

А. Р. Фазлыев, А. Ф. Ягфарова, А. Р. Габдрахманова,
Л. Р. Минибаева, А. В. Малыгин, А. В. Клинов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [EMIM][Cl] ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20, 25, 30 °С

Ключевые слова: коэффициент преломления, ионная жидкость [Emim][Cl].

Экспериментально измерены коэффициенты преломления водных растворов ионной жидкости [Emim][Cl] при температурах 20, 25 и 30 °С в диапазоне концентраций от 5 до 95 мас. %.

Keywords: refractive index, ionic liquid [Emim][Cl].

The experimentally measured refractive indices of aqueous solutions of the ionic liquid [Emim][Cl] at temperatures of 20, 25 and 30 °C in the concentration range from 5 to 95 wt. %.

Введение

В динамично развивающейся химической отрасли науки все большее внимание ученых привлекают ионные жидкости (ИЖ). Это новый класс соединений, представляющий собой расплавы органических солей, температура плавления, которых меньше 100 °С. Ионные жидкости состоят из органического катиона и органического или неорганического аниона [1, 2]. Большой научный интерес к ионным жидкостям обусловлен наличием таких специфических свойств, как низкая температура плавления, высокая удельная электропроводность, хорошая растворяющая способность, каталитическая активность, нелетучесть, нетоксичность. Самым важным и привлекательным свойством ионных жидкостей является возможность управления физическими, химическими и биологическими свойствами ИЖ путем подбора структуры катиона и аниона [3]. К примеру, природа аниона влияет на следующие свойства ионных жидкостей: температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность, вязкость. Полярность, гидрофильность и гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион [4]. Подробнее об управлении физическими свойствами ИЖ можно найти в литературе, например, для имидазольных ИЖ в [5].

ИЖ применяют в основном в качестве «зеленого растворителя» для замены летучих, горючих, токсичных органических растворителей [6 - 10].

Изучение его физических свойств, наряду с химическими, играет не менее важную роль для применения ионных жидкостей в различных отраслях промышленности. В настоящее время имеется большое количество неизученных коммерчески доступных ИЖ. Одной из таких мало изученных ИЖ является 1-этил-3-метилимидазолий хлорид [Emim][Cl], обладающий хорошей растворяющей способностью целлюлозы [11]. Использование данного растворителя, вместо традиционного, позволяет получить регенерированное целлюлозное волокно с более

прочными и эластичными свойствами [12]. Однако, на практике чистые ИЖ редко находят применение, в основном их растворы, в частности водные. Знание содержания ИЖ в растворе обусловлено сильной зависимостью ее физико-химических свойств от концентрации. Также галогенпроизводные ИЖ являются реагентами для более сложных ИЖ, при получении которых важна их чистота. Даже небольшое содержание воды (3 масс. %) приводит к уменьшению вязкости в ~2.5 раз [13].

Существуют много способов измерения концентрации воды в растворе, но более дешевым, надежным, и в то же время быстрым методом определения концентрации в широком диапазоне является измерение коэффициента преломления.

В данной работе представлены зависимости коэффициента преломления водных растворов [Emim][Cl] при температурах 20, 25, 30 °С.

Методика эксперимента

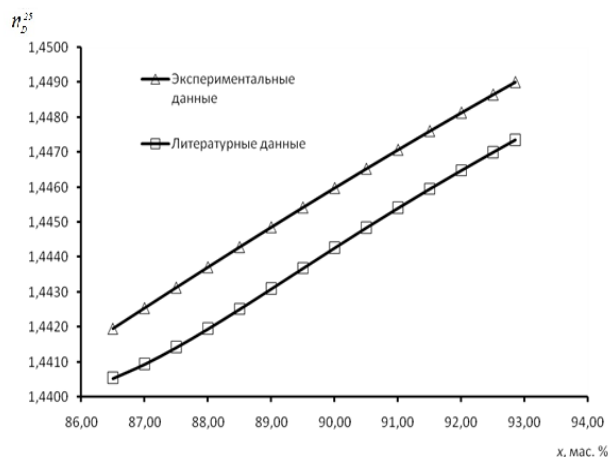


Рис. 1 - Сравнение коэффициентов преломления экспериментальных (—△—) и литературных данных (—□—) для триэтиленгликоля при 25 °С

Методика измерения коэффициента преломления в жидкости была отработана на смеси вода — триэтиленгликоль (ТЭГ) марки «А» (с концентрацией основного компонента 99.5%) при

25°C. Диапазон концентраций для отработки был взят от 86.5 масс. % до 92.8 масс. %, с шагом в ~0.5 масс. % ТЭГа. Каждый образец тщательнейшим образом подготавливался на весах “ShincoADJ” с погрешностью ± 0.0001 г. Полученные образцы анализировались на термостатируемом при температуре 25°C рефрактометре Аббе ИРФ-454 Б2М с погрешностью измерения коэффициента преломления ± 0.0001 . Экспериментальные данные были сопоставлены с данными из литературы [14]. Как видно из рис.1, абсолютная погрешность невелика и составляет 0.12 %. Параллельное поведение кривых экспериментальных и литературных данных является систематической ошибкой и лежит в пределах погрешности прибора.

Таким образом, эта методика пригодна для измерения коэффициента преломления вязких жидкостей, к которым относится водный раствор ионной жидкости [Emim][Cl].

Для подготовки калибровочной смеси использовалась деонизированная вода электропроводностью 5.3 мкСм/см и ионная жидкость [Emim][Cl] компании “SigmaAldrich” с концентрацией 99.7 масс. %. Качество деонизированной воды контролировалось кондуктометром “Crison GLP 31+”, погрешность которого составляет 0.5 %.

Для ИЖ образцы подготавливались на весах в диапазоне от 5 до 95 масс. %, с шагом в 5 масс. % ионной жидкости. Далее полученные образцы анализировались на термостатируемом рефрактометре при температурах 20, 25, 30°C. В результате получена зависимость коэффициента преломления от концентрации [Emim][Cl] в воде.

В ходе проведенного эксперимента выяснилось, что ионная жидкость [Emim][Cl] (при комнатной температуре находится в твердом состоянии) при концентрации воды в ней до ~3.5 масс. % после термостатирования в герметичном сосуде в печи при 90°C, переходит из жидкого состояния обратно в твердое при комнатной температуре, поэтому для удобства эксперимента был взят диапазон концентраций от 5 до 95 масс. % ИЖ в воде.

Результаты

По результатам экспериментальных данных были построены зависимости коэффициента преломления от концентрации [Emim][Cl] в воде при температурах 20, 25 и 30°C, что приведено на рис. 2 а, б, в.

Для удобства практического применения полученных результатов данные были описаны полиномами второй степени:

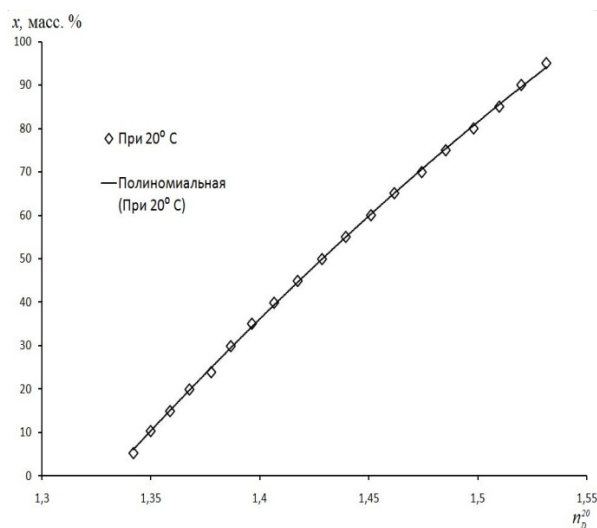
$$x = -A + B \cdot n_D^T - C \cdot n_D^{T^2} \quad (1)$$

где x – концентрация [Emim][Cl] в воде, масс. %; n_D^T – коэффициент преломления

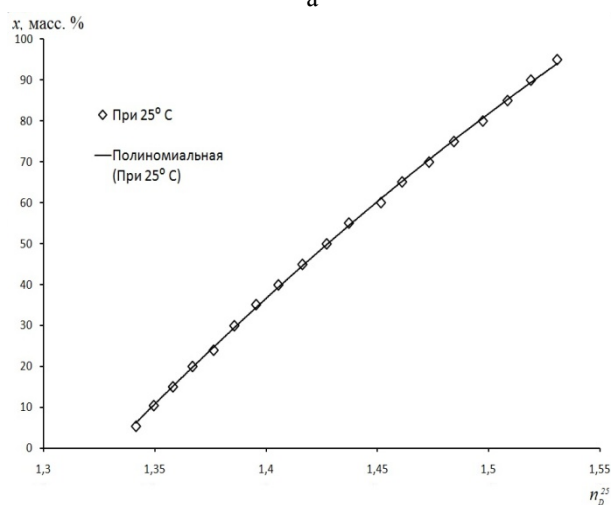
$$A = 1452.4330 + 11.9842 \cdot T - 0.2089 \cdot T^2$$

$$B = 1613.9336 + 18.2827 \cdot T - 0.3245 \cdot T^2$$

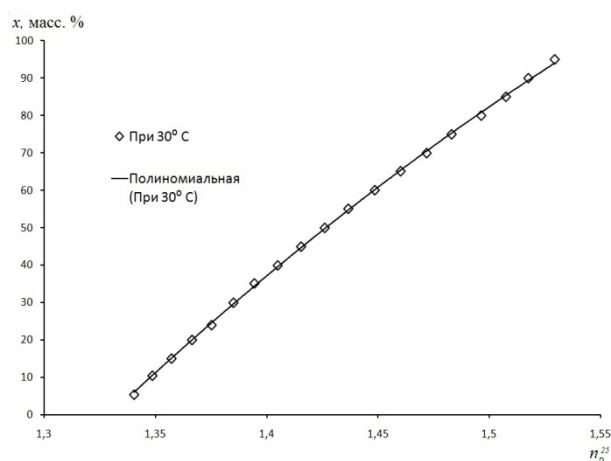
$$C = 393.9196 + 6.9212 \cdot T - 0.1256 \cdot T^2$$



а



б



в

Рис. 2 – Зависимость коэффициента преломления от концентрации [Emim][Cl] (♦ - эксперимент, — - расчет по (1)) в воде при температуре а) 20°C; б) 25°C; в) 30°C

Область применения формулы (1): $T = 20 \div 30^\circ\text{C}$; $x = 0 \div 95$ масс. %.

Максимальная абсолютная погрешность коэффициента преломления, вычисленная по зависимости (1) по сравнению с

экспериментальными данными составила 10% (в области малых значений концентраций).

Характер поведения кривых согласуется с формами кривых, приведенных в открытой литературе [15, 16].

Заключение

В данной работе экспериментально были определены коэффициенты преломления водного раствора ИЖ [Emim][Cl] в диапазоне 5 – 95 масс. % при $T = 20, 25, 30$ °C. На основании данных получена зависимость концентрации от коэффициента преломления, так знание концентрации является необходимым аспектом в практическом применении.

Литература

1. Н. В. Шведене, Д. В. Чернышёв, И. В. Плётнёв, Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), ЛП, 2, 80-91 (2008).
2. W. Mroziak, J. Nichthauser, P. Stepnowski, Polish J. of Environ. Stud., 17, 3, 383-388 (2008).
3. Л. В. Жеренкова, П. В. Комаров, А. С. Павлов, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 52, 8, 1474–1482 (2010).
4. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко, Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия, 1, 55-68 (2012).
5. Kenneth R. Seddon, Annegret Stark, and Maria-Jose Torres, In Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing, American Chemical Society, 2002, Ch. 4, p. 34-49.
6. Louise Carson, Peter K. W. Chau, Martyn J. Earle, Manuela A. Gilea, Brendan F. Gilmore, Sean P. Gorman, Maureen T. McCann and Kenneth R. Seddon, Green Chem., 11, 492–497 (2009).
7. А. Ф. Ягфарова, А. Р. Габдрахманова, Л. Р. Минибаева, И. Н. Мусин, Вестник Казанского технологического университета, № 13, 192-196 (2012).
8. А. Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А. В. Клинов, Вестник Казанского технологического университета, 15, 13, 63 – 66 (2012).
9. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, И.Н. Мусин, Вестник Казанского технологического университета, 16, 8, 282-284 (2013).
10. Д. Г. Логинов, В. В. Никешин, Вестник Казанского технологического университета, 15, 22, 53-54 (2012).
11. Carmen-Alice Teacă, Ruxanda Bodîrlău and Iuliana Spiridon, Rev. Roum. Chim., 56(1), 33-38 (2011).
12. Yan Cao, JinWu, Jun Zhang, Huiquan Li, Yi Zhang, Jiasong He, Chemical Engineering Journal, 147, 13–21 (2009).
13. А. Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л. Р. Минибаева, Вестник Казанского технологического университета, 16, 8, 211-213 (2013).
14. О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошкин, Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Химия, Москва, 1976, 376 с.
15. E.Rilo, M. Domínguez-Pérez, J. Vila, L. Segade, M. García, L.M. Varela, O. Cabeza, J. Chem. Thermodynamics, 47, 219–222 (2012).
16. Ramalingam Anantharaj and Tamal Banerjee, International Journal of Chemical Engineering Volume, Article ID 209435, 13 pages, doi:10.1155/2011/209435 (2011).

© А. Р. Фазлыев – асп. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, fazlyev.azat@gmail.com; А. Ф. Ягфарова – студ. КНИТУ; А. Р. Габдрахманова – студ. КНИТУ; Л. Р. Минибаева – асс. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, minibayeva@kstu.ru; А. В. Малыгин – доц. той же кафедры, mav@kstu.ru; А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru.