

# МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ микрофотографический СПОСОБ **ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ** В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

**Описывается мультисенсорный анализатор жидкостей, в основе работы которого лежит микрофотографический способ регистрации набухания нескольких гранул полимеров ионогенного и неионогенного типа, помещенных в водные или водно-спиртовые растворы. В анализе многомерных данных, полученных в виде нескольких электронных изображений гранул, в качестве обобщенного аналитического показателя использовали площадь и периметр лепестковых диаграмм, построенных в табличном процессоре Microsoft Excel. Прибор предназначен для диагностики водных и водно-спиртовых растворов, для качественного и количественного анализа жидких водосодержащих сред.**



## Введение

**Н**а степень набухания полимерных материалов в растворах может оказывать влияние несколько факторов. Например, для ионитов это поперечная связанность, емкость ионита, ассоциация образующихся ионных пар в ионите, заряд и природа противоиона, размер противоионов в гидратированном состоянии и т.д. Неионогенные полимеры при взаимодействии с растворами также способны к набуханию [1-3]. Для аналитической химии важным является то, что одним из факторов, влияющих на объемные эффекты, наблюдаемые при взаимодействии полимеров с растворами веществ, является химическая природа и (или) концентрация растворенных в нем веществ. Если величина объемных эффектов может зависеть от химической природы полимера и растворенного вещества, а также от его концентрации, то объемные эффекты можно использовать как аналитический сигнал. Эта идея была реализована в оптической мультисенсорной системе, в основу которой положен метод цифровой микрофотографии объема набухающей гранулы.

**И.Г. Кудухова\***,  
аспирант кафедры  
физики и химии,  
Воронежский  
государственный  
архитектурно-  
строительный  
университет

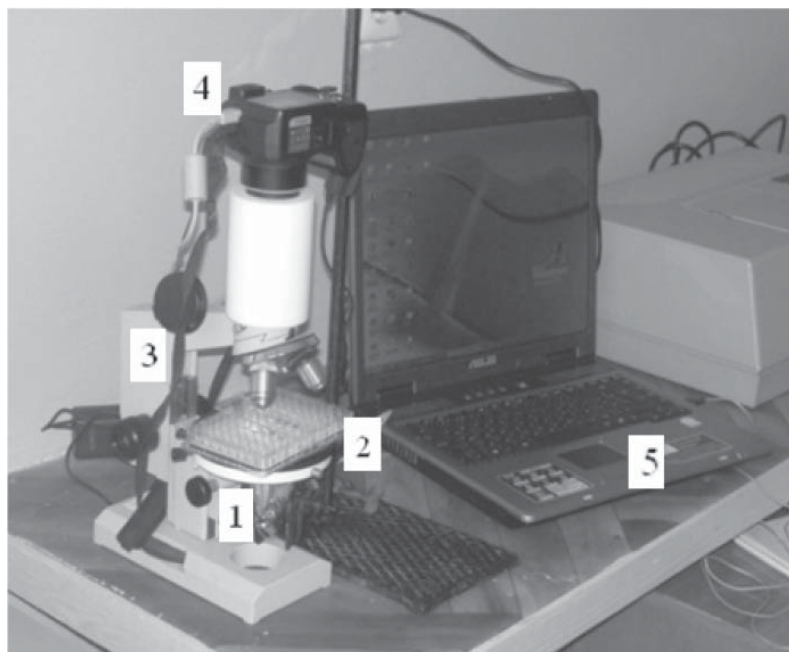
**Л.В. Рудакова**,  
кандидат химических  
наук, доцент кафедры  
фармацевтической  
химии, Воронежская  
государственная  
медицинская  
академия

Надежность получаемой таким способом аналитической информации обеспечивается использованием набора сорбентов различной селективности, выполняющих роль датчиков мультисенсорной системы. Предварительная апробация предложенной оптической мультисенсорной системы отражена в материалах конференций [4, 5]. Целью данной работы являлась оценка возможности использования микрофотографической мультисенсорной системы и обобщенных показателей в виде лепестковых диаграмм для анализа содержания воды в водно-спиртовых смесях.

## Материалы и методы исследования

**Н**а *рис. 1* представлен прототип мультисенсорного оптического прибора. Для анализа водно-этанольных систем в качестве чувствительных элементов были использованы сферические гранулы катионита сильнокислотного С 120 Е, анионита высокоосновного АВ-17, полиакриламида

\* Адрес для корреспонденции: rudakov@vgasu.vrn.ru

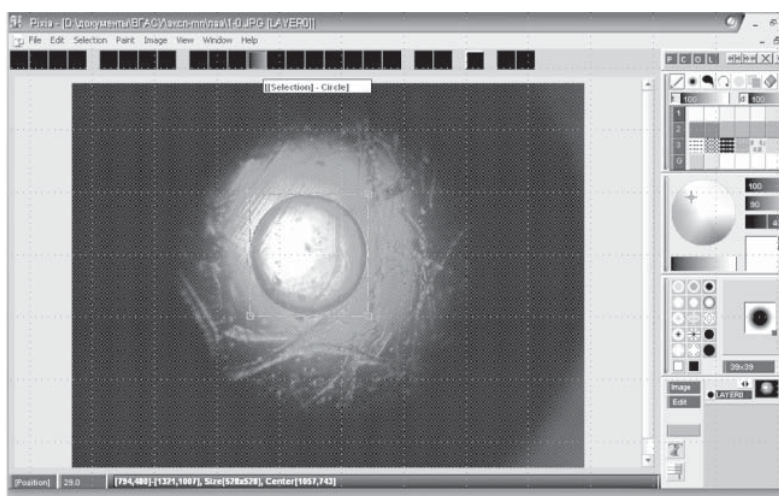


**Рис. 1.** Прибор для микрофотографических измерений: 1 - источник света (светодиод); 2 – планшет с гранулами; 3 – микроскоп; 4 – цифровая фотокамера (ЦФК); 5 – персональный компьютер.

**Таблица 1**

Объемные эффекты гранул из ионогенных и неионогенных полимеров в воде

Марка	Тип полимера	Время установления максимального набухания в воде, мин	Максимальное относительное набухание гранул в воде
АВ 17 СГ	анионит сильноосновный	1	1,02
С 120 Е	катионит сильнокислотный	5	1,05
ПАА 3 % сшивки	неионогенный	10	3,48
ПВС 20 % сшивки	неионогенный	9,5	4,05
ВП 1 Ап	анионит сильноосновный	5	1,40
ВП 14 К	амфолит	2	1,43
WOFATIT EA 60	анионит сильноосновный	1	1,40
WOFATIT ES tech	анионит сильноосновный	1	1,66



**Рис. 2.** Рабочее окно программы Pixa с электронным изображением набухшей гранулы АВ 17 СГ.

ПАА (3 % сшивки), поливинилового спирта ПВС (20 % сшивки), анионита сильноосновного ВП Ап, амфолита ВП 14 К, анионита сильноосновного WOFATIT EA 60 и анионита сильноосновного WOFATIT ES tech (табл. 1).

Гранулы, доведенные до равновесного объема в ректифицированном спирте (органическом растворителе), помещали в термостатируемые при 25 °С ячейки пластикового планшета и заливали водными растворами этанола различной концентрации. Для изучения набухания применяли гранулы размером 0,50-0,75 мм формы, близкой к сферической (по данным измерений на лазерном дифрактометре Fritsch Analysette 22 Nano-Tech Combi). При достижении в растворе аналита объема гранулы, близкого к равновесному (не более 10-12 мин), производили регистрацию изображения гранул полимеров цифровым фотоаппаратом Nikon D300. Геометрические размеры гранул определяли с применением программы Pixa, ver. 4.70e [6, 7]. На рис. 2 представлен пример скриншота рабочего окна программы Pixa с электронным изображением набухшей гранулы. Программа позволяет анализировать геомет-

рические размеры как сферических, так и эллипсоидных частиц.

Для интерпретации сигналов, получаемых от чувствительных элементов мультисенсорной системы, использовали абсолютные значения относительного изменения объема гранул:

$$lh = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

где:  $V_0$  – объем гранулы в ректификованном спирте,  $V$  – объем гранулы в анализируемом растворе. Это позволяет устранить разнонаправленность векторов изменения объема при положительном и отрицательном набухании.

## Результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента были определены эффекты набухания для 8 гранул различных сорбентов. Проблема визуализации и интерпретации многомерных данных при использовании системы из нескольких сорбентов была решена простым и наглядным способом – применением лепестковых диаграмм ЛДп (графиков, постро-

**О.Б. Рудаков,**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

**В.М. Назаров,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

роенных в полярных координатах), где  $n$  – количество осей в полярных координатах. Оси диаграммы, построенной в оболочке MS Excel или Mathcad, отражают абсолютные значения  $a$  для частиц, использованных в качестве чувствительных элементов.

На рис. 3 представлены ЛД8 для разных концентраций водных растворов этанола (30, 60, 80, 95 и 100 об. % воды), выполненные в программе MS Excel.

Зависимость относительного изменения объемов гранул от концентрации для каждого отдельного сорбента в принципе может быть использована для построения градуировочных кривых, однако для снижения погрешности анализа и решения вопроса идентификации водно-спиртовых смесей необходим обобщенный показатель, учитывающий поведение всех сорбентов в анализируемых растворах. В качестве такового нами предложено использовать зависимости площади и периметра ЛДп от концентрации воды в растворах (рис. 4). Здесь точками представлены данные, рассчитанные по экспериментальным значениям, а сплошной линией – аппроксимирующие кривые, описываемые степенной функцией вида:

$$y = ax^b, \quad (2)$$

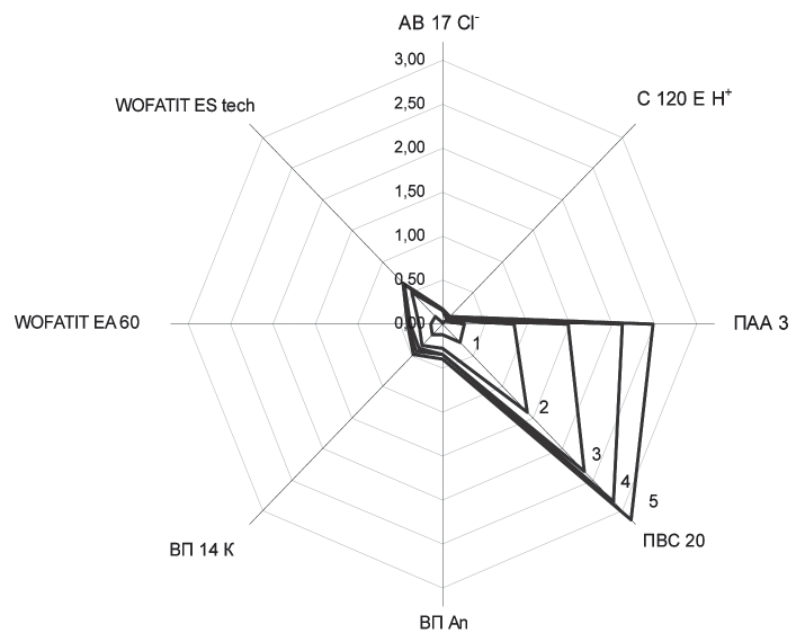
где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты. Степень аппроксимации  $R^2$  в обоих случаях составляла не менее 0,99. В табл. 2 приведены значения найденных эмпирических коэффициентов градуировочных кривых для системы вода – этанол (100-4 об. % воды) и  $R^2$ . Алгоритм построения градуировочных кривых разработан в оболочке Mathcad 14. Площади и периметры рассчитывали по уравнениям (3) и (4):

$$S_j = \sum_{n=1}^c \left( \frac{1}{2} \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \sin \Delta\varphi \right), \quad (3)$$

$$P_j = \sum_{n=1}^c \sqrt{(\alpha_{j,n})^2 + (\alpha_{j,n+1})^2 - 2 \cdot \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \cos \Delta\varphi} \quad (4)$$

где  $j$  – индекс сорбента,  $n$  – индекс концентрации, а  $\Delta\varphi$  – углы между соседними радиусами на лепестковой диаграмме.

Для количественных характеристик геометрической формы ЛД нами предложено использовать такие параметры, как фрактальность  $D$  и отношение квадратного корня площади диаграммы к ее периметру (табл. 3).

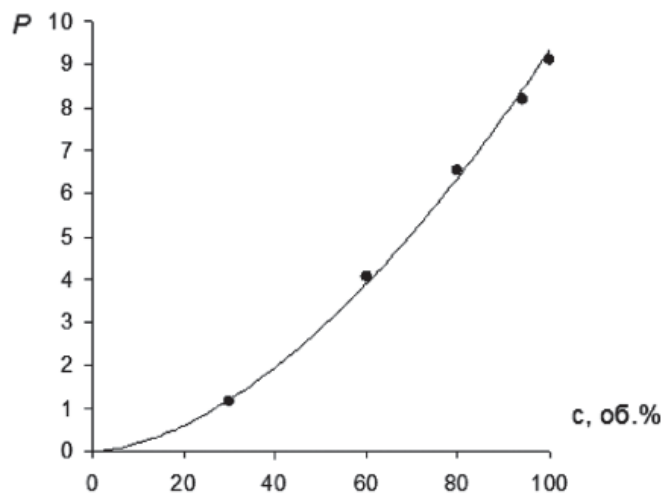
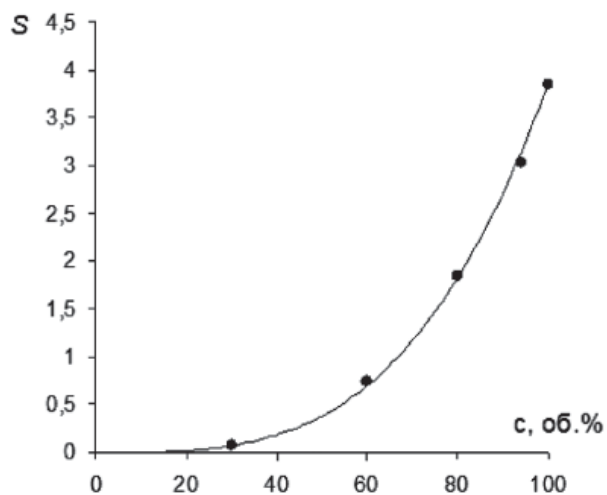


**Рис. 3.** Лепестковая диаграмма для различных концентраций водных растворов этанола: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 95; 5 – 100 % об. воды.

### Таблица 2

Значения эмпирических коэффициентов  $a$ ,  $b$  уравнения (2) и степени аппроксимации градуировочных кривых для системы вода – этанол

Площадь ЛД <sub>8</sub>			Периметр ЛД <sub>8</sub>		
$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
$(1,61 \pm 0,77) \times 10^{-6}$	$3,19 \pm 0,10$	0,9992	$(5,89 \pm 1,51) \times 10^{-3}$	$1,59 \pm 0,06$	0,9988



а)

б)

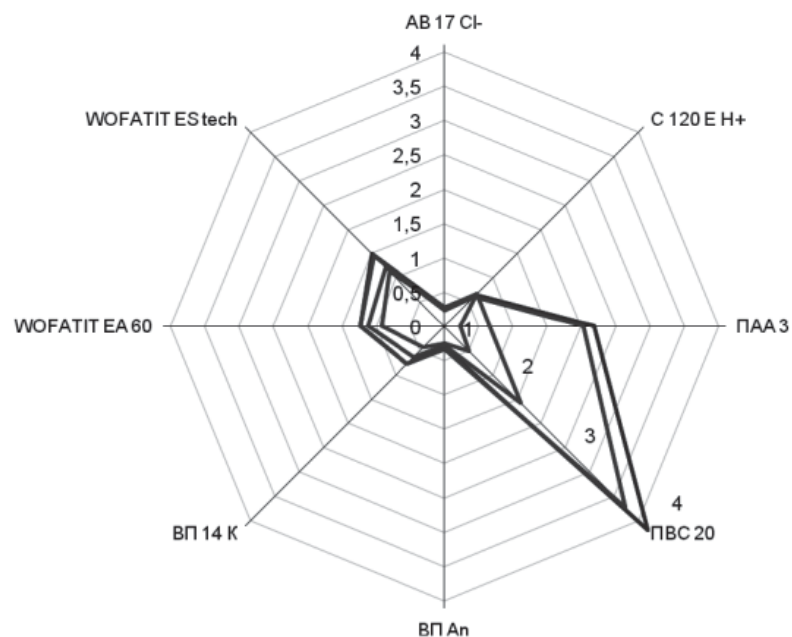
**Рис. 4.** Градуировочные зависимости параметров диаграммы от концентрации воды в водных растворах этанола: а) площадь, б) периметр диаграммы.

Эти величины в меньшей степени изменяются при разбавлении водно-спиртового раствора, но зависят от природы органического растворителя (ср. рис. 3 и 5) и природы растворенных компонентов и их концентрации [4-7]. Так, если величина отношения  $(S^{0,5})/P$  для водно-спиртовых смесей варьирует при изменении концентрации воды в диапазоне 0,21-0,25, а фрактальности  $D=1,30-1,69$ , то для водно-ацетонитрильных смесей  $(S^{0,5})/P=0,31-0,35$ , а  $D=1,47-1,77$ . Мультисенсорные микрофотографические измерения, выполненные в данной работе, а также измерения в работах [4-7] для водно-спиртовых растворов растительных экстрактов БАВ

(настоек валерианы, боярышника, календулы, полыни, пустырника и эвкалипта), спиртовых растворов органических кислот (борной и салициловой) с меньшим числом гранул (5-7) показывают, что геометрия лепестковых диаграмм может служить обобщенным идентификационным признаком.

## Заключение

**Н**а примере водно-спиртовых растворов показано, что микрофотографические измерения объемных эффектов сферических гранул полимерных материалов могут служить количественным аналитическим сигналом как с применением единичных гранул, так и в виде мультисенсорной системы, состоящей из нескольких гранул (5-8). Результаты выполненных исследований позволяют заключить, что существует принципиальная возможность использования такой оптической мультисенсорной системы, основанной на анализе электронного изображения набухающих гранул, полученных с помощью цифровой микрофотографии, и обобщенных показателей в виде лепестковых диаграмм, построенных в оболочке электронных таблиц Microsoft Excel, для качественного и количественного тестирования растворов аналитов, в частности водно-спиртовых, на содержание воды.



**Рис. 5.** Лепестковые диаграммы для различных концентраций водных растворов ацетонитрила: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100 % об. воды.

## Литература

1. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. № 5. С. 505-524.
2. Ферапонтов Н.Б. Определение природы и концентрации растворенных веществ мето-

дом набухающей гранулы / Н.Б. Ферапонтов, С.С. Ковалева, Ф.Ф. Рубин // Журн. аналитич. химии. 2007. Т. 62. № 10. С.1028-1033.

3. Байдичева О.В. Применение гранул сульфокатионита для контроля содержания лизоцима в изотоническом растворе / О.В. Байдичева, О.Б. Рудаков, Н.К. Полянская, Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. № 4. С.699-702.

4. Рудакова Л.В. Применение мультисенсорной системы, основанной на цифровой регистрации объемных эффектов в контроле содержания лекарственных средств в водных растворах / Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков, О.В. Байдичева // Материалы съезда аналитиков «Аналитическая химия – новые возможности». М. (ИЗД\_ВО), 2010. С. 245.

5. Рудакова Л.В. Мультисенсорная система «электронный глаз», основанная на регистрации объемных эффектов цифровыми методами // Учебно-методические материалы Всероссийской конференции «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», Белгород: Изд-во БГУ, 2010. С. 78-86.

6. Кудухова И.Г. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях,

**Ключевые слова:**

микрофотография,  
набухание,  
полимерные гранулы,  
вода,  
водно-спиртовые  
растворы



основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул / И.Г. Кудухова, О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, Н.Б. Ферапонтов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10. № 5, С. 759-761.

7. Рудакова Л.В. Цифровая регистрация эффектов набухания гранул полимеров как аналитический сигнал / Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков, И.Г. Кудухова, В.Ф. Селеменев // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 2. С.16-21.



I.G. Kuduhova, L.V. Rudakova, O.B. Rudakov, V.M. Nazarov

## MULTISENSOR MICROPHOTOGRAPHY METHOD FOR WATER DETERMINATION IN WATER-ALCOHOL MIXTURES

The multisensory analyzer of liquids which works by the microphotographic method of registration of swelling of several granules of the ionogenic and nonionic polymers, placed in aqueous-alcoholic solutions has been described. In the

analysis of the multidimensional data received in the form of several electron images of granules, as the generalized analytical indicator used the square and perimeter of the leaved diagrams constructed in Microsoft Excel. The device is intended for diagnostics of

water and water- alcoholic solutions, and for the qualitative and quantitative analysis of liquid aqueous mixes.

**Key words:** microphotography, swelling, polymeric granules, aqueous-alcoholic solutions.