

УДК 547.995.1:541.133.1

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КАТИОНА ХИТОЗАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 О.В. Бобылкина, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Р.В. Долгополов

Воронежский государственный университет
Поступила в редакцию 22.11.2004

С помощью концентрационной цепи со статическим жидкостным соединением изучен диффузионный потенциал на границе двух растворов хлорида хитозана различной концентрации. По полученным данным проведена оценка коэффициента диффузии поликатиона хитозана. Его значение имеет порядок 10^{-7} см²/с. Это удовлетворительно объясняется большим размером и высоким зарядом катиона.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования электротранспортных свойств растворов низкомолекулярного хитозана диктуется перспективностью его электродиализной доочистки от минеральных примесей. В работе [1] исследована электропроводность растворов хлорида хитозана, в работе [2] предложен способ электродиализной переработки этого вещества. Расчет коэффициента диффузии макрокатиона хитозана по данным об электропроводности его соли по уравнению Нернста-Эйнштейна затруднен вследствие неидеальности растворов полиэлектролитов даже при бесконечном разбавлении [3]. Задачей настоящей работы стала оценка коэффициента диффузии катиона хитозана в водном растворе с помощью измерения ЭДС концентрационной цепи с растворами хлорида хитозана и определения диффузионного потенциала между растворами различной концентрации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов различного состава. Существует несколько способов создания таких границ [4]. В концентрационных цепях с жидкостным соединением контакт между концентрированным и разбавленным раствором может происходить между стеклянными капиллярами в сосуде, заполненном смесью этих растворов в соотношении 1:1, либо

при искусственном смешении обоих растворов, в результате которого получают ряд растворов с различной концентрацией. Жидкостное соединение можно осуществить, приведя оба конечных раствора в соприкосновение на возможно более резкой границе, а затем предоставляя им возможность свободно диффундировать друг в друга.

В других цепях с жидкостным соединением граница образуется в тонких щелях между пробкой и горлышком, в которое она вставляется. Преимущество цепей этого типа перед предыдущими заключается в том, что здесь растворы только диффундируют друг в друга, а не перемешиваются механически. Недостатком этих цепей является то, что необходимо применять вольтметр с высоким входным сопротивлением. Кроме того, в подобных цепях диффузионный потенциал плохо воспроизводится, если его значение превышает 8 мВ.

В цепи с проточным жидкостным соединением оба раствора постоянно текут, и контакт между двумя растворами непрерывно обновляется. Пока продолжается течение жидкостей, потенциал остаётся постоянным и хорошо воспроизводится.

В случае линейного распределения концентраций на границе между разбавленным и концентрированным растворами для определения диффузионного потенциала выведено следующее уравнение (Гендерсон, 1907 г.):

$$\varphi_d = -\frac{RT}{F} \frac{\sum \frac{\lambda_i}{Z_i} (C_i^2 - C_i^1)}{\sum \lambda_i (C_i^2 - C_i^1)} \ln \frac{\sum \lambda_i C_i^1}{\sum \lambda_i C_i^2}, \quad (1)$$

где λ_i – подвижность ионов i ; Z_i – заряд ионов i ; c_i – концентрация ионов i ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея.

Уравнение (1) редко применяется в общем виде. Практически более важны частные случаи [5]. Если имеются растворы одного электролита, но разной концентрации, уравнение (1) упрощается до

$$\varphi_d = -\frac{RT}{F} \frac{(\lambda_-^0 - \lambda_+^0)}{(\lambda_-^0 + \lambda_+^0)} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (2)$$

где λ_-^0 и λ_+^0 – предельные подвижности аниона и катиона соответственно; c_1 и c_2 – концентрации растворов.

Однако это уравнение применимо только для 1-1 зарядных электролитов. Для ионов с другими зарядами в [6] предложено следующее уравнение:

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \left(\frac{D_- - D_+}{|Z_-| D_- + Z_+ D_+} \right) \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (3)$$

где $D_{+(-)}$ – коэффициент диффузии катиона или аниона соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементарное звено исследованного полимера показано на рисунке 1.

Для исследования использовались пары растворов хлорида хитозана с соотношением концентраций 1:200, 1:100, 1:50, 1:25 и 1:10. Эти растворы готовили последовательным разбавлением исходного раствора хи-

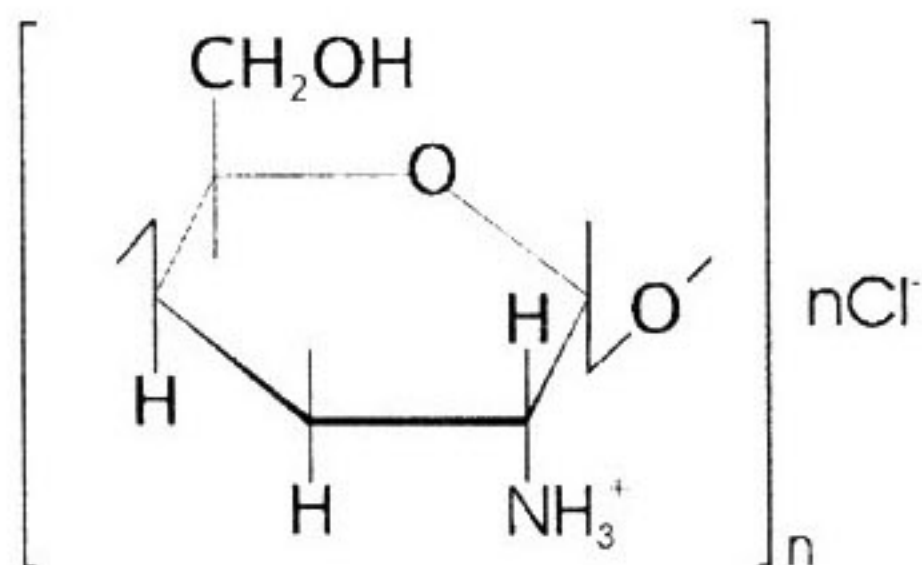


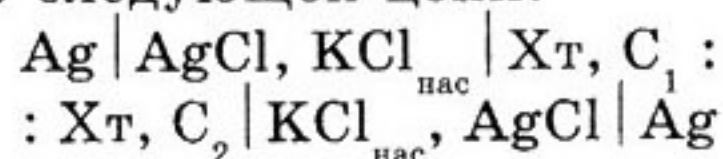
Рис. 1. Элементарное звено полностью дезацетилированного хитозана (поли-1→4, β-D (2-амино-2-дезоксиглюкопиранозы)) в хлор-форме.

тозана концентрацией 46,22 г/л, очищенного от минеральных примесей методом электролиза [7]. Массовую концентрацию раствора определили гравиметрическим методом. Средневязкостная молекулярная масса хитозана – около 40 кДа. Молекулярная масса элементарного звена полимера в хлор-форме равна 197,5 г/моль. Таким образом, эквивалентная концентрация раствора составила 0,234 моль/л.

Для измерения диффузионного потенциала в растворах хлорида хитозана была использована концентрационная цепь со статическим жидкостным соединением. Пригодность применяемой ячейки для определения диффузионного потенциала и совпадение измеряемых величин с расчетными были проверены в растворах соляной кислоты, хлоридов кальция, натрия, лития и гидроксида натрия с перепадом концентраций 1:100 и 1:10. При этом расхождение рассчитанных по справочным данным и экспериментально измеренных величин не превышало 5%. Схема ячейки представлена на рисунке 2.

Разбавленный раствор находился в узкой стеклянной трубке с капилляром на конце, которая помещалась в более широкий сосуд с концентрированным раствором. Таким образом граница разбавленного и концентрированного растворов хитозана находилась у конца капилляра. Такое расположение растворов обеспечивает диффузию вещества из концентрированного раствора в разбавленный, препятствуя их механическому перемешиванию под действием силы тяжести. Концентрация концентрированного раствора во всех экспериментах не изменялась и была равна 46,22 г/л. Концентрацию разбавленного раствора варьировали в соответствии с требуемым соотношением.

Измерения проводились с помощью двух хлорсеребряных электродов которые включались в цепь с высокоомным вольтметром В7-35. Один электрод контактировал с разбавленным раствором, другой электрод – с концентрированным. Измеряли ЭДС следующей цепи:



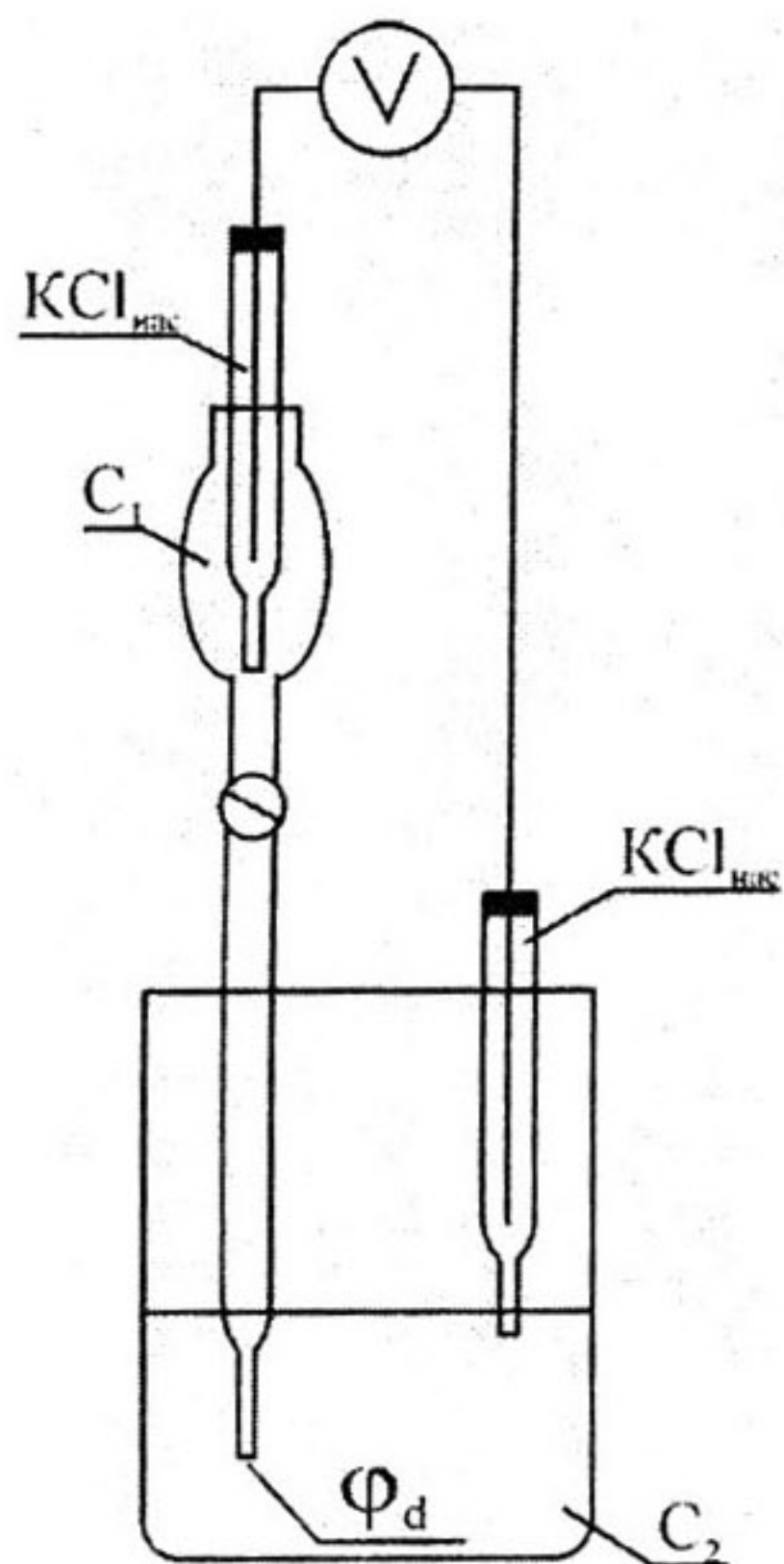


Рис. 2. Схема ячейки для измерения диффузионного потенциала. C_1 - разбавленный раствор, C_2 - концентрированный раствор хлорида хитозана.

ЭДС такой цепи представляет собой сумму скачков потенциала на каждой межфазной границе. Предполагали, что потенциалы хлор-серебряных электродов компенсируют друг друга и диффузионным потенциалом на границе $KCl(нас.)$ - хитозан можно пренебречь. Тогда определяющий вклад в ЭДС вносит диффузионный потенциал, возникающий на границе двух растворов хлорида хитозана. Измерения проводились при температуре $20^{\circ}C$. Каждое измерение производили не менее 3-х раз, каждый раз заменяя раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений диффузионного потенциала и доверительные интервалы, рассчитанные по статистике Стьюдента для доверительной вероятности 0,95, приведены в таблице. В этой же таблице представлены значения коэффициента диффузии катиона хитозана. Коэффициент диффузии был рассчитан по уравнению (3).

Таблица

Значения ЭДС цепи E в растворах и коэффициент диффузии D поликатиона хитозана

N	Соотношение концентраций растворов	E , мВ	$D \cdot 10^7$, см ² /с
1	1:200	$28,2 \pm 1,8$	$2,8 \pm 0,2$
2	1:100	$20,7 \pm 1,5$	$3,5 \pm 0,3$
3	1:50	$18,5 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,1$
4	1:25	$19,9 \pm 4,5$	$2,5 \pm 0,7$
5	1:10	$17,5 \pm 3,4$	$1,9 \pm 0,5$

При расчетах принимали следующие допущения. Все звенья хитозана ионизированы. Противоионом является только хлорид-ион. Тогда заряд макрокатиона хитозана составляет порядка $Z_+ = 200$. Величины подвижности и коэффициента диффузии хлорид-иона в растворе хитозана равны соответствующим значениям в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,234 моль/л. Значение коэффициента диффузии D_{Cl^-} вычислили по данным [8, 9]. Его величина составила $1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Анализ данных таблицы показывает, что величина коэффициента диффузии катиона хитозана на два порядка ниже величин коэффициентов диффузии минеральных ионов. Это обусловлено большим размером и высоким зарядом макрокатиона и, следовательно, его низкой подвижностью. Уменьшение рассчитанного коэффициента диффузии в растворах с перепадом концентраций 1:10 может быть связано как с реальным снижением скорости движения ионов с ростом концентрации, так и с уменьшением эффективного заряда макрокатиона вследствие электростатического притяжения анионов хлора и частичного экранирования ими заряженных групп хитозана. Следует также отметить, что раствор соли полиэлектролита является сложной электрохимической системой и полная ионизация хитозана невозможна даже в предельно разбавленных растворах [1]. Зависимость от концентрации доли ионизированных, неионизированных и ассоциированных с противоионами групп по-

лимера имеет сложный характер, неоднозначно и влияние макроиона на подвижность и концентрацию неассоциированных противоионов, и это, несомненно, следует учитывать в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию. Шифр гранта А04 – 2.11 – 1200.

Авторы благодарят центр «Биоинженерия» РАН за любезно предоставленный для исследований хитозан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобрешова О. В., Бобылкина О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А., Варламов В. П., Немцев С. В. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 7. С. 793 - 797.
2. Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Варламов В. П., Немцев С. В. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы Седьмой Международной Конференции. М.: Изд. ВНИРО. 2003. С. 279 – 281.
3. Барабанов В. П., Курмаева А. И., Третьякова А. Я. Электрометрические методы исследования полимеров. Казань. 1977. 62 с.
4. Дол М. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. М.: ОНТИ главная редакция химич. литературы. 1937. 495 с.
5. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984. 519 с.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
7. Бобылкина О.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Бобринская Г.А. // Сорбционные и хроматографические процессы 2004. Т. 4. № 5. С. 561 – 570.
8. Сухотин А. М.. Справочник по электрохимии. Л.: Химия. 1981. 488 с.
9. Равдель А. А., Пономарева А. М. Краткий справочник физико-химических величин Л. Химия. 1983. 232 с.