

УДК 543.062

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАНУЛ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2019 г. И. И. Бабаян^{а, *}, М. Г. Токмачев^{б,} А. В. Иванов^{а, с, **}, Н. Б. Ферапонтов^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 31

*e-mail: igobabayan@gmail.com

**e-mail: sandro-i@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2018 г.

После доработки 16.02.2019 г.

Принята к публикации 16.02.2019 г.

Рассмотрен способ определения концентраций компонентов в растворах смесей двух электролитов с одним общим ионом. Использовали метод оптической микрометрии, измеряя степень набухания гранул сшитого поливинилового спирта в анализируемом растворе. Для определения концентрации последовательно разбавляли анализируемый раствор и получали набор значений степени набухания полимера, по которым после обработки строили общий градуировочный график для данной смеси. Концентрации компонентов раствора находили методом наименьших квадратов, программная реализация которого основана на методе покоординатного спуска.

Ключевые слова: определение концентраций, оптическая микрометрия, полимерные гели, растворы электролитов, математическая обработка результатов.

DOI: 10.1134/S0044450219080036

В работе [1] предложено использовать иониты в качестве чувствительного элемента для определения природы и концентрации растворенных веществ. Однако сшитые гидрогели, одним из представителей которых является сшитый поливиниловый спирт (ПВС), более удобны для определения концентраций растворенных веществ, в том числе и сильных электролитов. Полярные группы таких полимеров не вступают во взаимодействие с растворенным веществом, а степень набухания их гелей зависит от состава раствора [2–4], что делает возможным применение сшитых гидрогелей в качестве пленочных матриц для голографических сенсоров наряду с другими традиционно используемыми полимерами (полиметилметакрилат и др.), способными к набуханию в анализах [5].

Сшитый ПВС является удобной сенсорной матрицей еще и потому, что степень его набухания в растворах аналитов разной природы и концентрации сильно различается. Это свойство ПВС реализовано в методе оптической микрометрии для определения состава раствора, в котором гранулы ПВС используются как датчики [6, 7].

В предложенном методе для определения концентрации раствора конкретного вещества сначала строят в координатах $V_{\text{отн}} = f(c)$ градуировочную кривую, характеризующую изменение степени набухания (или относительного объема $V_{\text{отн}}$) гранулы ПВС в растворах этого вещества при изменении его концентрации. Построив такую зависимость, определяют концентрацию раствора, измеряя степень набухания гранулы. Чем больше изменение концентрации раствора влияет на изменение объема гранулы, тем выше чувствительность метода.

Если в растворе присутствует не одно, а два вещества, то их вклад в степень набухания полимера пропорционален долям этих веществ в растворе смеси [2]. Таким образом, для определения концентраций веществ в растворах смесей можно использовать базу данных о набухании геля ПВС в индивидуальных растворах, что значительно упрощает анализ. Однако при решении практических задач возникает проблема градуировки для такой смеси. В настоящей работе предложен и апробирован способ построения градуировочных кривых для смесей, основанный на математиче-

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

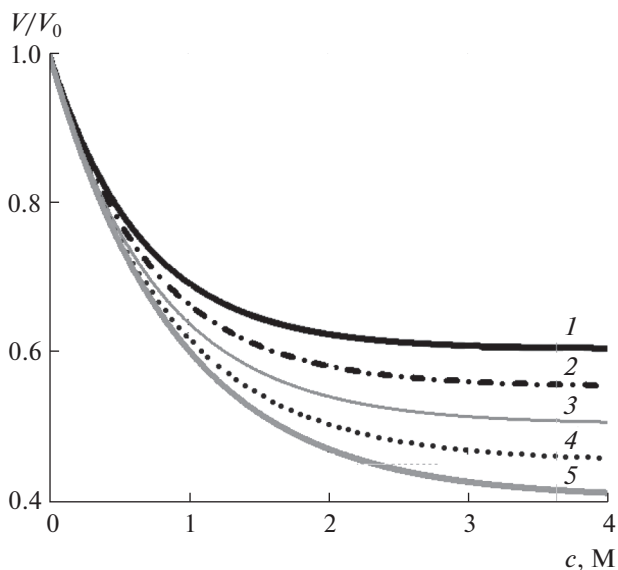


Рис. 1. Градуировочные кривые набухания гранул ПВС для индивидуальных компонентов 1 и 2 и для их смесей с разными значениями θ . θ (V_1): 1 – 1, 2 – 0.75, 3 – 0.5, 4 – 0.25, θ (V_2) = 0 (5).

ской обработке результатов измерения разбавленных растворов. Разработан подход к определению составов смесей, состоящих из двух растворенных электролитов с одним общим ионом.

В экспериментах использовали полученный по методике [8] сшитый ПВС, который представляет собой объемную полимерную сетку, в которой полимерные цепи сшиты между собой поперечными связями. Для сшивки используют эпихлоргидрин (ЭХГ). Полученный продукт внешне выглядит как бесцветные прозрачные гранулы сферической формы с диаметром от 0.1 до 2.0 мм.

Полученный сшитый ПВС состоял из звеньев двух типов (схема 1). Среднюю молекулярную массу звена полимера определяли как молекулярную массу фрагмента ПВС, содержащего одну спиртовую группу ROH . Рассчитаны основные удельные характеристики синтезированного ПВС: средняя молярная масса 65 г/моль, плотность 1.274 г/см³, количество полярных групп 15.4 ммоль на г полимера.

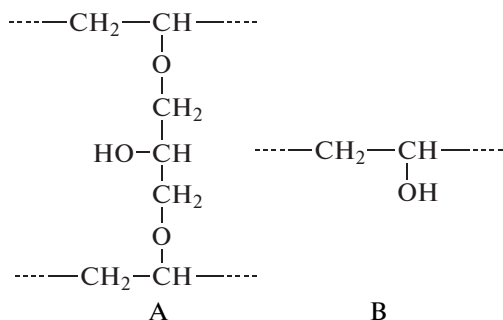


Схема 1. Типы звеньев и их массовые доли в сшитом ПВС-20 (А – 19.3%; В – 80.7%).

Рассмотрим предложенный алгоритм математической обработки результатов, полученных для степени набухания гранулы из полимерного геля.

Поскольку соотношение компонентов в смеси при разбавлении раствора не изменяется, можно ввести параметр θ , отражающий долю одного из компонентов в смеси. С учетом этого можно записать следующее уравнение для вычисления объема гранулы полимера в смешанном растворе:

$$V(c, \theta) = \theta V_1(c) + (1 - \theta) V_2(c). \quad (1)$$

Здесь V – объем гранулы полимера в анализируемом растворе при концентрации общего иона c и при фиксированном значении параметра θ ; $V_1(c)$, $V_2(c)$ – объемы гранулы в индивидуальных растворах первого и второго вещества при заданной концентрации раствора c соответственно. Для выполнения расчета градуировочные кривые для растворов индивидуальных веществ, т.е. функции $V_1(c)$ и $V_2(c)$, должны быть известны априори.

Если значение θ известно, то можно построить градуировочную кривую. На рис. 1 показан набор подобных кривых (нормированных на объем гранулы полимера в воде V_0), построенных для разных значений θ .

Однако при определении состава раствора значение θ (так же, как и суммарная концентрация раствора) неизвестно и является одним из параметров, подлежащих определению. Это означает, что имеющейся информации недостаточно, чтобы построить градуировочный график. Для решения задачи разбавляли анализируемый раствор в известное число раз n_i и получали набор значений степени набухания полимера V_i в растворах этих концентраций. По полученным данным строили функцию $\Delta(c, \theta)$, отражающую среднеквадратичное отклонение экспериментально полученных объемов от их теоретических значений:

$$\Delta(c, \theta) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(V_i - V\left(\frac{c}{n_i}, \theta\right) \right)^2}, \quad (2)$$

в которой n_i – известная степень разбавления исходного раствора.

Варьируя значения θ и c в физически разумном диапазоне ($0 \leq \theta \leq 1$, $c \geq 0$), находили значения параметров, минимизирующие суммарное среднеквадратичное отклонение $\Delta(c, \theta)$. Программная реализация поиска минимума функции $\Delta(c, \theta)$ была осуществлена с применением метода покоординатного спуска.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Использовали следующие реактивы: NaCl, KCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, все – квалификации ч. д. а. Все растворы готовили на дистиллированной воде, для удобства сравнения результатов молярную концентрацию растворов рассчитывали по хлорид-иону. В качестве полимерной матрицы использовали синтезированный в лаборатории сшитый гранулированный поливиниловый спирт ПВС-20 (20% ЭХГ).

Методика изучения набухания гелей методом оптической микрометрии (МОМ). Применение метода оптической микрометрии для изучения условий и кинетики набухания полимерных гранул позволяет быстро и с высокой точностью определять размер гранулы, находящейся непосредственно в растворителе (например, в воде), анализируемом растворе или в насыщенном паре [6]. Установка для измерений (рис. 2) состоит из ячейки для анализируемого образца, микроскопа и цифровой видеокамеры, соединенной с персональным компьютером (ПК). Программная часть установки состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с цифрового устройства – видеокамеры или фотоаппарата – и программы обработки графического файла, содержащего это изображение. Последняя программа вычленяет на изображении, полученном с фотоаппарата/видеокамеры, изображение гранулы, определяет его площадь и рассчитывает объем гранулы на основании полученной площади проекции гранулы на плоскость в предположении, что гранула имеет сферическую форму или форму эллипсоида вращения.

Отобранные гранулы полимера сферической формы (как правило, 5 штук), находящиеся в равновесии с водой, помещали каждую в свою ячейку и заливали дистиллированной водой. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом и устанавливали на предметном столике микроскопа так, чтобы изображение гранулы находилось в центре экрана цифрового устройства. Точность измерения зависит от качества изображения (резкости, выдержки и яркости), которые устанавливали вручную. При этом разброс результатов, который в основном и определяет общую погрешность, не превышал 0.3%. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. После измерений из ячеек удаляли воду и заливали гранулы раствором электролита известной концентрации. Выдерживали гранулы в растворе исследуемого электролита до установления равновесия между гранулой и раствором и затем проводили новые измерения. Для сопоставления результатов, полученных на гранулах разного исходного размера, использовали их относительные объемы $V_{\text{отн}}$. Для этого каждый измеренный объем грану-

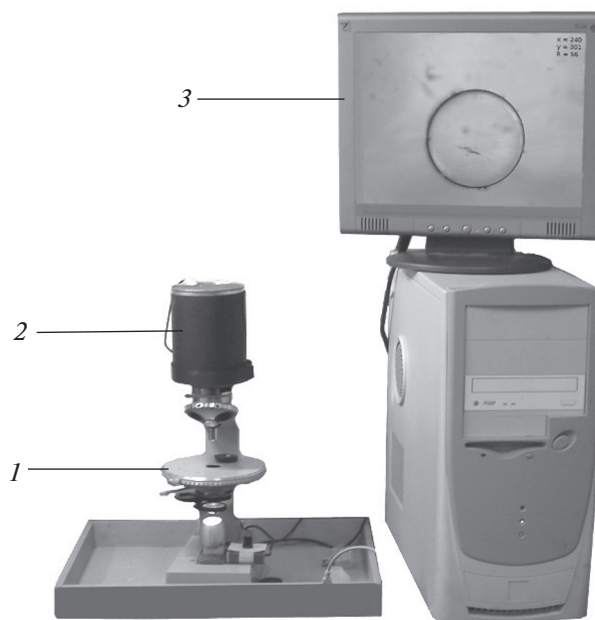


Рис. 2. Установка для изучения набухания полимерных гранул методом оптической микроскопии: 1 – предметный столик, 2 – цифровая видеокамера (фотоаппарат) в светозащитном футляре, 3 – персональный компьютер.

лы в соответствующем растворе электролита относили к объему этой же гранулы в воде:

$$V_{\text{отн}} = V_i/V_0, \quad (3)$$

где V_i – объем гранулы в растворе i -той концентрации; V_0 – объем гранулы в воде.

В этом случае получаемые значения не зависят от исходных размеров гранул, и их можно сравнивать между собой. Результаты расчетов заносили в таблицы, которые составили базу данных прибора.

Разнообразная природа полимеров позволяет проводить измерения как в воде, так и в других растворителях и определять как природу, так и концентрации растворенных веществ. Перечень растворов, которые могут быть проанализированы данным методом, практически неограничен. Кроме того, этот способ анализа позволяет при необходимости уменьшить объем пробы до десятых долей микролитра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен перечень исследованных в работе смесей, дано сравнение концентраций растворов, приготовленных методом навесок, с концентрациями этих же растворов, полученных в результате измерений методом оптической микрометрии.

Таблица 1. Составы и концентрации исследованных смесей электролитов и погрешности их определения ($n = 3$, $P = 0.95$)

№ эксп.	Компоненты	Общая концентрация раствора, М			Доля первого компонента		
		приготовленная	найденная	отн. погрешность, %	приготовленная	найденная	отн. погрешность, %
Анионы							
1	Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂	2.96	2.93	1.0	0.61	0.63	3.3
2	Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂	2.15	2.15	0.0	0.95	0.96	1.1
3	Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂	2.36	2.36	0.0	0.68	0.65	4.4
Катионы							
4	KCl, NaCl	1.1	1.22	10.9	0.67	0.67	0.0
5	KCl, NaCl	2.83	2.8	1.1	0.82	0.85	3.7
6	MgCl ₂ , KCl	2.07	2.06	0.5	0.54	0.54	0.0
7	KCl, MgCl ₂	2.15	2.15	0.0	0.95	0.96	1.1
8	MgCl ₂ , KCl	2.23	2.55	14.3	0.78	0.77	1.3
9	NaCl, MgCl ₂	1.92	1.91	0.5%	0.78	0.79	1.3

Исследовали двухкомпонентные смеси электролитов с одним общим ионом. Проанализированы растворы, в которых общим ионом был как катион, так и анион; изменяли также и заряд катиона. Изучены причины возникновения погрешностей и основные источники их увеличения. Например, причиной погрешности определения доли одного из компонентов в эксперименте № 4 являлась близость градуировочных кривых для растворов KCl и NaCl (рис. 3). Более высокая относительная погрешность в определении общей концентрации раствора смеси в эксперименте № 8 вызвана тем, что в данном случае при увеличении концентрации объем полимерной гранулы в од-

ном из индивидуальных растворов увеличивается, а в другом уменьшается. Разная направленность индивидуальных градуировочных кривых может приводить к тому, что измеренные значения объема геля в смеси при определенных соотношениях компонентов (отмечены на рис. 4 ромбами) будут в результате близки к единице. В этом случае с учетом доверительного интервала погрешность определения концентрации может быть значительной (рис. 4).

При возникновении подобных ситуаций при определении состава раствора можно использовать другой более чувствительный полимер. Но в

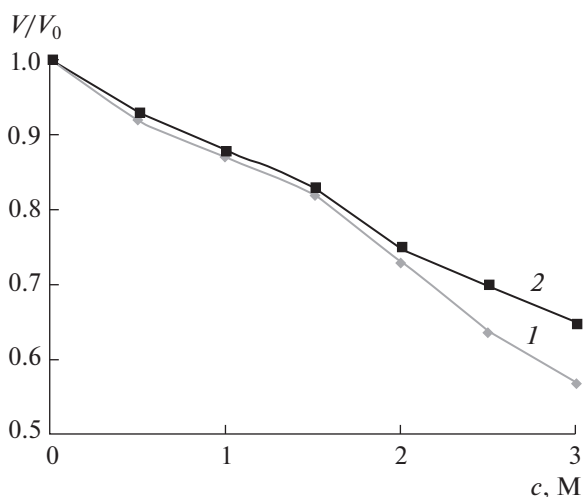


Рис. 3. Близость градуировочных графиков для растворов KCl (1) и NaCl (2).

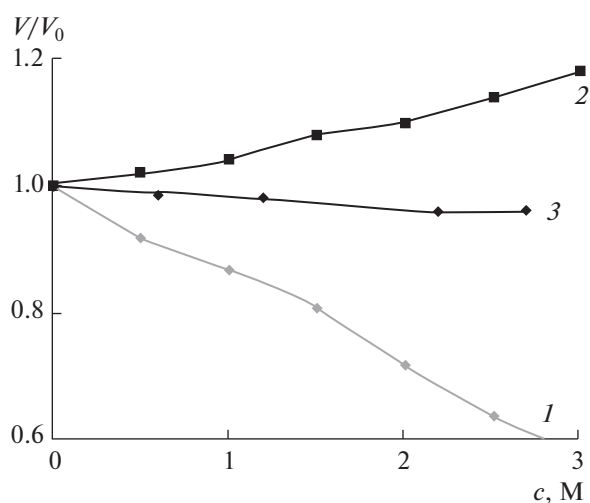


Рис. 4. Степень набухания гранул в растворе смеси электролитов при разной направленности индивидуальных градуировочных кривых. 1 – KCl, 2 – MgCl₂, 3 – результирующая кривая.

большинстве случаев соотношения компонентов и их свойства таковы, что метод показывает согласующиеся результаты.

Таким образом, разработан подход к определению концентраций компонентов электролитов в смешанных растворах. Показано, как путем математической обработки полученных значений можно определять состав раствора. Установлены причины увеличения погрешности, к которым относятся малое изменение степени набухания гранулы в исследуемом растворе по сравнению с водой, а также близость градуировочных кривых для растворов индивидуальных веществ. Предложенный подход можно использовать при экспрессном анализе технических рассолов, сточных вод и отходов электротехнических предприятий, морской воды и подобных объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397. Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фриман Д.Х.* Изучение ионообменных систем с помощью микроскопа / Ионный обмен / Под ред. Маринского Я. М.: Мир, 1968. С. 332.
2. *Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б.* Влияние природы растворенного вещества на набухание геля поливинилового спирта // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 6. С. 883.
3. *Кавалерская Н.В., Ферапонтов Н.Б.* Поведение шитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 433.
4. *Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г.* Кинетика набухания гелей шитых полимеров на основе полистирола и поливинилового спирта в водных растворах электролитов и сахарозы. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 6. С. 705. (*Gagarin A.N., Ferafontov N.B., Tokmachev M.G.* Swelling kinetics of cross-linked polymer gels based on polystyrene and poly(vinyl alcohol) in aqueous solutions of electrolytes and sucrose. // Russ. Colloid J. 2017. V. 79. № 6. P. 740.)
5. *Postnikov V.A., Kraiskii A.V., Sergienko V.I.* Holographic sensors for detection of components in water solutions / Holography Basic Principles and Contemporary Applications / Ed.: *Mihaylova Emilia*. Dublin: InTech, 2013. P. 103.
6. *Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С.* Безрегентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления. Патент № 228250 РФ // Б. и. 2006. № 24.
7. *Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф.* Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028. (*Ferafontov N.B., Kovaleva S.S., Rubin F.F.* Determination of nature and concentration of solutes using the swelling granule method // J. Analyt. Chem. 2007. V. 62. № 10. P. 924.)
8. *Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А.* Координационно-ионная иммобилизация ферментов. Связывание пенициллинаминогидролазы через комплексы меди // Биоорг. химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 757.