



УДК 544.08:544.72:544.777

Использование смешанных растворителей для определения концентраций растворенных веществ методом оптической микрометрии

© 2021 Смирнова М.А.¹, Гагарин А.Н.¹, Токмачев М.Г.¹,
Троров Х.Т.², Ферапонтов Н.Б.¹

¹Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Москва

²Самаркандский Государственный Университет, Самарканд, Узбекистан

Поступила в редакцию 12.07.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3772

Настоящая работа посвящена изучению и анализу кинетики набухания поливинилового спирта в растворах электролитов на основе смешанного растворителя изопропанол-вода с объёмной долей изопропанола 65%. В ходе исследований была изучена кинетика набухания сшитого ПВС в водно-изопропанольных растворах HCl, NaOH и NaCl. В работе рассматриваются и анализируются общие свойства кинетических кривых, полученных при регистрации изменения объема гранулы ПВС в исследуемых растворах, формулируются общие выводы о закономерностях изменения степени набухания ПВС, такие как: суммарное изменение объема геля, наличие и глубина экстремума, равновесные значения степени набухания гранул ПВС.

Показано, что чувствительность метода оптической микрометрии для всех исследованных растворов в случае использования растворителя вода-изопропанол значительно выше, чем в случае использования в качестве растворителя воды. Обнаружено, что чувствительность метода снижается при уменьшении концентрации аналита, однако остается выше, чем в водных растворах.

С целью сокращения времени анализа показана возможность определения концентраций растворенных веществ по начальным участкам кинетических кривых, получаемых в анализируемых растворах с помощью метода оптической микрометрии. По полученным кинетическим данным для каждого исследованного вещества были построены поверхности, отражающие зависимость степени набухания гранулы ПВС от концентрации раствора и от времени нахождения в этом растворе. Такие поверхности позволяют определять концентрацию вещества в исследуемом растворе в любой момент времени при наложении на них экспериментальных данных даже в том случае, если массив этих данных состоит из одной точки.

Ключевые слова: полимерный гель, метод оптической микрометрии, поливиниловый спирт, физико-математическая модель, кинетика набухания.

Введение

Полимерные гели (ПГ) представляют собой системы полимер-растворитель, в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способная удерживать большое количество растворителя. В зависимости от природы полимера и свойств растворителя свойства ПГ могут изменяться в широких

пределах. В связи с этим, широкий интерес представляет развитие так называемого метода оптической микрометрии (МОМ), аналитическим сигналом в котором служит объём чувствительного элемента - полимерной гранулы. Одним из наиболее перспективных полимеров среди тех, которые могут быть использованы в МОМ, является сшитый поливиниловый спирт (ПВС). Это нетоксичный

дешёвый гидрофильный полимер, свойства которого достаточно хорошо изучены.

Известно [1], что МОМ с использованием ПВС успешно реализуется в водных средах, однако в некоторых случаях требуется более высокая чувствительность метода. В настоящей работе в качестве одного из путей решения данной проблемы предложено использовать смешанные растворители. Недостатком метода является то, что время достижения исследуемыми растворами равновесия достаточно велико, и, как правило, составляет несколько часов. Для сокращения времени анализа в работе предложено использовать кинетические данные об изменении степени набухания полимерного геля (ПГ) при изменении состава внешнего раствора. Для описания кинетики набухания ПВС в водных растворах применяется гетерофазная кинетическая физико-математическая модель [2-3], описывающая кинетику изменения объема гранулы полимерного геля при изменении концентрации внешнего раствора. Модель позволяет практически для любого растворенного вещества построить поверхность, отражающую зависимость степени набухания гранулы от концентрации раствора и от времени нахождения в этом растворе и таким образом определять концентрацию вещества в исследуемом растворе в любой момент времени. Для растворов, приготовленных на базе смешанного растворителя, использовались только экспериментальные данные. Целью данной работы являлось изучение влияния смешанного растворителя изопропанол-вода на степень набухания ПВС в растворах веществ разной концентрации.

Экспериментальная часть

Процедура проведения эксперимента с использованием метода ОМ подробно описана в [1, 4]. Контроль за качеством и точностью получаемых результатов во всех экспериментах осуществляли путем проведения от трех до шести воспроизводимых результатов. Погрешность измерения аналитического сигнала составила 2%.

В качестве чувствительного элемента в настоящей работе были использованы сферические гранулы ПВС марки 18/11, сшитого 20 (масс.%) эпихлоргидрина (ЭХГ), полученные по методике [5], набухшие в дистиллированной воде, радиус которых при этом составлял от 0.2 до 0.5 мм. Гранулы ПВС были использованы для изучения кинетики набухания методом оптической микрометрии в растворах следующих веществ: HCl, NaOH, NaCl различных концентраций. Все растворы были приготовлены на основе смешанного растворителя изопропанол-вода с объёмной долей изопропанола 65%. Исследуемые концентрации изучаемых электролитов отражены в таблице 1.

Обсуждение результатов

Влияние доли спирта на степень набухания гранул сшитого ПВС

Была исследована зависимость равновесной степени набухания гранул сшитого ПВС от доли спирта в водно-органических смешанных растворителях, приготовленных на основе этанола и изопропанола. Для гранул, выдержанных в воде, наблюдали, как правило, отрицательное набухание в водно-спиртовых растворах, тем более выраженное, чем выше массовая доля спирта (рис. 1).

Поведение гранул ПВС в чистых растворителях, приготовленных на основе

Таблица 1. Концентрации исследуемых растворов электролитов.

Table 1. Concentrations of the studied electrolyte solutions

Электролит	Исследуемые концентрации растворов, моль/дм ³				
	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
HCl	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
NaOH	0.113	0.15	0.19	0.225	-
NaCl	0.25	0.375	0.5	0.625	-

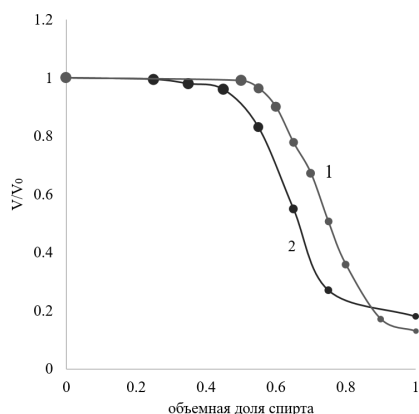


Рис. 1. Влияние доли спирта на степень набухания гранул ПВС в смешанном водно-органическом растворителе: 1 – этанол, 2 – изопропанол.

Fig. 1. Influence of the alcohol fraction on the PVS granule swelling degree in a mixed water-organic solvent: 1 – ethanol, 2 – isopropanol.

этанола и изопропанола, оказалось довольно близким, что объясняется схожестью свойств данных алифатических спиртов. На рис. 1 можно выделить три области для каждого из спиртов: область низкого содержания спирта (до 45-55%) (1), переходную область (2) и область высокого содержания спирта (от 75-85%) (3). В областях 1 и 3 степень набухания гранул ПВС слабо изменяется при варьировании состава раствора. Вероятно, это связано с тем, что при растворении небольших количеств спирта структура ассоциатов воды сохраняется, претерпевая лишь незначительную деформацию [6]. Встраивание же молекул воды в структуру спирта (область 3) не сопровождается существенным изменением последних. В области средних концентраций спирта (2) устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды. В этой области система претерпевает наибольшие изменения в структуре ассоциатов по сравнению с чистым спиртом

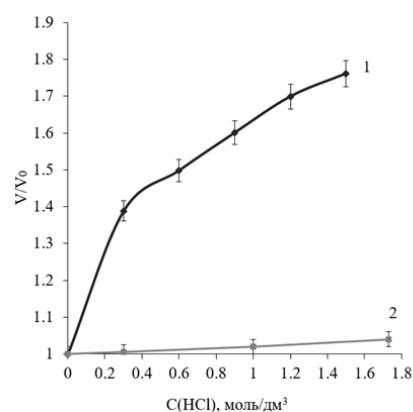


Рис. 2. Влияние природы растворителя на степень набухания геля ПВС в растворах HCl, приготовленных: 1 – в смешанном водно-изопропанольном растворителе и объемной долей изопропанола 65%, 2 – в воде.

Fig. 2. Influence of the type of the solvent on the PVA gel swelling degree in HCl solutions prepared: 1 – using a mixed water and isopropanol solvent with the isopropanol volume fraction of 65%, 2 – using water.

и водой, что и отражается на степени набухания гранул ПВС [6, 7].

Для дальнейшей работы был выбран смешанный растворитель на основе изопропанола с объемной долей спирта 65%.

Сравнительный анализ степени набухания гранул сшитого ПВС в растворах электролитов на основе смешанного растворителя

Особенностью поведения полимерного геля в смешанных растворителях является большое время выхода на равновесие: в отдельных случаях оно достигалось в течение 5 и более часов, что делает невозможным использование равновесных данных для решения прикладных аналитических задач. Однако для понимания физико-химических процессов, протекающих в исследованных системах, полезно знать равновесные значения степени набухания гранул ПВС в зависимости от природы раствора и его концентрации. Для этой цели проводился равновесный анализ. В растворах HCl, приготовленных на базе смешанного растворителя, включающего изопропиловый спирт (65% об.), наблюдали, что с ростом

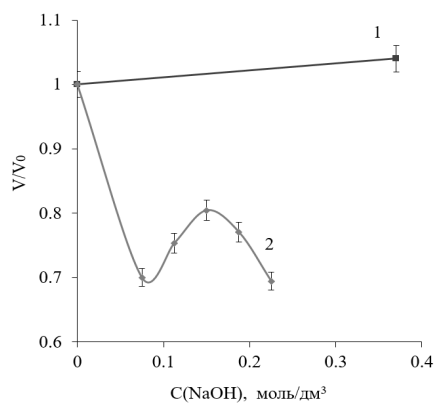


Рис. 3. Влияние природы растворителя на степень набухания геля ПВС в растворах NaOH, приготовленных в: 1 – воде, 2 – в смешанном водно-изопропанольном растворителе и объёмной долей изопропанола 65%.

Fig. 3. Influence of the type of the solvent on the PVA gel swelling degree in NaOH solutions prepared: 1 – using water, 2 – using a mixed water and isopropanol solvent with the isopropanol volume fraction of 65%.

концентрации кислоты относительный объем геля ПВС увеличивается, как и в водном растворе HCl. Однако в водно-спиртовой смеси изменение относительного объема намного заметнее, что говорит о гораздо большей чувствительности метода с применением смешанного растворителя на основе изопропанола (рис. 2).

В противоположность растворам HCl в водно-изопропанольном растворе для NaOH в тех же условиях наблюдалось отрицательное набухание, однако степень набухания так же изменялась значительно, чем в водных растворах (рис. 3).

В растворах NaCl, приготовленных на базе смешанного растворителя, включающего изопропиловый спирт (65%об.), наблюдали, что с ростом концентрации соли относительный объем геля ПВС увеличивается, в противоположность водным растворам. Изменение относительного объема в исследуемом диапазоне концентраций в случае смешанного растворителя, как и в предыдущих случаях, оказалось более значительным, чем в водных растворах (рис. 4).

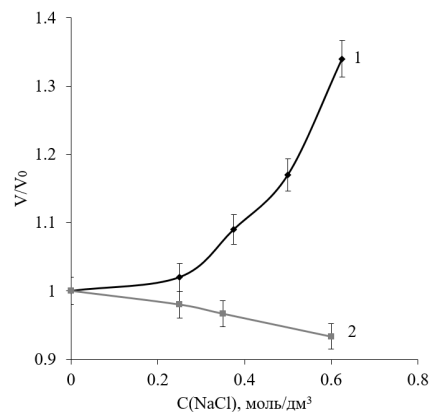


Рис. 4. Влияние природы растворителя на степень набухания геля ПВС в растворах NaCl.

Fig. 4. Influence of the type of the solvent on the PVA gel swelling degree in NaCl solutions.

Анализ кинетики набухания гранул сшитого ПВС в растворах электролитов на основе смешанного растворителя

Изучение кинетики набухания гранул ПВС проводили в растворах HCl, NaOH и NaCl разных концентраций, в соответствии с данными табл. 1. Усредненные данные для каждой концентрации отдельных соединений приведены на рис. 5-7.

Значительную роль в образовании геля ПВС играют водородные связи между соседними OH-группами. В результате электролиты, способные дополнять или, наоборот, разрушать сетку водородных связей в геле ПВС, заметно влияют на набухание всего полимерного геля. Это обусловлено спецификой взаимодействия OH-групп ПВС с ионами растворенных веществ. Известно, например, что в водных растворах ионы H^+ , Mg^{2+} , OH^- и Γ^- разрушают водородные связи между полимерными цепями ПВС, а ионы SO_4^{2-} , наоборот, способствуют образованию дополнительных сшивков [8]. Как видно из рис. 5, тенденция изменения степени

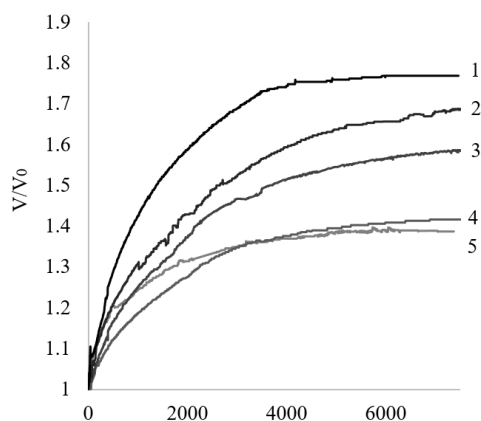


Рис. 5. Влияние концентрации водно-изопропанольных растворов HCl на кинетику набухания гранул ПВС:
1 – 1.5 М, 2 – 1.2 М, 3 – 0.9 М, 4 – 0.6 М,
5 – 0.3 М.

Fig. 5. Influence of the concentration of water-isopropanol HCl solutions on the swelling kinetics of PVA granules:
1 – 1.5 М, 2 – 1.2 М, 3 – 0.9 М, 4 – 0.6 М,
5 – 0.3 М.

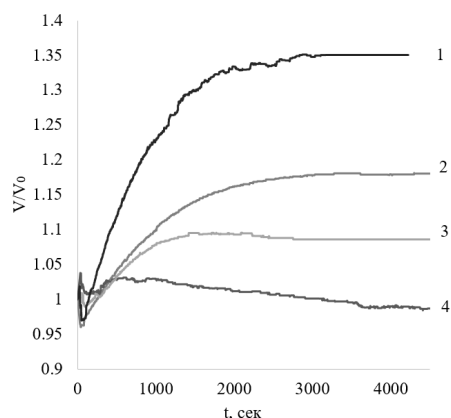


Рис. 7. Влияние концентрации водно-изопропанольных растворов NaCl на кинетику набухания гранул ПВС:
1 – 0.25 М, 2 – 0.375 М, 3 – 0.5 М,
4 – 0.625 М.

Fig. 7. Influence of the concentration of water-isopropanol NaCl solutions on the swelling kinetics of PVA granules:
1 – 0.25 М, 2 – 0.375 М, 3 – 0.5 М,
4 – 0.625 М.

набухания гранул ПВС в случае HCl сохраняется в смешанном растворителе: водородные связи между полимерными цепями разрушаются, в гранулу проникает достаточно большое количество раствора, в результате чего степень набухания ПГ заметно увеличивается.

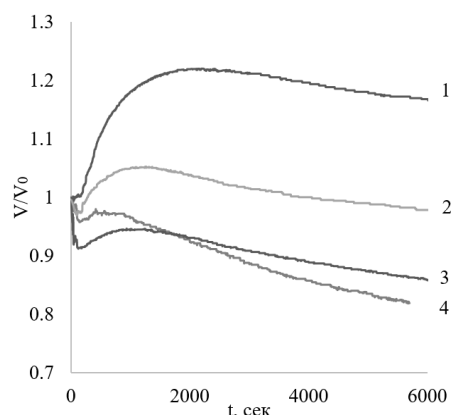


Рис. 6. Влияние концентрации водно-изопропанольных растворов NaOH на кинетику набухания гранул ПВС:
1 – 0.113 М, 2 – 0.15 М, 3 – 0.19 М,
4 – 0.225 М.

Fig. 6. Influence of the concentration of water-isopropanol NaOH solutions on the swelling kinetics of PVA granules: 1 – 0.113 М, 2 – 0.15 М, 3 – 0.19 М, 4 – 0.225 М.

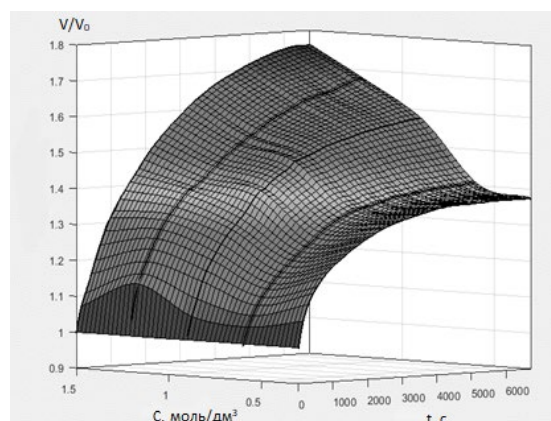


Рис. 8. Зависимость относительного объёма гранулы ПВС от концентрации и времени для водно-изопропанольного раствора HCl.

Fig. 8. Dependence of the relative volume of the PVA granule on the concentration and time for the water-isopropanol HCl solution.

В случае растворов NaOH и NaCl (рис. 6, 7) на начальных участках кривых наблюдались минимумы. Это может указывать на то, что скорость выхода растворителя из ПГ под действием градиента химических потенциалов на начальном участке выше, чем скорость проникновения компонентов внешнего раствора в

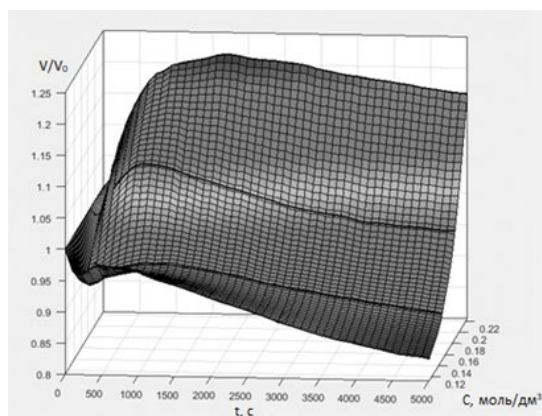


Рис. 9. Зависимость относительного объема гранулы ПВС от концентрации и времени для водно-изопропанольного раствора NaOH.

Fig. 9. Dependence of the relative volume of the PVA granule on the concentration and time for the water-isopropanol NaOH solution.

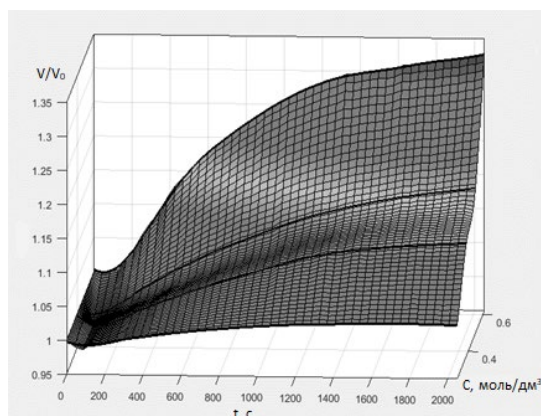


Рис. 10. Зависимость относительного объема гранулы ПВС от концентрации и времени для водно-изопропанольного раствора NaCl.

Fig. 10. Dependence of the relative volume of the PVA granule on the concentration and time for the water-isopropanol NaCl solution.

ПГ. Объяснить различие в поведении геля можно, если допустить различие подвижности растворенных веществ. Перенос растворителя из геля во внешний раствор происходит с высокой скоростью, а большие размеры гидратированных ионов и ионных пар определяют их низкую подвижность в объеме ПГ. В результате указанного различия подвижностей наблюдаются экстремальные формы кинетических кривых. Было также отмечено уменьшение глубины экстремума кинетической кривой, наблюдаемого на начальном участке (0-300 сек), при увеличении концентрации раствора. Более того, в растворе NaCl наблюдали, что с ростом концентрации соли относительный объем геля ПВС увеличивается, в противоположность водным растворам.

Интересно отметить, что в случае NaOH (рис. 6) в смешанном водно-изопропанольном растворе на экспериментальной кинетической кривой помимо минимума наблюдался также максимум. Аномальное поведение ПГ по сравнению с водными растворами, вероятно, связано с добавлением в систему дополнительного компонента – изопропанола. Для качественного обоснования подобного поведения геля ПВС в данных растворах

необходимы дополнительные исследования. Стоит отметить, что при концентрациях выше 0.225 М наблюдалось расслаивание растворителя.

Экспериментальные поверхности как база данных для определения концентрации исследуемых веществ

Если поместить гранулу ПВС в анализируемый раствор неизвестной концентрации, то, имея данные о кинетической кривой изменения объема гранулы, можно достаточно точно определять концентрацию используемого раствора. Для реализации серийного анализа конкретного вещества было предложено получать для нескольких концентраций этого вещества набор кинетических кривых и строить по ним экспериментальные поверхности, отражающие зависимость относительного объема гранулы ПВС от концентрации растворённого вещества (рис. 8-10). По таким поверхностям можно определять концентрацию исследуемого раствора в любой момент времени, наложив на нее экспериментально полученный массив данных, представляющий собой зависимость V/V_0 от t даже в том случае, когда этот массив состоит из нескольких точек.

Заключение

В результате проведенных в работе исследований показано, что время достижения равновесия исследуемыми растворами на базе смешанного растворителя достаточно велико, и, как правило, составляет несколько часов. Для сокращения времени анализа было предложено

использовать кинетические данные. В результате для каждого исследованного вещества были построены поверхности, отражающие зависимость степени набухания гранулы ПВС от концентрации раствора и от времени нахождения в этом растворе. Такие поверхности позволяют определять концентрацию вещества в исследуемом растворе с использованием минимума опытной информации.

Список литературы

1. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 2. С. 198-210.
2. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. // *J. Math. Chem.* 2017. Vol. 55. pp. 142-152, <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0676-x>.
3. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Трбов Х.Т., Гавлина О.Т. // *Ученые записки физического факультета Московского университета*. 2018. № 5. С. 1850303-1-1850303-8.
4. Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 6. С. 883-894.
5. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // *Биоорганическая химия*. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728-1734.
6. Стабников В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.Б. *Этиловый спирт*. М. Пищевая промышленность. 1976. 272 с.
7. Дытнерский Ю.А. *Мембранные процессы разделения жидких смесей*. М. Химия. 1975. 232 с.
8. Budtova T., Navard P. // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. pp. 8845-8850.

The use of mixed solvents to determine the concentration of dissolved substances by optical micrometry

© 2021 Smirnova M.A.¹, Gagarin A.N.¹, Tokmachev M.G.¹, Trobov Kh.T.², Ferapontov N.B.¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow

²Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan

This article is devoted to the study and analysis of the swelling kinetics of polyvinyl alcohol in electrolyte solutions based on a mixed isopropanol-water solvent with the isopropanol volume fraction of 65%. We studied the swelling kinetics of cross-linked PVA in water-isopropanol solutions of HCl, NaOH, and NaCl. In this article, we considered and analysed the general properties of the kinetic curves obtained by recording the variation of the PVS granule volume in the studied solutions. We provided general conclusions about the regularities of change in the PVS swelling degree, such as the total change in gel volume, the presence and depth of an extremum, the equilibrium values of the degree of swelling of PVS granules.

It was determined that the sensitivity of optical micrometry for all studied solutions was significantly higher, when the solvent was a mixture of water and isopropanol rather than water. It was found that the sensitivity of the method decreased with a decrease in the analyte concentration, but remained higher than in aqueous solutions.

In order to reduce the analysis time, it is possible to determine the concentration of dissolved substances by the initial sections of the kinetic curves, which can be recorded for the substances in the analysed solutions by optical micrometry. Based on the obtained kinetic data for each studied substance, surfaces were built, reflecting the dependence of the degree of swelling of the PVA granule on the concentration of the solution and on the time in this solution. Such surfaces allow determining the concentration of a substance in the studied solution at any given time by laying the experimental data over them, even if the data array consists of a single point.

Keywords: polymer gel, optical micrometry method, polyvinyl alcohol, physical and mathematical model, swelling kinetics.

References

1. Kovaleva S.S., Strusovskaya N.L., Ferapontov N.B., *Sorptsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 2, pp. 198-210.
 2. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N., *J. Math. Chem*, 2017, Vol. 55, pp. 142-152, <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0676-x>
 3. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Trobov Kh.T., Gavlina O.T., *Uchenye zapiski fizicheskogo fakul'teta Moskovskogo universiteta*, 2018, No 5, pp. 1850303-1-1850303-8.
 4. Kovaleva S.S., Ferapontov N.B., *Sorptsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 6, pp. 883-894.
 5. Yamskov I.A., Budanov M.V., Davankov V.A., *Bioorganicheskaya khimiya*, 1979, Vol. 5, No 11, pp. 1728-1734.
 6. Stabnikov V.N., Roiter I.M., Protsyuk T.B. *Etilovyi spirt. M., Pishchevaya promyshlennost'*, 1976, 272 p.
 7. Dytnerkii Yu.A. *Membrannye protsessy razdeleniya zhidkikh smesei. M., Khimiya*, 1975, 232 p. <http://175720.patriot-izdat.ru/books/>.
 8. Budtova T., Navard P., *Macromolecules*, 1998, Vol. 31, pp. 8845-8850, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma981174s>.
- Смирнова Мария Александровна** – студент химического факультета МГУ, Москва
- Гагарин Александр Николаевич** – научный сотрудник химического факультета МГУ, Москва
- Токмачев Михаил Геннадьевич** – доцент физического факультета МГУ, Москва
- Тробов Хамза Турсунович** – доцент Самаркандского Государственного Университета, Самарканд, Узбекистан
- Ферапонтов Николай Борисович** – ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ, Москва
- Smirnova Maria A.** – student, department of chemistry, Moscow, Lomonosov State University, Moscow. E-mail: mariasmirnova_2000@mail.ru
- Gagarin Alexandr N.** – researcher, department of chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: edward-blackarch@yandex.ru
- Tokmachev Mikhail G.** – associate professor, department of physics, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: miket@mail.ru
- Trobov Xamza T.** – associate professor of Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan. E-mail: trobov.xamza@mail.ru
- Ferapontov Nikolai B.** – senior researcher, department of chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru