycol and ammonium sulfate aqueous two-phase systems. *J. Chem. Eng. Data*, 2023, vol. 68, no. 8, pp. 2045–2054. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00215>
13. Martins J. P., Carvalho C. P., Silva L. H. M., Coimbra J. S. R., Silva M. C. H., Rodrigues G. D., Minim L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 238–241. <https://doi.org/10.1021/je700538z>
14. Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M. Phase diagrams of PEG 1000, 1500, 2000, 4000, 6000 + lithium citrate + water ATPSs, and the partitioning of salbutamol at T = 298.15 K. *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, no. 1, art. 1045. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28046-9>
15. Zakhodyaeva Y. A., Rudakov D. G., Solov'ev V. O., Voshkin A. A., Timoshenko A. V. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 1250–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
16. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 7, pp. 1344–1348. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
17. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 22, pp. 1201–1207. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
18. Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Interphase distribution of V(IV) in the polyethylene glycol 1500–sodium nitrate–water system. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 604–609. <https://doi.org/10.1134/S0040579520040211>
19. Hammer S., Pfennig A., Stumpf M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly(ethylene glycol) + sodium sulfate. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, vol. 39, no. 3, pp. 409–413. <https://doi.org/10.1021/je00015a002>
20. Pirdashti M., Bozorgzadeh A., Ketabi M., Khoiroh I. Phase equilibria of aqueous mixtures of PEG with formate salt: Effects of pH, type of cation, polymer molecular weight and temperature. *Fluid Phase Equilib.*, 2019, vol. 485, pp. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.021>
21. Shahrokhi B., Pirdashti M., Mobalegholeslam P., Rostami A. A. Liquid-liquid equilibrium and physical properties of aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) with zinc sulfate at different pH values: Experiment, correlation, and thermodynamic modeling. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 1106–1118. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00950>
22. Carvalho C. P., Coimbra J. S. R., Costa I. A. F., Minim L. A., Maffia M. C., Silva L. H. M. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of PEG 1500 + potassium phosphate and PEG 1500 + sodium citrate aqueous two-phase systems. *Quim. Nova*, 2008, vol. 31, no. 2, pp. 209–213. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200004>
23. Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Minim L. A., Silva L. H. M., Ferreira Fontes M. P. Liquid-liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene (glycol) 1500 or 4000 at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 4, pp. 895–899. <https://doi.org/10.1021/je7004209>
24. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veshchestv v vode: spravochnik* [Solubility of Inorganic Substances in Water: The Handbook]. Leningrad, Khimiya, 1972. 248 p. (in Russian).
25. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy. Pod red. V. V. Kafarova* [Kafarov V. V., ed. Manual in Solubility: Binary Systems]. Moscow, Leningrad, Izd-vo Akad. Nauk SSSR, 1961, vol. 1, book 1, 2. 1960 p. (in Russian).
26. Zubarev K. E., Klimova Ya. S., Suvorova N. I., Cherkasov D. G. Solubility diagram of the binary system water – PEG-1500 in the range of –20–50° C. *XII International Kurnakov Conference on Physicochemical Analysis (St. Petersburg, September 27–29, 2022)*. St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University Publ., 2022, pp. 116–117 (in Russian).
27. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Principles of Physicochemical Analysis]. Moscow, Nauka, 1976. 503 p. (in Russian).
28. Il'in K. K., Cherkasov D. G. *Topologiya fazovykh diagramm trojnykh sistem sol' – dva rastvoritelya s vsalivaniem – vysalivaniem* [Topology of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in–salting-out]. Saratov, Saratov State University Publ., 2020. 212 p. (in Russian).
29. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstratsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya, 1966. 724 p. (in Russian).
30. Danilina V. V., Klimova Ya. S., Il'in K. K., Smotrov M. P., Cherkasov D. G. Physicochemical rationale for the method of extractive crystallization of salts based on the analysis of the phase diagrams of salt–water–amine ternary systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2024, vol. 98, no. 14, pp. 3271–3282. <https://doi.org/10.1134/S0036024424702789>

Поступила в редакцию 21.02.2025; одобрена после рецензирования 04.03.2025;
принята к публикации 12.03.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 21.02.2025; approved after reviewing 04.03.2025;
accepted for publication 12.03.2025; published 30.06.2025