

Thermodynamic Property of Potassium Citrate Solution

Xiaofang Wang^{1*}, Songlin Fan¹, Guoqiang Zhu², Haiquan Jing¹, Yun Zhou¹

¹Petroleum Engineering Research Institute, Petrochina Dagang Oilfield, Tianjin

²Inspection Intendance and Evaluation Center, Petrochina Dagang Oilfield, Tianjin

Email: *claire_msn@hotmail.com

Received: Jun. 14th, 2013; revised: Jun. 23rd, 2013; accepted: Jul. 11th, 2013

Copyright © 2013 Xiaofang Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Potassium citrate nowadays is a pharmaceutical commonly used to prevent calculus. The research of potassium citrate diffusion in aqueous solutions shows significant theoretical and practical meanings. However, it is necessary to research its thermodynamic property which can provided fundamental data for the whole diffusion properties. Meanwhile, the mechanism of preventing and controlling the calculus and the interaction of potassium citrate and water can be obtained by investigation of thermodynamic property. In this work, the influence of potassium citrate solution concentration on density and viscosity were investigated. Based on the density data, the apparent molar volume was calculated at the same time. The results can be utilized as fundamental data for the future research on the medical effect of potassium citrate.

Keywords: Potassium Citrate; Density; Viscosity; Apparent Molar Volume

柠檬酸钾水溶液热力学性质研究

王小芳^{1*}, 樊松林¹, 朱国强², 景海权¹, 周芸¹

¹中国石油大港油田分公司石油工程研究院, 天津

²中国石油大港油田分公司检测监督评价中心, 天津

Email: *claire_msn@hotmail.com

收稿日期: 2013年6月14日; 修回日期: 2013年6月23日; 录用日期: 2013年7月11日

摘要: 柠檬酸钾是目前预防结石常用的一种药物, 研究其在水溶液中的扩散具有重要的理论和指导意义。而其水溶液的热力学性质是研究其扩散性质所必需的基础数据。同时, 研究相关的热力学性质, 可以获得柠檬酸钾在水中的作用及对结石预防和控制的机制。因此, 本文研究了柠檬酸钾加量对其水溶液的密度和粘度的影响, 并计算得到表观摩尔体积, 为生理过程及医疗作用研究提供基础数据。

关键词: 柠檬酸钾; 密度; 粘度; 表观摩尔体积

1. 引言

柠檬酸钾是一种无色结晶或白色结晶性粉末, 在制药工业上用作碱性钾盐, 用作低钾血症及碱化尿液, 是目前预防肾结石最常用的一种药物。李君君等人^[1]曾研究了服用柠檬酸钾前后草酸钙结石患者的尿微晶和尿液性质变化, 结果显示, 服用柠檬酸钾一周

后结石患者的尿微粒的平均粒径明显减小。

药物的热力学性质是研究和完善液相扩散所必需的理论基础, 而药物的扩散性质是影响药物药效及起效速度的一个重要因素。密度和粘度作为化合物的一种重要的热力学性质, 不仅和温度有关, 而且和化合物的浓度有密切的关系^[2,3]。

Novotoy 等人对 306 种无机物进行密度研究, 将密度和浓度、温度的关系关联成一个方程^[4], 使其能

*通讯作者。

够方便的计算给定温度和浓度下的密度。柠檬酸钾水溶液的密度未见报道, Sadeghi^[5]等人曾报道了柠檬酸钾水溶液低浓度时的粘度, 最高摩尔浓度为 0.22 mol/l(即 71%)。且没有进行模型关联, 所以对柠檬酸钾的加量对粘度的影响不能推广应用。

本文对柠檬酸钾水溶液的密度、粘度进行了研究, 同时关联了其和溶液浓度的关系, 获得最佳估算模型, 并计算其表观摩尔体积。

2. 实验部分

2.1. 实验试样

实验柠檬酸钾分析纯, 纯度 $\geq 99\%$, 购于天津市风船科技有限公司, CAS 号: 866-84-2, 分子式: $C_6H_5O_7K_3 \cdot H_2O$, 化学结构式如图 1 所示。

2.2. 实验仪器和设备

可编程粘度计, Brookfield DV-III ULTRA, BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES;

密度计, 上海华辰医用仪表有限公司;

恒温水浴, TC 502 P, BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES;

分析天平, CP 224 S, 赛多利斯科学仪器。

3. 结果与讨论

3.1. 柠檬酸钾水溶液的密度

在 25°C 常压下不同浓度的柠檬酸钾水溶液的密度列于表 1 中, 根据表 1 中的数据, 进行最小二乘法拟合(如图 2), 得到柠檬酸钾水溶液浓度 C 和密度 ρ 之间的关系式, 如式(1)所示, 其拟合相关系数为 0.9997, 关联效果较好。

$$\rho = -0.0137 * C^2 + 0.2069 * C + 0.9973 \quad (1)$$

其中, ρ 为柠檬酸钾水溶液的密度, 单位为 g/cm^3 ; C 为柠檬酸钾水溶液的摩尔浓度, 单位为 mol/l 。

相对均方根偏差是衡量一个模型是否适合以及准确度的度量, 其计算公式如式(2)所示^[6]:

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中 σ 为相对均方根偏差, N 代表所测的实验点个数,

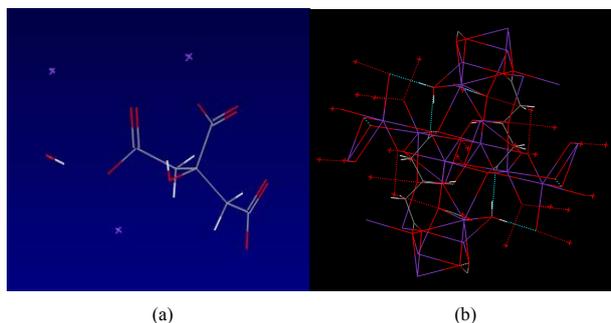


Figure 1. The chemical structure of potassium citrate: (a) 3D Visualiser; (b) Crystal structure: view along a^*
图 1. 柠檬酸钾化学结构式: (a) 三维模型; (b) 沿着 a^* 观察的晶体结构

Table 1. Density of potassium citrate at various concentrations
表 1. 不同浓度的柠檬酸钾水溶液的密度

浓度 /(g/100ml)	摩尔浓度 /(mol/l)	密度 /(g/cm ³)	计算密度 /(g/cm ³)	表观摩尔体积 /(cm ³ /mol)
10%	0.3083	1.0613	1.0598	115.5666
20%	0.6165	1.1175	1.1199	129.0388
30%	0.9248	1.1773	1.1769	129.6461
40%	1.233	1.2306	1.2316	135.2225
50%	1.5413	1.2845	1.2837	138.1902
60%	1.8496	1.3350	1.3331	142.0126
70%	2.1578	1.3783	1.3780	148.0820

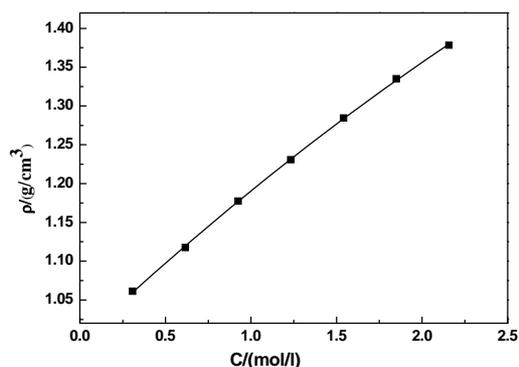


Figure 2. Relationship between concentration and density of potassium citrate

图 2. 柠檬酸钾加量与水溶液密度的关系图

x_i^{exp} 为实验所测得值, x_i^{calc} 为根据模型计算出来的计算值。

根据所得到的关联式对密度进行估算, 其值列于表 1 中, 根据式(2)计算所得到的相对均方根偏差为 0.0012, 误差极小, 因此式(1)可以用来计算柠檬酸钾任意加量下的密度。

表观摩尔性质是衡量溶液性质的又一重要量度,

其定义为^[7]:

$$V_{\phi} = \frac{V_l - V_s * n_s}{n_i} \quad (3)$$

式中, V_{ϕ} 、 V_l 、 V_s 分表表示溶质的表观摩尔体积、溶液的体积及溶剂的体积; n_s 、 n_i 分表表示溶剂和溶质的摩尔量。

假设配制溶液为摩尔浓度为 $C(\text{mol/l})$ 的水溶液 1000 ml, 则式(3)可变为:

$$V_{\phi} = \frac{1000 * (\rho_w - \rho)}{C * \rho_w} + \frac{M_i}{\rho_w} \quad (4)$$

式中, ρ_w 、 ρ 分别表溶剂(此处溶剂为水)和溶液的密度, 单位为 g/cm^3 ; C 为溶液的摩尔浓度, 单位为 mol/l ; M_i 为溶质的分子量。

已知 25°C 时蒸馏水的密度为 0.9968 g/cm^3 , 柠檬酸钾的分子量为 324.41, 根据式(4)计算所得柠檬酸钾的表观摩尔体积列于表 1 中, 其和柠檬酸钾浓度的关系列于图 3 中。从图中可以看出, 其表观摩尔体积随着溶液中浓度的增加表观摩尔体积增加, 但是趋势并无明显的规律。清华大学的申屠雁明研究几种电解质在水溶液中的表观摩尔体积时^[8], Ahmad 等研究表面活性剂^[3]时都发现了类似的趋势。

3.2. 柠檬酸钾水溶液的粘度

利用 Brookfield 公司的 LVDV-III 型粘度计对不同浓度的柠檬酸钾水溶液在 25°C 常压下进行粘度分析, 其结果列于表 2 中。根据表 2 中结果, 柠檬酸钾的粘度随着浓度的增大而呈现上升趋势。为了更好的估算柠檬酸钾溶液不同浓度下的粘度, 选用最通用的两个经验式对其进行关联:

$$\eta = a * C^2 + b * C + c \quad (5)$$

$$\eta = a * \exp(b * C) \quad (6)$$

式中, η 为溶液的粘度; a , b , c 分别为关联系数; C 为溶液的浓度。

分别根据经验式(5)和(6)对其进行关联^[9,10], 如图 4 所示, 拟合系数分别为 0.9924 和 0.9944, 根据式(2)计算所得的相对均方根偏差分别为 0.0602 和 0.0376, 因此, 模型(6)更适合柠檬酸钾粘度的估算, 其关联式如下:

$$\eta = 0.8759 * \exp(-0.1432 * C) \quad (7)$$

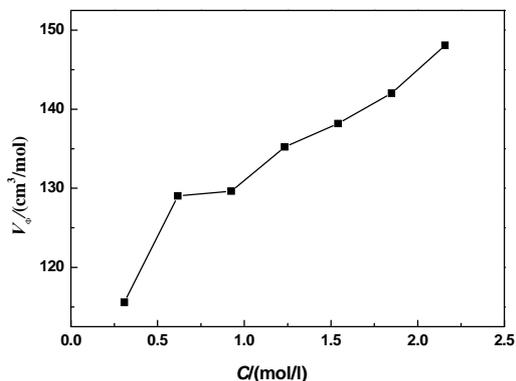


Figure 3. Relationship between apparent molar volume and concentration of potassium citrate

图 3. 柠檬酸钾溶液表观摩尔体积随浓度变化图

Table 2. Viscosity of potassium citrate at various concentrations
表 2. 不同浓度的柠檬酸钾水溶液的粘度

浓度/(g/100 ml)	摩尔浓度/(mol/l)	粘度/(mPa·s)
10%	0.3083	1.16
20%	0.6165	1.53
30%	0.9248	1.93
40%	1.2330	2.44
50%	1.5413	3.14
60%	1.8496	4.49
70%	2.1578	5.98

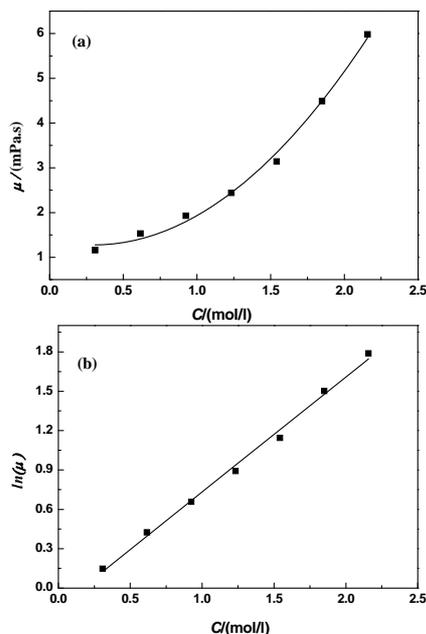


Figure 1. Relationship between concentration and viscosity of potassium citrate: (a) Correlation between C and μ ; (b) Correlation between C and $\ln(\mu)$

图 1. 柠檬酸钾加量与水溶液粘度的关系图: (a) 浓度 C 和粘度 μ 关联; (b) 浓度 C 和 $\ln(\mu)$ 关联

4. 结论

对柠檬酸钾在 25℃ 常压下不同浓度的水溶液进行热力学性质分析, 结果显示, 柠檬酸钾水溶液的密度和粘度随着浓度的增加呈现上升趋势, 通过最小二乘法对其密度进行拟合, 其拟合相关系数为 0.9997, 因此密度估算模型为:

$$\rho = -0.0137 * C^2 + 0.2069 * C + 0.9973$$

同样, 选用最常用的两种经验式对其粘度和浓度的关系进行关联, 结果显示, 柠檬酸钾水溶液粘度的最佳估算模型为:

$$\eta = 0.8759 * \exp(-0.1432 * C)$$

因此, 研究数据不仅可以为柠檬酸钾不同浓度下密度和粘度的估算提供方便, 同时也为柠檬酸钾作为药物时扩散性质的研究提供基础数据。

5. 致谢

本文章是在中国石油大港油田分公司博士后基金的资助下完成的, 作者在此深表感谢。同时, 感谢中国石油大港油田分公司石油工程研究院在实验设

备方面提供的便利条件。

参考文献 (References)

- [1] 李君君. 服用柠檬酸钾前后草酸钙结石患者的尿微晶和尿液性质变化[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 245-250.
- [2] M. G. Bravo-Sánchez. Density and viscosity of aqueous solutions of 1,3-dimethylurea from (288.15 to 333.15) K. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 55(2): 989-991.
- [3] F. A. Sheikh, P. A. Bhat. Effect of temperature and concentration on density, apparent molar volume, ultrasound velocity, isentropic compressibility, viscosity, and conductivity of hexadecyldimethylethyl ammonium bromide. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(12): 3368-3374.
- [4] P. Novotny, O. Sohnle. Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. Journal of Chemical and Engineering Data, 1988, 33(1): 49-55.
- [5] R. Sadeghi, B. Goodarzi and K. Karami. Effect of potassium citrate salts on the transport behavior of l-alanine in aqueous solutions at T = (293.15 to 308.15) K. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 54(3): 791-794.
- [6] F. E. Cohen, M. J. E. Sternberg. On the prediction of protein structure: the significance of the root-mean-square deviation. Journal of molecular biology, 1980, 138(2): 321-333.
- [7] F. Millero, R. Horne. Structure and transport process in water and aqueous solutions. New York: RA Horne, 1972.
- [8] 申屠雁明, 于养信, 李以圭. 混合电解质溶液的密度和表观摩尔体积的研究[J]. 清华大学学报, 1993, 33(6): 61-72.
- [9] R. Pal, E. Rhodes. Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions. Journal of Rheology, 1989, 33(7): 1021-1045.
- [10] 潘雁, 程时. 高分子烯溶液粘度的浓度依赖性[J]. 高分子通报, 2000, 2: 10-17.