

УДК 543.07

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НАБУХАЮЩЕЙ ГРАНУЛЫ

© 2006г. Н.Б. Ферапонтов, С.С. Ковалева, Ф.Ф. Рубин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

119992, г. Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр. 3.

поступила в редакцию 20.09.2006 г, после доработки 03.11.2006 г.

Аннотация. Описаны способ и прибор, для определения в растворах концентрации растворенных как электролитов, так и неэлектролитов. Анализ осуществляют путем измерения размера гранулы полимера, помещенной в анализируемый раствор. Показано, что для определения природы или концентрации растворенного вещества могут быть использованы разные полимеры. Это позволяет проводить анализ в разных растворителях. Использование гранул малого размера позволяет уменьшить объем пробы до десятых долей микролитра.

Синтетические полимерные материалы, такие как сорбенты или иониты, нашли свое место в современной аналитической химии. В основном это касается хроматографии, но имеются и другие примеры их применения. Например, для определения концентраций растворенных веществ предлагалось использовать иониты [1]. В некоторых других аналитических методах концентрации растворенных веществ определяют с помощью полимерных мембран. Отметим, что во всех этих случаях речь идет о сшитых полимерах, то есть полимерах, в которых полимерные молекулы сшиты поперечными связями. Такие полимеры при контакте с жидкостями набухают, но не растворяются.

Известно, что у сшитых полимеров одним из видов отклика на свойства внешней среды является изменение объема. Причина связана с набуханием и зависит как от свойств самого полимера, так и от совокупного влияния свойств растворителя и растворенных веществ во внешнем растворе. Детально эти процессы описаны в монографии [2]. Отметим только, что полимеры, не имеющие полярных групп, хорошо набухают в неполярных растворителях, а полимеры, в состав которых входят полярные группы, хорошо набухают в воде и других полярных растворителях.

Если говорить о свойствах полярных полимеров, то основное влияние на степень набухания оказывают природа полярных групп, а также содержание и природа сшивающего агента. Кроме того, большое влияние оказывают условия синтеза и строение матрицы. В тех полимерах, где полярные группы способны к диссоциации (в ионитах), на набухание влияет также и природа противоиона. В некоторых случаях на степень набухания полимера влияет температура. От всех перечисленных свойств зависит количество раствора внутри полимера, или, что то же самое, расстояние, на которое полимерные цепи могут удаляться друг от друга при набухании.

При контакте с водными растворами полимеры, содержащие полярные группы, образуют фазу раствора полимера [3]. Граница, отделяющая фазы раствора полимера и внешнего раствора, не совпадает с поверхностью гранулы, поэтому часть объема внутри гранулы занимает внешний раствор. Между внешним раствором и фазой раствора полимера компоненты распределяются в соответствии с условиями межфазового равновесия. То есть благодаря влиянию полимера вещества, попадая в фазу раствора полимера, изменяют свои активности, а, значит, и концентрации. Совокупность перечисленных факторов приводит к тому, что полимер, помещенный в раствор определенного состава, имеет одну конкретную степень набухания, которая может характеризовать как природу, так и концентрацию растворенного вещества. Это свойство полимеров реализовано в приборе, о котором пойдет речь в статье. Для упрощения измерения степени набухания полимера, для анализа используют гранулы сферической формы. Возможность использования в приборе гранул полимеров разной природы и строения позволяет определять практически любые вещества в разных растворителях, а также повышать точность измерения. Целью работы является иллюстрация возможностей предлагаемого метода.

Теоретическая часть

При контакте полимера с растворителем последний раздвигает полимерные цепи и заполняет образующиеся при этом пустоты между ними. Так растворитель проникает внутрь полимера. В результате этого визуально наблюдаемый объем полимера увеличивается. В соответствии с теорией Флори-Хаггинса [4] степень

набухания полимера зависит от того, насколько свойства растворителя подходят для растворения данного полимера.

Несшитый (линейный) полимер в растворителе растворяется полностью с образованием истинного гомогенного раствора. Для полимеров, сшитых поперечными связями, растворение останавливается на стадии набухания. Причина в том, что поперечные связи ограничивают расстояния, на которые могут разойтись полимерные цепи в набухом полимере. В результате из сшитых полимерных цепей образуется ажурная структура, пустоты которой заполнены растворителем. Такие структуры обычно называют полимерными гелями. Объем полимерного геля зависит как от объема самого полимера, так и от количества проникшего в полимер растворителя и характеризуется степенью набухания полимера, которая равна отношению объема геля к объему сухого полимера [5].

Как уже говорилось выше, для полимеров, содержащих в полимерной цепи полярные группы, растворителем является вода. Если в качестве растворителя выступает не вода, а водный раствор, то на степень набухания влияют, как концентрация, так и природа растворенного вещества. Это связано, во-первых, с тем, что активность воды в растворах отличается от активности чистой воды, а во-вторых, с влиянием индивидуальных свойств растворенных веществ. Изменяя природу растворенного вещества и его концентрацию, можно в широком интервале изменять активность растворителя и тем самым влиять на степень набухания полимера. При этом объем геля может изменяться в несколько раз.

Более сложные зависимости степени набухания от состава внешнего раствора наблюдаются в тех случаях, когда полярные группы полимера способны диссоциировать. В таких полимерах (полиэлектролитах), кроме перечисленных факторов, на степень набухания влияет и природа способного к обмену иона (противоиона). Его замена приводит к изменению природы полимера, то есть в растворе набухает уже другое вещество (например, замена протона поликислоты на ион калия, приводит к тому, что вместо поликислоты имеют дело с ее калиевой солью). Наблюдаемое при этом изменение объема геля связано в основном не с размером самого противоиона, а с тем количеством воды, которое окружает данный ион.

В результате при одинаковой активности воды разные ионные формы одного и того же полиэлектролита набухают по-разному. Причина та же, что и в растворах

обычных, низкомолекулярных соединений. Известно, что при одинаковой активности воды концентрации разных веществ различны.

Все перечисленные выше свойства гелей полимеров учтены в предлагаемом методе определения природы и концентрации растворенных веществ. Показано, что если известна функция, описывающая изменение степени набухания полимера от концентрации растворенного вещества, то, поместив гранулу полимера в раствор этого вещества, по изменению степени набухания гранулы можно определить концентрацию раствора. Кроме того, метод позволяет определять природу растворенных веществ, а также концентрации компонентов в смесях.

Экспериментальная часть

Прибор. Прибор [6] (рис. 1) включает ячейку для гранулы полимера и анализируемого раствора, оптический блок, светочувствительную матрицу, персональный компьютер (ПК) с поддержкой USB и соединительный шнур для передачи данных в реальном времени со светочувствительной матрицы на жесткий диск ПК. В качестве источника света в приборе использовали сверхъяркий красный светодиод, установленный под предметным столиком оптического блока.

Принцип действия прибора основан на следующем. Ячейку, в которой находится гранула сферической формы и анализируемый раствор, помещают на предметный столик, на котором снизу закреплен источник света. Проекция гранулы, увеличенная оптическим блоком, попадает на светочувствительную матрицу, которая преобразует световой сигнал в электрический. Величина сигнала зависит от площади проекции гранулы на матрицу. С матрицы сигнал поступает в компьютер, в котором с помощью специальных программ решается поставленная задача: определяются природа и (или) концентрация растворенных веществ.

Программная часть (рис.2) состоит из трех приложений для ПК: программы для получения изображения с матрицы; программы обчета картинка, хранящейся в графическом файле, и программы сопоставления полученных результатов с градуировочными значениями из базы данных и вычисления концентрации. Градуировочные значения из базы данных применяют для получения интерполяционной функции. Концентрацию вычисляют при подстановке полученных результатов измерений гранулы в интерполяционную функцию.

Интерполяция производится рациональной функцией или полиномами Лагранжа либо Ньютона.

Методика измерений. Для проведения анализа выбранную для измерений гранулу полимера помещают в ячейку и заливают чистым растворителем. Обычно гранулы, предназначенные для измерений, хранят в чистом растворителе, поэтому нет необходимости ждать, пока они набухнут. Ячейку накрывают покровным стеклом так, чтобы между стеклом и поверхностью жидкости не было воздуха. Устанавливают ячейку на предметном столике так, чтобы гранула находилась в поле зрения оптического блока. Подбирают оптимальный режим съемки и фотографируют гранулу. С помощью программы обсчета картинка вычисляют ее объем V_o . Удаляют растворитель из ячейки и заливают в нее исследуемый раствор. В описываемых экспериментах объем ячейки был много больше объема гранулы, поэтому не было необходимости несколько раз менять раствор в ячейке. После установления равновесия (время установления равновесия зависит от размера гранулы и свойств анализируемого раствора) определяют объем гранулы V_i в исследуемом растворе и по уравнению (1) вычисляют относительный объем.

$$V_{отн.} = V_i/V_o, \quad (1)$$

где V_i -объем гранулы в растворе i -ой концентрации; V_o -объем гранулы в воде.

Сопоставляя полученную величину с градуировочным графиком из базы данных, находят концентрацию анализируемого раствора. Погрешность измерения обычно не превышает десятых долей процента. Для повышения надежности результата можно провести несколько измерений или заменить гранулу.

Если анализируют серию растворов, например, одного и того же вещества, но с разными концентрациями, то для анализа можно использовать одну гранулу. Можно работать с одной гранулой и в более сложных случаях, но при этом надо быть уверенным, что при измерении гранула находится в равновесии с анализируемым раствором.

Градуировка прибора и создание базы данных. База данных содержит информацию о степени набухания различных полимеров в растворах разного состава и концентраций. Для каждой из имеющихся в базе систем проведено несколько серий измерений, в каждой из которых одновременно измеряли несколько гранул. Любая гранула полимера имеет свой, характерный только для нее размер, поэтому для сопоставления измеренных величин брали не абсолютные, а

относительные объемы. В соответствии с уравнением (1), в чистом растворителе величина $V_i = V_o$ и соответственно относительный объем $V_{отн}$ гранулы любого размера равен единице. Равными между собой будут и относительные объемы гранул при любых одинаковых концентрациях. В базу данных заносили средние измеренные величины. Расхождения между ними обычно не превышали долей процента. В качестве примера в таблице и на рис. 3 приведены результаты одного из опытов.

Подготовленные для исследования гранулы полимера (обычно 5 гранул) помещали каждую в свою ячейку и заливали чистым растворителем. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом и устанавливали на предметном столике оптического блока так, чтобы изображение измеряемой гранулы находилось в центре светочувствительной матрицы. Точность измерения зависит от качества изображения (резкости, выдержки и яркости), которые устанавливали вручную. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. Объем гранулы определяли с помощью установленной в ПК программы. Его вычисляли на основании измерения площади изображения гранулы на мониторе компьютера.

После окончания измерений из ячеек удаляли воду и заливали гранулы раствором анализируемого вещества известной концентрации. Отметим, что объем ячейки на три-четыре порядка превышал объем гранулы. Выдерживали гранулы в растворе до установления равновесия между гранулами и исследуемым раствором и затем измеряли их объемы. Удаляли раствор из ячеек и заливали в них раствор того же вещества, но большей (и известной) концентрации. Повторяли измерение. Последовательно увеличивая концентрацию раствора, получали набор точек, по которым строили зависимость относительного объема гранулы полимера от концентрации, и находили интерполяционную функцию. Полученные результаты заносили в базу данных прибора. В дальнейшем их использовали для определения природы и концентрации растворенных веществ в исследуемых растворах.

Результаты и их обсуждение

Измерение концентрации в бинарных растворах. Из сказанного выше становится понятно, что при наличии в базе данных прибора соответствующего градуировочного графика не представляет труда определить концентрацию любого растворенного вещества в любом растворителе. Необходимо только подобрать

соответствующий полимер. Конечно, основная масса выпускаемых сорбентов, пригодных для работы на данном приборе, предназначена для анализа водных растворов, тем не менее выпускается достаточно много сшитых гранулированных полимеров, которые могут быть использованы для определения концентраций в неводных и смешанных растворителях. Кроме того, не исключается самостоятельный синтез сшитых полимеров с желаемыми свойствами. Влияние природы растворенного вещества и растворителя на степень набухания гранулы полимера приведены на рис. 4 и 5.

Так как раствор одного и того же вещества может быть проанализирован на разных полимерах, то имеется возможность оптимизировать (например, по времени установления равновесия) или повысить точность анализа. Для определения концентраций в разбавленных растворах удобно применять сшитые полимеры с малым числом поперечных связей. Дело в том, что при уменьшении количества поперечных связей увеличивается степень набухания полимера в разбавленных растворах и, соответственно, зависимость степени набухания от концентрации.

Определение природы неэлектролита. Использование для анализа раствора полимеров разной природы позволяет также определять не только концентрацию, но и природу растворенного неэлектролита. На рис. 6 и 7 показано, как изменяется степень набухания гранул разных полимеров в водных растворах сахарозы и в водно-спиртовых смесях.

Определение природы растворенного электролита. Для этой цели применяют ионообменные смолы. Известно, что степень набухания ионита, находящегося в разных ионных формах, различна. Этот факт и используют для установления природы растворенного вещества. Для определения природы катиона удобно использовать сильнокислотные катионообменники и сильноосновные анионообменники с малой или средней сшивкой. Для анализа берут катионообменник в Н-форме и анионообменник в ОН-форме. Гранулы этих ионитов помещают в ячейки и заливают водой. Измеряют их объемы, удаляют воду и заливают исследуемым раствором. Так как объем ячейки обычно много больше объема гранулы, а селективность указанных ионитов к протону и гидроксилу невелика, то иониты изменяют свою ионную форму в соответствии с природой растворенного вещества. После достижения равновесия исследуемый раствор удаляют, промывают гранулы водой и измеряют их размеры. По уравнению (1) вычисляют относительные объемы и сравнивают с результатами градуировки.

Примеры влияния природы противоиона на относительный объем гранул приведены ниже. Влияние природы противоиона на степень набухания для катионообменника $V_{omn.} = V_{Rkat}/V_{RH}$: H^+ - 1.000; K^+ - 0.907; Na^+ - 0.907; Li^+ - 1.070; NH_4^+ - 0.912; Ba^{2+} - 0.483; Ca^{2+} - 0.720; Cu^{2+} - 0.781; Mg^{2+} - 0.790 и для анионообменника $V_{omn.} = V_{Ran}/V_{ROH}$: OH^- - 1.000; Cl^- - 0.850; ClO_3^- - 0.840; ClO_4^- - 0.706; NO_3^- - 0.783; HSO_4^- - 0.901; SO_4^{2-} - 0.898. На них хорошо видно, что природа противоиона заметно влияет на размер набухшей гранулы.

Напомним, что изменение степени набухания ионитов при изменении их ионных форм связано, в основном, не с различием в ионных радиусах противоионов, а с различным количеством воды, окружающей ионообменные группы с разными противоионами.

Определение концентраций в смешанных растворах. Если природа растворенных веществ известна, то данным методом можно определять концентрации растворенных веществ в растворах смесей. Для этого сначала надо определить активность воды в исследуемом растворе. Это можно сделать с помощью разных полимеров, имея в виду, что степень набухания всех гидрофильных сорбентов и ионитов зависит, главным образом, от активности воды в анализируемом растворе. Например, активность воды в смешанном растворе хлоридов кальция и калия удобно определять, используя для этой цели анионообменник в С1-форме. Активность воды находят, сравнивая степень набухания гранулы в растворе с градуировочным графиком, который для этих солей в координатах $V_{omn.} = f(a_w)$ одинаков. Для определения концентрации растворенных веществ требуется другой сорбент, у которого степень набухания в растворах этих солей различна. В качестве такого сорбента можно взять сшитый поливиниловый спирт (ПВС). Градуировочные графики для хлоридов кальция и калия на этом сорбенте приведены на рис. 8. Видно, что в растворах этих солей данный полимер набухает по-разному. Если активность воды в анализируемом растворе известна, то измеренная степень набухания ПВС позволяет найти соотношение концентраций ионов кальция и калия в растворе.

Вычислить доли каждого из компонентов можно по уравнению 2.

$$V_i^K x + V_i^{Ca} (1 - x) = V_i^\Sigma, \quad (2)$$

где V_i^K - относительный объем гранулы ПВС в растворе КСl с активностью воды, равной активности воды в анализируемой смеси; V_i^{Ca} - относительный объем гранулы ПВС в растворе CaCl₂ с активностью воды, равной активности воды в анализируемой смеси; V_i^Σ - измеренный в эксперименте относительный объем гранулы; X - доля ионов калия в анализируемой смеси. Концентрацию каждого из компонентов находят в соответствии с активностью воды. Отметим, что все операции, связанные с определением концентраций компонентов в смеси, выполняются автоматически.

Конструкционные возможности ячейки. Несмотря на то, что объем ячейки, которую используют в приборе, намного больше объема гранулы, тем не менее он обычно не превышает одного миллилитра. В тех случаях, когда объемы исследуемых растворов достаточно малы, размер гранулы и, соответственно, ячейки может играть важную роль. Уменьшение объема гранулы позволяет уменьшить и объем ячейки. Например, если для анализа использовать гранулы диаметром 10 мкм необходимый для измерения объем пробы не превышает долей микролитра.

Для определения концентрации раствора в потоке возможно применение проточной ячейки. Необходимо только помнить, что степень набухания полимера изменяется не моментально.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32297 и Федеральной целевой научно-технической программы – (грант 2006-РП-112.0/001/0052).

Список литературы

1. *Calmon C.* // *Analyt. Chem.* 1952. V. 24. № 9. P. 1456.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд. Ин. лит., 1962. С. 94.
3. *Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. Думка, 1984. С 300.
4. *Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N.* // *Reactive & Functional Polymers.* 2000. V. 45. P. 145.
5. *Папков С.П.* Набухание полимеров. / *Химическая энциклопедия.* // Кнунянц И.Л. (гл. ред.). М.: Большая Российская энцикл., 1992. т.3. С. 319.
6. *Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С.* Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления. // Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.

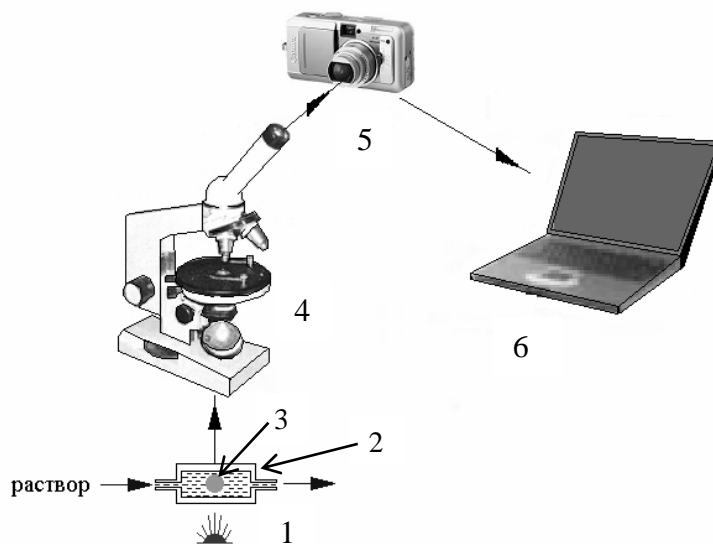


Рис. 1. Схема прибора: 1 - источник света; 2 – ячейка; 3 – гранула; 4 – оптический блок; 5 – светочувствительная матрица; 6 – компьютер.

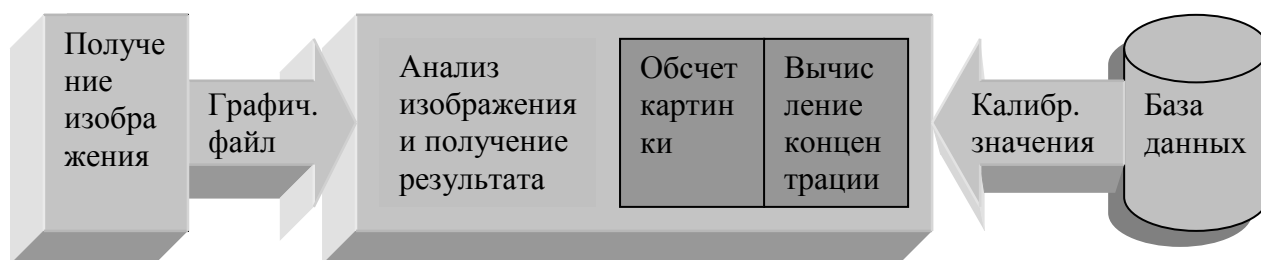


Рис.2. Схема программной части прибора.

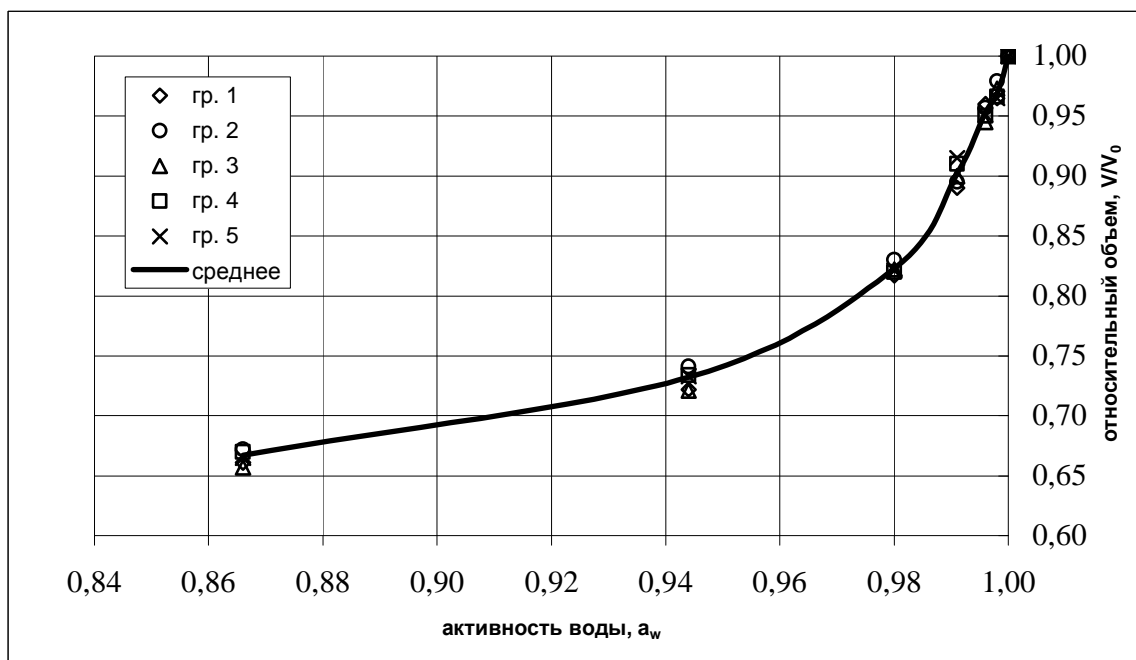


Рис. 3 Влияние индивидуальных особенностей гранул полимера на степень набухания в эталонных растворах.

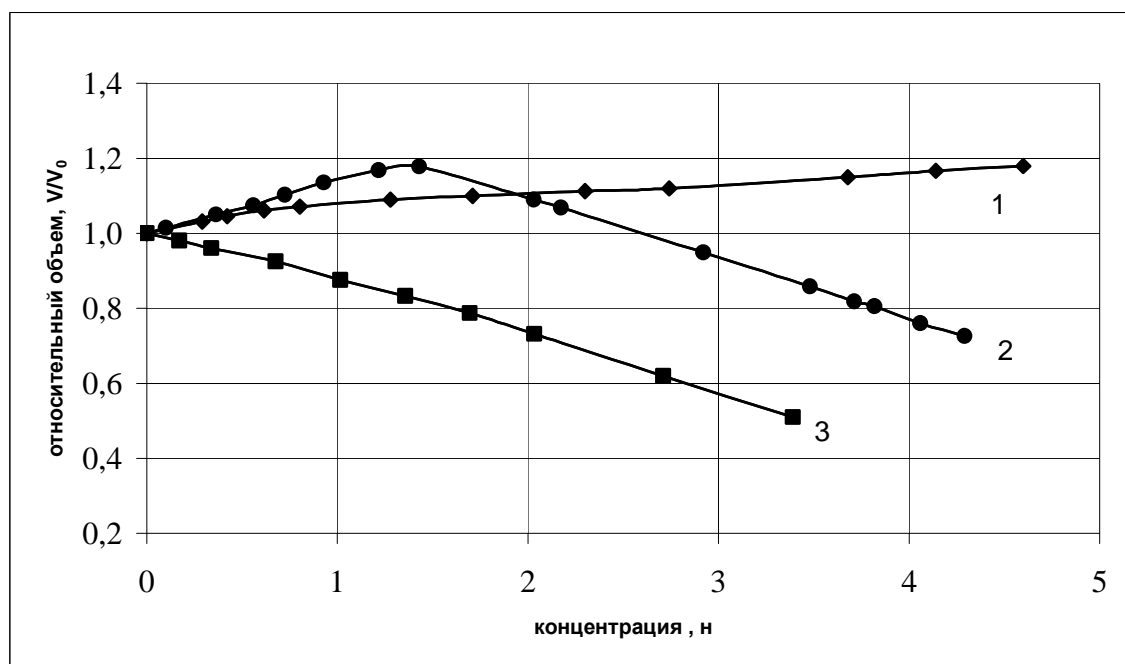


Рис. 4. Зависимость относительного объема гранул ПВС-20 от активности воды в растворах: 1 – HCl, 2 – KOH, 3 – KCl.

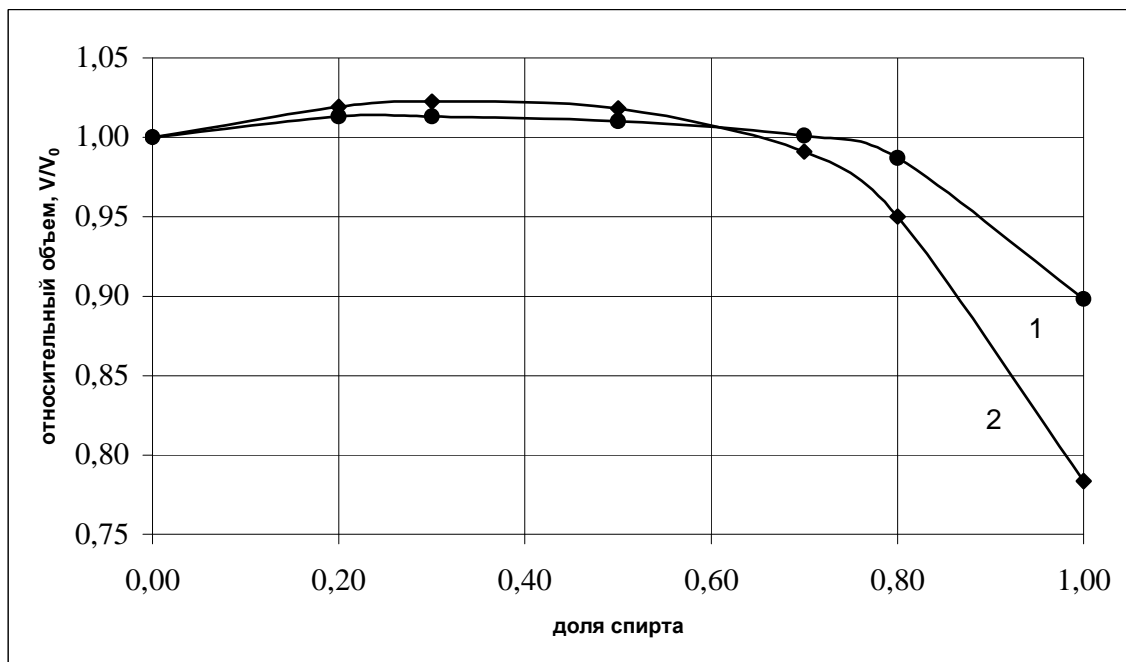


Рис. 5. Зависимость относительного объема гранул С 120 Е от доли спирта в смеси вода – спирт: 1 – этанол, 2 – изопропанол.

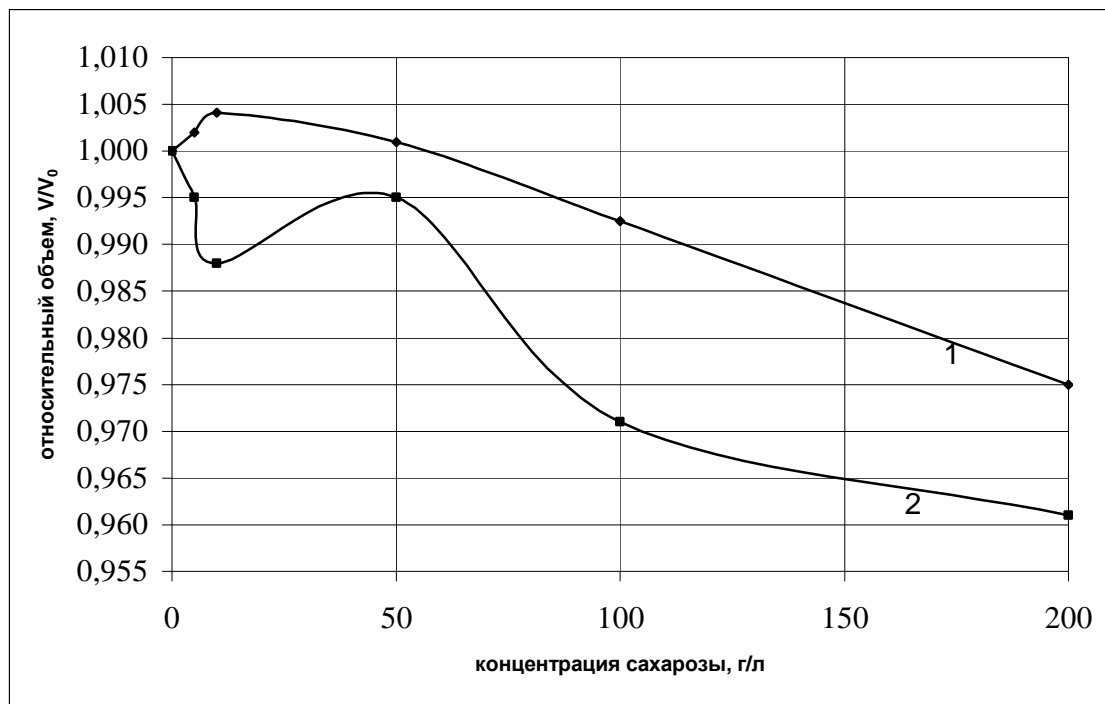


Рис. 6. Зависимость относительного объема гранул полимера от концентрации сахарозы на ионитах: 1 – КУ 2x8 в Н-форме, 2 – DW 50x4 в Na-форме.

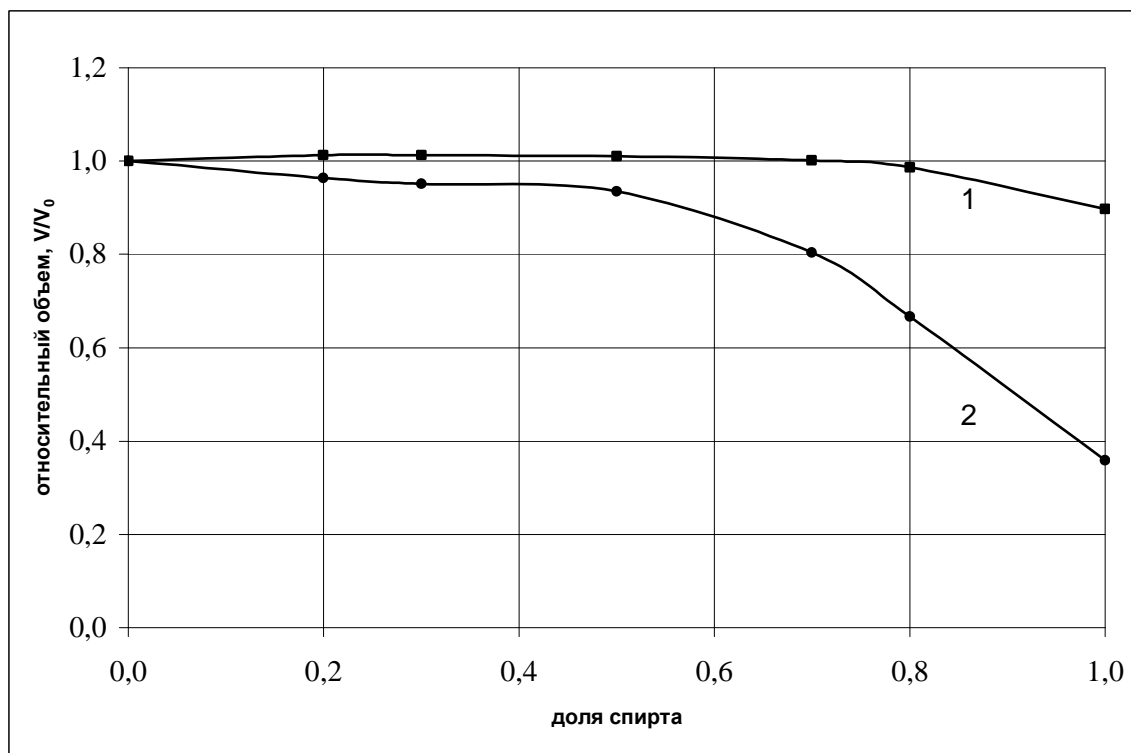


Рис. 7. Зависимость относительного объема гранул С 120 Е (кривая 1) и ПВС-20 (кривая 2) от доли спирта в смеси вода – этанол.

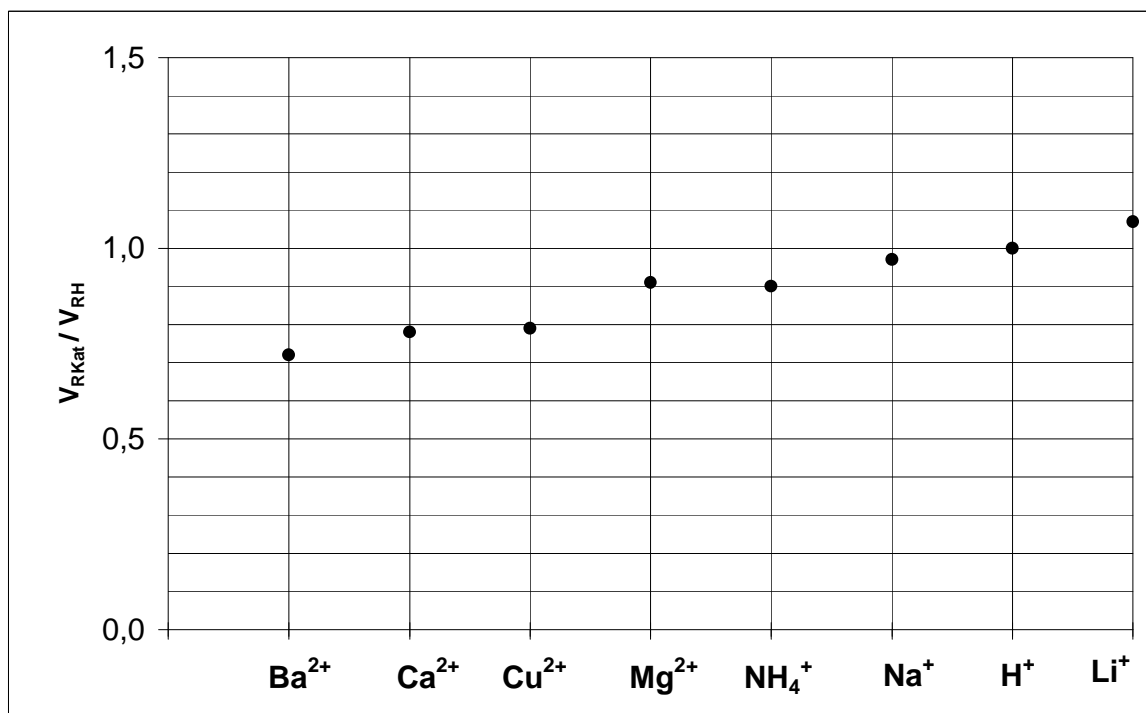


Рис. 8. Влияние природы противоиона на степень набухания катионита КУ 2x8.

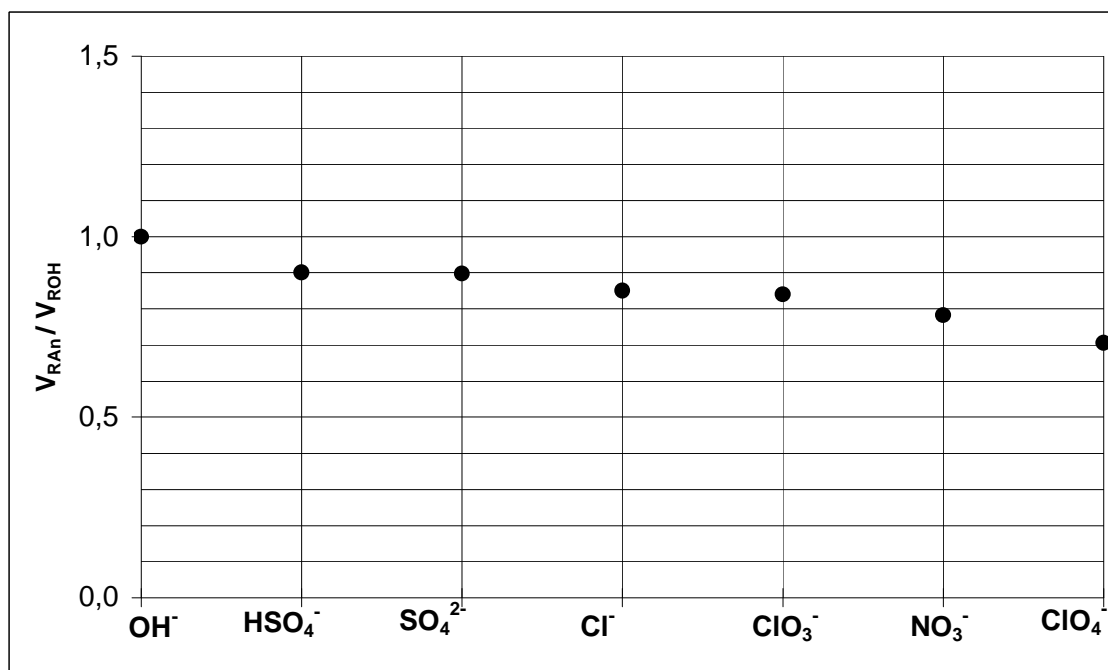


Рис. 9. Влияние природы противоиона на степень набухания анионита АВ 17х8.

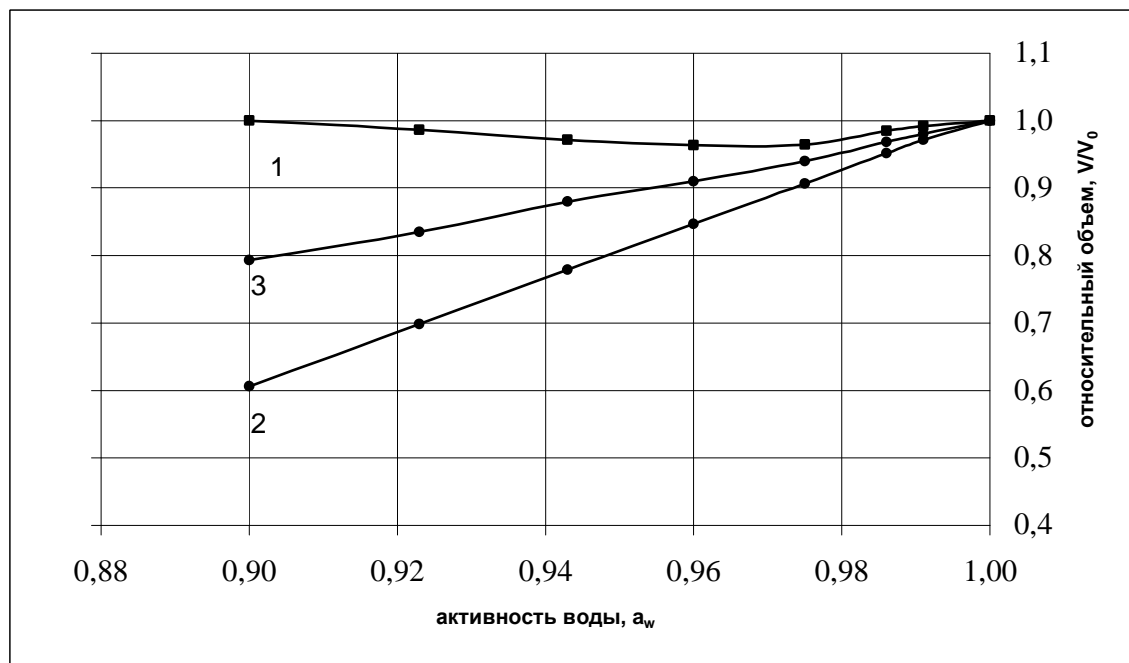


Рис. 10. Влияние природы и концентрации раствора на набухание ПВХ-20: 1 – в растворах $CaCl_2$, 2 – в растворах KCl , 3 – в растворах смеси $CaCl_2$ - KCl в соотношении 1:1.

Таблица. 1. Влияние индивидуальных особенностей гранул на изменение их относительного объема.

С, н	a_w	№ гранулы					
		1	2	3	4	5	ср. объем
0,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,056	0,998	0,965	0,979	0,973	0,966	0,965	0,969
0,112	0,996	0,96	0,957	0,945	0,950	0,951	0,953
0,280	0,991	0,89	0,895	0,901	0,910	0,915	0,902
0,560	0,982	0,817	0,830	0,822	0,820	0,821	0,823
1,400	0,944	0,722	0,741	0,721	0,734	0,733	0,732
2,800	0,866	0,661	0,672	0,657	0,67	0,665	0,667

Таблица. 2. Влияние природы противоиона на размер гранулы полимера КУ 2x8.

КУ 2x8	V_{RKat}/V_{RH}
H^+	1,000
Li^+	1,071
Na^+	0,973
K^+	0,901
NH_4^+	0,910
Cu^{2+}	0,782
Mg^{2+}	0,794
Ca^{2+}	0,721
Ba^{2+}	0,483

Таблица. 3. Влияние природы противоиона на размер гранулы полимера АВ 17x8.

АВ 17x8	V_{RAn}/V_{ROH}
OH^-	1,000
HSO_4^-	0,901
SO_4^-	0,898
Cl^-	0,854
ClO_3^-	0,841
NO_3^-	0,783
ClO_4^-	0,706