

# 乙醇-水溶剂中阿斯巴甜溶解度及介稳区的研究

祁慧晨, 冷一欣\*

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 在5~60 °C温度范围内, 研究阿斯巴甜在不同比例的乙醇-水混合溶剂中的溶解与超溶解特性, 得到了阿斯巴甜的结晶介稳区, 并推算出表观成核级数 $m$ , 给出了成核速率方程。采用 $\lambda h$ 方程关联6个体系的溶解度数据, 并考察温度、溶剂组成、降温速率以及搅拌速率对结晶介稳区的影响。结果表明: 阿斯巴甜的溶解度随着温度和乙醇质量分数的增加而增加, 当质量比 $w=0.5$ 时出现溶解度的协同效应; 随着温度和乙醇质量分数的增加, 阿斯巴甜结晶介稳区宽度减小; 在相同条件下, 搅拌速率的降低和降温速率的升高均会增大阿斯巴甜结晶介稳区的宽度。

**关键词:** 阿斯巴甜; 固液平衡; 溶解度;  $\lambda h$ 方程模型; 介稳区

## Solubility and Metastable Zone of Aspartame in Ethanol-Aqueous Mixture

QI Huichen, LENG Yixin\*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The solubility and super-solubility of aspartame in ethanol-aqueous mixture with different ethanol mass fractions at 5–60 °C were determined, and the apparent nucleation order  $m$  was calculated. Meanwhile, the nucleation rate equation was achieved. The surpersturation curve and metastable region of aspartame were obtained. It was found that the solubility data could be described well by the model of  $\lambda h$  equation; in addition, the influences of temperature, solvent composition, cooling rate and agitation rate on the width of metastable zone were explored. The results showed that the solubility of aspartame in the selected solvents increased with an increase in temperature and ethanol mass fraction, and a synergistic effect on solubility was observed at  $w = 0.5$  ( $m/m$ ). Contrary to the solubility, the width of metastable zone decreased with increasing temperature and ethanol mass fraction; under the same experimental conditions, either decreasing agitation rate or increasing cooling rate may broaden the width of metastable zone.

**Key words:** aspartame; solid-liquid equilibrium; solubility;  $\lambda h$  model; metastable zone

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 01-0113-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201501022

阿斯巴甜为白色、无味结晶状粉末, 由美国G.D.Searle公司的研究人员在合成促胃液分泌激素时偶然发现其甜味, 成为二肽类中第一个被发现有甜味的物质<sup>[1]</sup>。分子式为 $C_{14}H_{18}N_2O_5$ , 阿斯巴甜是人工合成的非糖类甜味剂, 比蔗糖的甜味持久, 其甜度约是蔗糖的200倍, 阿斯巴甜作为甜味剂和风味增效剂应用于各种食品和饮料<sup>[2]</sup>。

阿斯巴甜有4种晶体 ( $I_a$ 、 $II_a$ 、 $I_b$ 和 $II_b$ ), 含有不同数量的结晶水分子<sup>[3-4]</sup>。 $I_b$ 的一个单元亲水通道含有4个水分子, 而 $I_a$ 则含有16个水分子,  $II_a$ 含的水分子比 $I_b$ 少,  $II_b$ 中不含水分子<sup>[5]</sup>。不同的结晶条件, 得到的晶体的物理性质也不一样, 在阿斯巴甜的工业生产过程中, 结晶是决定阿斯巴甜分离提取的关键步骤。溶液的溶解

度和介稳区宽度是结晶过程的基础研究内容之一, 是结晶操作和结晶器设计必需的参数。但是文献中仅有阿斯巴甜在水中的溶解度数据报道<sup>[6]</sup>, 未见其他溶解度数据的详尽报道, 有关阿斯巴甜介稳区研究也尚未见国内外文献报道。因此, 有必要对阿斯巴甜结晶的热力学性质进行系统研究。

工业结晶实际操作一般控制在介稳区内进行, 这样产品的晶形较好, 粒度均匀。目前介稳区的测定主要有目测法<sup>[7]</sup>、电导率法<sup>[8]</sup>及激光法<sup>[9]</sup>等。其中激光法具有响应快、灵敏度高、准确性好等优点, 克服了以往各测定方法的缺陷, 能够比较准确地探测到过饱和溶液中首批晶核出现的时机, 因此本实验采用激光法测定阿斯巴甜在乙醇-水溶剂体系中的超溶解度数据。

收稿日期: 2014-02-16

作者简介: 祁慧晨 (1988—), 女, 硕士, 研究方向为绿色化学。E-mail: happy\_qiqi2007@126.com

\*通信作者: 冷一欣 (1961—), 女, 教授, 博士, 研究方向为绿色化学。E-mail: lengyixin61@163.com

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料、试剂与amp;仪器

阿斯巴甜（食品级） 常茂生物化学工程股份有限公司；无水乙醇（分析纯） 上海振兴化工一厂。

DC-1006超级恒温低温槽（ $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ） 上海恒平科学仪器有限公司；UV-mini1240紫外分光光度计 日本岛津公司；双层夹套结晶器 常州市昌华玻璃仪器厂；GY-11氦氖激光器、WGN-1型激光功率计 天津市拓普仪器有限公司。

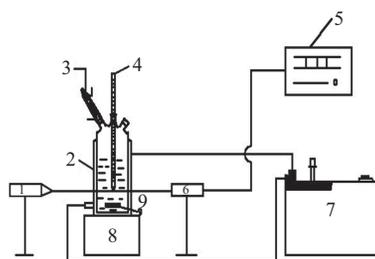
### 1.2 方法

#### 1.2.1 溶解度曲线的测定

通过紫外分光光度计用平衡法测量阿斯巴甜的溶解度<sup>[10]</sup>，为减少溶剂的挥发，结晶器上部装有冷凝回流管，所有开口都密封，在带有恒温夹套的结晶器中加入适量的溶剂，在待测温度下加入稍过量的阿斯巴甜，调至预定温度恒温水浴，启动磁力搅拌器，恒温下持续搅拌，每隔一段时间测定一次溶液中阿斯巴甜的含量，当分析结果不再变化时，体系达到了溶解平衡，停止搅拌，静置一段时间，使未溶解的阿斯巴甜沉积到溶液底部，用注射器抽取上部少量清液，用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后，从滤液中取样稀释用紫外分光光度计分析其中阿斯巴甜的含量<sup>[11]</sup>。在较高温度下（ $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以上）进行溶解度的测量，为防止溶液结晶减少误差，会预先将注射器、滤膜和称量瓶放在与测定温度相近的烘箱里预热，液体取样和样品处理时动作要迅速，样品处理在空调房里进行，在 $5\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内，间隔 $5\text{ }^\circ\text{C}$ ，测试得到阿斯巴甜溶解度曲线。

#### 1.2.2 结晶过程介稳区宽度测定

利用激光在穿过粒子场时透射功率和激光功率接收器信号会发生变化从而确定晶粒的出现或消失。实验装置如图1所示。该系统主要由结晶系统、激光测定系统、搅拌系统组成，其中结晶器为各种不同容积的玻璃夹套瓶，激光发射器发出的激光波长为 $633\text{ nm}$ 。



1. He-Ne激光发生器；2. 结晶器；3. 冷凝管；4. 温度计；5. 记录仪；6. 激光接收器；7. 超级恒温器；8. 磁力搅拌；9. 磁子。

图1 介稳区测定装置图

Fig.1 Schematics of the apparatus used to determine metastable zone

将一定量的阿斯巴甜和溶剂加入到冷却结晶器中，开动搅拌器（ $350\text{ r/min}$ ），升温使阿斯巴甜完全溶解。为清除可能存在的细小微晶的影响，升高温度至饱和温度后，继续升温 $5\text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温 $30\text{ min}$ ，控制温度以一定的降温速率开始降温，同时打开激光发生器和激光接收器，取激光强度信号突然发生下降时的温度为结晶温度，记下此时溶液温度，饱和温度与此温度之差即为介稳区宽度 $\Delta T$ ，重复测定3次取平均值。

### 1.3 可靠性检验

将实验测定阿斯巴甜在水中的溶解度实验值与文献[6]值比较可知（图2），实验值与文献值吻合较好，说明所用实验装置和方法是可行的。

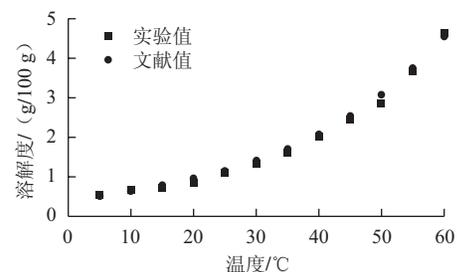


图2 阿斯巴甜溶解度实验值与amp;文献值的比较

Fig.2 Comparison of our experimental data with literature data reported for aspartame solubility

## 2 结果与分析

### 2.1 平衡溶解度

结晶过程的产量决定于固体与其溶液之间的平衡关系。固体与其溶液之间的这种相平衡关系，通常可用固体在溶剂中的溶解度来表示<sup>[12]</sup>，溶解度可为结晶工艺筛选出适宜的溶剂体系以及为结晶工艺的优化提供基础的数据。据文献报道，阿斯巴甜在水中的最大溶解度约为 $1\%$ （ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ）<sup>[13]</sup>，乙醇和水的混合溶剂可以增加阿斯巴甜的溶解度，本实验测定了阿斯巴甜在乙醇混合溶剂中的溶解度。

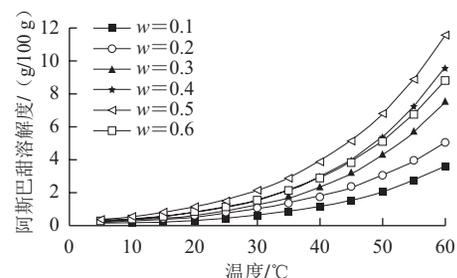


图3 阿斯巴甜溶解度随乙醇质量分数和温度的变化

Fig.3 Solubility variations with  $w$  and temperature

由图3可知，阿斯巴甜在溶剂中的溶解度曲线在低温区（ $5\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ）平缓，而在中高温区（ $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ）相对较

陡,说明在不同温度下,阿斯巴甜溶解度及其温度敏感性存在差异;当温度高于25℃时,温度敏感性较高,适合冷却结晶操作;在温度低于25℃时,温度敏感性较低。从图3还可知,在质量比 $w=0.5$ ,阿斯巴甜的溶解度最大。当 $w<0.5$ 阿斯巴甜在乙醇和水的二元溶剂体系中的溶解度随着乙醇质量分数的增加而增加;当 $w>0.5$ 时,阿斯巴甜的溶解度随着乙醇质量分数的增加而降低(难溶于100%乙醇溶剂),此现象称为协同效应<sup>[14-16]</sup>。

### 2.2 溶解度关联

1981年, Buckowski等<sup>[17]</sup>根据固液溶解相平衡理论提出了著名的 $\lambda h$ 方程:

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

式中:  $x$ 为阿斯巴甜溶解度物质的量分数;  $T_m$ 为阿斯巴甜的熔点/K;  $\lambda$ 和 $h$ 为根据溶解度数据拟合得出的方程的模型参数。

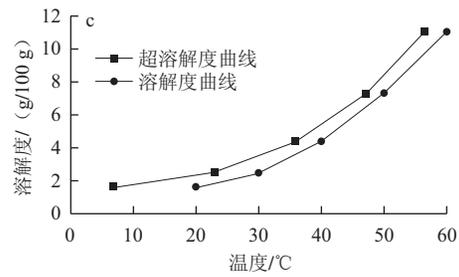
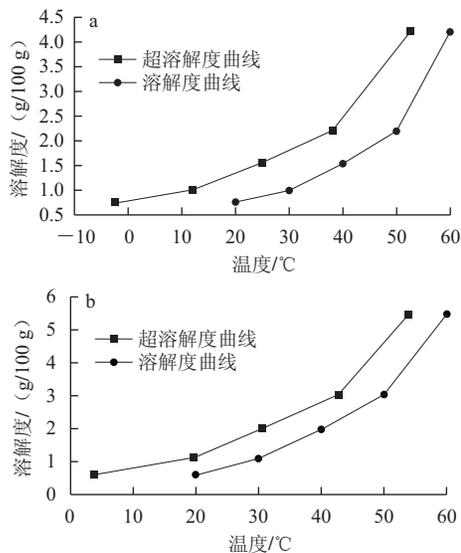
表1  $\lambda h$ 方程参数回归结果  
Table 1 Parameters of  $\lambda h$  equation

$w$	$\lambda$	$h$	$R^2$
0.1	2.317	2 600	0.999 7
0.2	1.635	3 288	0.999 5
0.3	5.278	1 155	0.999 7
0.4	7.772	800.5	0.999 0
0.5	5.549	1 033	0.999 9
0.6	4.967	1 184	0.998 4

### 2.3 结晶过程介稳区宽度

介稳区是指物系的超溶解度曲线与溶解度曲线之间的区域,介稳区对控制结晶过程的成核数目和微晶非常重要<sup>[18]</sup>。本实验考察溶剂组成,降温速率以及搅拌速率对介稳区的影响,为阿斯巴甜结晶生产提供了热力学基础数据。

#### 2.3.1 溶剂组成对介稳区的影响



a. 纯水; b.  $w=0.1$ ; c.  $w=0.4$ 。

图4 不同溶剂中阿斯巴甜的介稳区

Fig.4 Metastable zone of aspartame in different solvents

由图4可知,相同质量比例乙醇-水混合溶剂中,阿斯巴甜的过饱和度曲线和溶解度曲线大致平行。介稳区宽度均随温度的升高而减小,这主要是因为温度升高,溶液中的阿斯巴甜分子热运动加剧,使其碰撞成核的机率增大。纯水中阿斯巴甜的介稳区较宽,随着乙醇质量分数的增加介稳区宽度逐渐变窄,主要是由于溶解度越大,溶液的浓度越高,溶质分子相互碰撞的机率增加,更加容易成核,这表明低浓度下更有利于控制成核。

#### 2.3.2 降温速率对介稳区的影响

对于结晶成核过程而言,当搅拌速率一定时,介稳区宽度与降温速率的关系可用公式(2)来描述<sup>[19]</sup>:

$$\lg\Delta T_{\max}=\frac{1-m}{m}\lg\left(\frac{dW_{\text{eq}}}{dT}\right)-\frac{\lg K_N}{m}+\frac{1}{m}\lg(-T') \quad (2)$$

式中:  $T'$ 为降温速率/(°C/h);  $\Delta T_{\max}$ 为此降温速率条件下对应的介稳区宽度/°C;  $W_{\text{eq}}$ 为温度 $T$ 条件下物质的溶解度/(g/100g);  $K_N$ 为成核动力学常数;  $T$ 为成核级数。

由公式(2)可知,  $\lg\Delta T_{\max}$ 和 $\lg(-T')$ 存在线性关系:

$$Y=A+BX \quad (3)$$

其中:

$$A=\frac{1-m}{m}\lg\left(\frac{dW_{\text{eq}}}{dT}\right)-\frac{\lg K_N}{m} \quad (4)$$

$$X=\lg(-T') \quad (5)$$

$$Y=\lg\Delta T_{\max} \quad (6)$$

成核级数可由下述关系导出:

$$m=\frac{1}{B} \quad (7)$$

由此可知,  $\lg\Delta T_{\max}$ 和 $\lg(-T')$ 线性关系斜率的倒数即是阿斯巴甜的表现成核级数。

保持搅拌速率为250 r/min,分别设定降温速率为1、2、3、4、5 °C/h。考察降温速率对介稳区的影响。将降温速率 $-T'$ 的对数与计算得到的 $\Delta T_{\max}$ 的对数作图,可得 $w=0.5$ 乙醇体系中阿斯巴甜的成核方程式及表现成核级数 $m$ 。

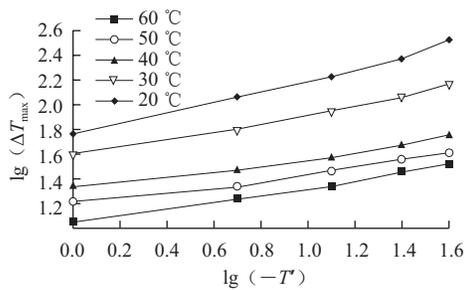


图5 降温速率对阿斯巴甜介稳区的影响  
Fig.5 Effect of cooling rate on the super-solubility

由图5可知,在实验温度下,保持搅拌速率一定,降温速率越大,介稳区宽度就越宽,这是因为增大降温速率,溶质在短时间内经过成核温度区域,不利于物质稳定缓慢的成核,但如果温度降低到不稳区以后,将有细小杂乱的晶体迅速生长出来。

将不同饱和温度下的阿斯巴甜在 $w=0.5$ 乙醇中的介稳区宽度实验数据进行拟合,得到:

$$\text{当 } T=20\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } y=1.7554+0.4513x$$

$$\text{当 } T=30\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } y=1.6116+0.3425x$$

$$\text{当 } T=40\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } y=1.3614+0.2483x$$

$$\text{当 } T=50\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } y=1.2356+0.2533x$$

$$\text{当 } T=60\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } y=1.0881+0.2899x$$

$m$ 主要反映成核的难易程度,  $m$ 越大则单位时间内产生的晶核数目越多;反之,则单位时间内产生的晶核数目越少。在实际的结晶过程中,若表现成核级数很大,晶核会爆发式产生,这样会生成大量细小的晶粒,不利于较大晶体的培养。从计算所知,随着温度的升高,阿斯巴甜的表现成核级数增大,当饱和温度较低时,  $T=20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现成核级数小,有利于阿斯巴甜晶体生长,在该温度区域可以获得较大粒度的晶粒,当饱和温度较高时,  $T=20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现成核级数大,成核更为容易,但对成核的控制比较困难,往往得不到较好的晶体。在阿斯巴甜结晶初期,温度较高,介稳区相对较窄,应控制降温速率不要太大,随着结晶过程的进行,降温速率可适当增大。

### 2.3.3 搅拌速率对介稳区的影响

机械作用对于晶核出现的速度有明显的影响,如:振动、在过饱和溶液中发生的表面相互冲击、搅拌,因此搅拌强度是影响介稳区的重要因素之一。

根据经典成核理论<sup>[20]</sup>,当降温速率一定时,最大过冷度与搅拌速率的关系见公式(7):

$$\ln \Delta T_{\max} = k_1 - \frac{n}{m} \ln N \quad (8)$$

式中:  $\Delta T_{\max}$ 为最大过冷度/ $^{\circ}\text{C}$ ;  $k_1$ 为成核速率常数;  $m$ 为成核级数;  $n$ 为搅拌速率影响的动力学参数;  $N$ 为搅拌速率/( $\text{r}/\text{min}$ )。

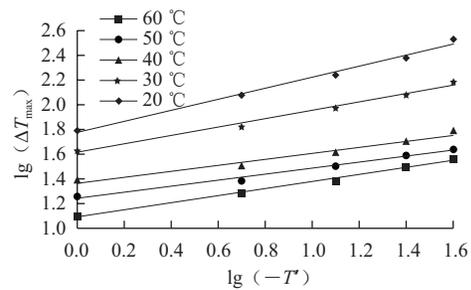


图6 搅拌速率对阿斯巴甜介稳区的影响  
Fig.6 Effect of stirring speed on the super-solubility

本实验考察了搅拌速率对介稳区宽度的影响,测量条件保持降温速率 $b=4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ,搅拌速率分别为150、200、250、300、350  $\text{r}/\text{min}$ 条件下进行。由图6可知,同一温度,随着搅拌速率的增大,介稳区宽度逐渐变窄。原因是随着搅拌速率的增大,分子间的相互碰撞越容易发生,形成晶核的机率就更大。

将不同饱和温度下的阿斯巴甜在 $w=0.5$ 乙醇中的介稳区宽度实验数据进行拟合,得到:

$$\text{当 } T=20\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \ln(\Delta T_{\max}) = 6.1378 - 0.6346 \ln N$$

$$\text{当 } T=30\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \ln(\Delta T_{\max}) = 5.8542 - 0.6537 \ln N$$

$$\text{当 } T=40\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \ln(\Delta T_{\max}) = 6.0196 - 0.7085 \ln N$$

$$\text{当 } T=50\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \ln(\Delta T_{\max}) = 6.0819 - 0.7397 \ln N$$

$$\text{当 } T=60\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \ln(\Delta T_{\max}) = 6.1041 - 0.7638 \ln N$$

在不同的饱和温度下,所得的 $\ln N$ 与 $\ln(\Delta T_{\max})$ 的线性关系大致平行,说明在结晶的成核过程中,受搅拌速率影响的成核级数与饱和温度几乎没有关系。由公式(3)~(7)算出 $\bar{m}=3.3120$ ,  $n$ 为受搅拌速率影响的成核级数,  $\frac{n}{m}$ 为直线斜率的负数,可得到 $\bar{n}=2.3185$ ,则受搅拌速率影响的成核级数为2.3185。

## 3 结论

实验研究得出了阿斯巴甜在不同质量分数乙醇体系中的溶解度,结果表明,阿斯巴甜的溶解度随温度增加而增加。在 $w=0.5$ 出现协同效应。 $w<0.5$ ,阿斯巴甜的溶解度在乙醇和水的二元溶剂中随着乙醇质量分数的增大而增加,当 $w>0.5$ 时,阿斯巴甜的溶解度随着乙醇质量分数的增加而降低。

采用 $\lambda h$ 方程对6个体系的溶解度数据进行关联,结果表明 $\lambda h$ 方程能较好地描述阿斯巴甜在乙醇-水混合溶剂中溶解度数据。

以乙醇水溶液取代纯水后,阿斯巴甜晶体的介稳态生长区间变窄,增大了过饱和系数,缩短了起晶的诱导期,并且研究得出,介稳态生长区间随着乙醇质量分数的提高而变得越窄。搅拌速率越大,介稳区越窄;降温速率越大,介稳区变宽。

在搅拌速率250 r/min的条件下, 测量降温速率对介稳区宽度的影响。当饱和温度较低时,  $T=20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现成核级数小, 有利于阿斯巴甜晶体生长, 在该温度区域可以获得较大粒度的晶粒, 当饱和温度较高时,  $T=20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现成核级数大, 成核更为容易, 但对成核的控制比较困难, 往往得不到较好的晶体。

结合经典成核理论推导的搅拌速率与介稳区宽度的关系式, 在降温速率 $b=4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 的条件下, 测量了搅拌速率对介稳区宽度的影响。结果表明, 同一温度, 随着搅拌速率的增大, 介稳区宽度逐渐变窄; 受搅拌速率影响的成核级数与饱和温度几乎没有关系。通过实验数据搅拌速率与介稳区宽度的关系式, 得到此成核级数的平均值为2.318 5。

阿斯巴甜在乙醇-水溶液中的溶解度和超溶解度可以作为阿斯巴甜冷却结晶操作加晶种时机和计算理论收率的依据。

#### 参考文献:

- [1] 钱亚杰, 钱志伟. 阿斯巴甜的合成研究[J]. 河北化工, 2007, 30(11): 38-40.
- [2] BRAHMIIMI M, KEERTHI T, PRIYADARSHINI B, et al. Myths and facts about aspartame and sucralose: a critical review[J]. International Journal of Clinical Pharmacology Research, 2012, 3(3): 373-375.
- [3] HATADA M, JANCARIK J, GRAVESET B, et al. Crystal structure of aspartame, a peptide sweetener[J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(14): 4279-4282.
- [4] GUGUTA C, MEEKES H, GELDER R. The hydration/dehydration behavior of aspartame revisited[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 46(4): 617-624.
- [5] MEGURO T, KASHIWAGI T, SATOW Y. Crystal structure of the low-humidity form of aspartame sweetener[J]. Journal of Peptide Research, 2002, 56(2): 97-104.
- [6] KISHIMOTO S, NARUSE M. A process development for the bundling crystallization of aspartame[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1988, 43(1): 71-82.
- [7] 江金金, 刘艳君, 司倩倩, 等. 高氯酸铵结晶介稳区的研究[J]. 安徽化工, 2012, 38(5): 26-27.
- [8] 周涛, 段作营, 张宏建, 等. 谷氨酸溶液结晶介稳区的性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(1): 63-64.
- [9] 殷萍, 卫宏远. pH值对硫酸铵溶解度及结晶介稳区的影响[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2): 137-138.
- [10] HOU Guangyang, YIN Qiuxiang, ZHANG Meijng, et al. Solubility of indinavir sulfate in different solvents from (278.35 to 314.15) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(7): 2106-2108.
- [11] DATTATREYA B S, USHA D V, SUSHEELAMMA N S, et al. Aspartame: studies on UV spectral characteristics[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2003, 38(7): 67-77.
- [12] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 8-9.
- [13] 赵琳, 张英锋, 马子川. 阿斯巴甜的合成及应用[J]. 化学教育, 2009, 30(3): 8-10.
- [14] DOMANSKA U, HOFMAN T. Correlations for the solubility of normal alkanic acids and o-toluic acid in binary solvent mixtures[J]. Journal of Solution Chemistry, 1985, 14(7): 531-547.
- [15] ZHOU Xiqun, FAN Jiansheng, LI Nan, et al. Solubility of L-phenylalanine in water and different binary mixtures from 288.15 to 318.15 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 316: 26-33.
- [16] DOMANSKA U, LASKOWSKA M. Phase equilibria and volumetric properties of (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + alcohol or water) binary systems[J]. Journal of Solution Chemistry, 2008, 37(9): 1271-1287.
- [17] BUCHOWSKI H, KSIAZCZAK A, PIETRZYK S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids[J]. Journal of Physical Chemistry, 1980, 84(9): 975-979.
- [18] PETERS B. Supersaturation rates and schedules: nucleation kinetics from isothermal metastable zone widths[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 317(1): 79-83.
- [19] 马勇, 朱家文, 陈葵, 等. 磷酸结晶介稳区性质的研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(2): 332-333.
- [20] NYVLT J. Kinetics of nucleation in solutions[J]. Journal of Crystal Growth, 1968, 3(4): 377-383.