

**Impact Factor:**

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
ПИИЦ (Russia) = 0.126  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal  
**Theoretical & Applied Science**

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 06 Volume: 98

Published: 12.06.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



**A.S. Boymirzaev**

Namangan Institute of Engineering and Technology  
Professor, Uzbekistan, Namangan  
[a.boymirzayev@nammti.uz](mailto:a.boymirzayev@nammti.uz)

**B.S. Sotiboldiev**

Namangan Institute of Engineering and Technology  
PhD student, Uzbekistan, Namangan

**S.T. Sobirjonova**

Namangan Institute of Engineering and Technology  
Master student, Uzbekistan, Namangan

## EVALUATION OF DOUBLE ELECTRICAL LAYER IN PORES OF MACROPOROUS GLASSES IN EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

**Abstract:** The article deals with the determination of the thickness of the electric double layer in the pores of macroporous glasses, which are used as a sorbent in size exclusion chromatography of polymers. Inorganic sorbents such as silica gels and macroporous glasses are widely used for the analysis of macromolecules in size exclusion chromatography due to the rigidity of their matrix and large pore volume. The thickness of the electrical layer or the Debye screening radius on the surface of silica sorbents and in the chains of macroions can be determined using the theories of Debye-Hückel, Flory-Fox, and Mark-Kuhn-Hauwink, as well as the principle of universal calibration in size exclusion chromatography at different ionic strengths in water salt solvent.

**Key words:** electric double layer, macroporous glass, polyacrylic acid, ionic strength, Debye screening radius, universal calibration, electrostatic forces.

**Language:** Russian

**Citation:** Boymirzaev, A. S., Sotiboldiev, B. S., & Sobirjonova, S. T. (2021). Evaluation of double electrical layer in pores of macroporous glasses in exclusion chromatography. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (98), 287-291.

**Soi:** <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-98-32> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.06.98.32>

**Scopus ASCC:** 1606.

### ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ПОРАХ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Аннотация:** В статье рассматривается определение толщины двойного электрического слоя в порах макропористых стекол, которые используются в качестве сорбента в эксклюзионной хроматографии полимеров. Неорганические сорбенты, такие как силикагели и макропористые стекла из-за жесткости их матрицы и большого объема пор широко используются для анализа макромолекул в эксклюзионной хроматографии. Толщина электрического слоя или радиус экранирования Дебая на поверхности кремнеземных сорбентов и в цепях макроионов может быть определена с использованием теорий Дебая-Хюккеля, Флори-Фокса и Марка-Куна-Хаувинка, а также принципа универсальной калибровки в эксклюзионной хроматографии при разных ионных силах в водно-солевого растворителя.

**Ключевые слова:** двойной электрический слой, макропористое стекло, полиакриловая кислота, ионная сила, радиус экранирования Дебая, универсальная калибровка, электростатические силы.

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 0.126  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

### Введение

Эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) является быстрым и высокоэффективным методом определения молекулярно-массового распределения полимеров [1,2]. Анализ молекулярно-массовых характеристик гидрофильных полимеров, особенно полиэлектролитов осложнен присутствием электростатических эффектов нарушающих молекулярно ситовой механизм ЭЖХ. Кремнеземные сорбенты, силикагели и макропористые стекла (МПС) в водной среде проявляют слабокислые свойства за счет диссоциации гидроксильных групп на их поверхности. При анализе полиакриловых кислот (ПАК) как слабого анионного полиэлектролита в ЭЖХ в воде происходит эффекты ионной эксклюзии и полиэлектролитного набухания. Задачей данного исследования является определить на каком расстоянии действуют электростатические силы между макроионами ПАК и анионных групп поверхности МПС в разных ионных силах элюента (водно-солевого

растворителя). Для решение данной задачи мы проанализировали элюиционные свойства ПАК с использованием в качестве сорбента МПС с разной пористостью. Были построены калибровочные кривые при разных ионных силах элюента и определены расчётным способом радиусы экранирования макроионов ПАК.

### Результаты и обсуждение.

Значения характеристических вязкостей, полученных методом изоионного разбавления при разных ионных силах образца ПАК, приведены ниже в таблице. Здесь же приведены значения радиусов вращения  $R_g$  макроионов, константа «а» в уравнении Марка – Куна – Хаувинка и радиус экранирования Дебая  $r_D$ . В первом столбике представлены концентрации полимера в растворе (С), во втором – соответствующие им ионные силы, определенные по формуле:  $J = \alpha_i mC$  где  $\alpha_i = 1$ ,  $m = 0,4$ . В пятом столбике приведены значения константы «а» для полиакрилата натрия [3] и соответствующие ионным силам, приведенным во втором столбике.

**Таблица 1. Значения  $[\eta]$  ПАК с  $M_w = 3 \cdot 10^4$  ( $\alpha_i = 1$ ), получение методом изоионного разбавления и рассчитанные средние размеры макроионов ПАК по значениям  $[\eta]$  по формулам (1), (2), а также значения  $r_D$ , по формуле (3)**

C, мг/мл	J, моль/л	$[\eta]$ , дл/г	$R_g$ , Å	a	$r_D$ , Å	$R=R_g+r_D$ , Å
0,5	0,0028	-	-	-	57,7	-
1,2	0,0066	4,8	243	-	37,6	280
3,0	0,016	4,0	222	0,9	24,1	246
5,2	0,029	3,1	195	0,85	18,0	213
7,6	0,042	2,5	175	-	16	191
10	0,055	2,0	157	0,8	13	170
-	0,1	0,95	124	0,755	9,6	133
-	1,0	0,70	96	-	3,0	99
-	-	0,35*	71	-	0	71
-	-	0,2**	59	0,5	0	59

\*Измерены в  $H_2O$  при pH 2,8 ( $\eta_i = 0$ )

\*\*Измерены в диоксане ( $\Theta$  - растворитель)

Видно, что при концентрации ПАК в пробе 10 мг/мл ионная сила  $J = 0,055$  и это соответствует  $a \approx 0,8$ , т.е. макромолекулы ПАК находятся в состоянии перехода от непротекаемого к протекаемому статистическому клубку. Уменьшение C приводит к уменьшению ионной силы J, а также к увеличению размеров R макроионов. При этом, надо указать, что макромолекулы находятся в конформации протекаемого статистического клубка. Это вполне правомочно, так как константа  $a > 0,8$ .

Для определения  $R_g$  клубков при больших ионных силах использовали уравнение Флори – Фокса, где удовлетворяются условия непротекаемости клубков  $a = 0,5 + 0,8$ . При определении  $R_g$  макроионов при низких ионных силах ( $a > 0,8$ ; при низких концентрациях ПАК в пробе) использовали формулу Куна – Дебая для протекаемых статистических клубков

$$[\eta] = \zeta (R^2) / 6 \eta_0 m_s \quad (1)$$

где  $[\eta]$ -характеристическая вязкость полимера,  $m_s$  – молекулярных масс сегмента,  $\zeta$  – коэффициент

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 0.126  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

трения сегмента,  $R^2$  – среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы.

Определение  $R_g$  макроионов при низких ионных силах раствора с помощью формулы (1) проводили следующим образом. Вначале по значению  $[\eta]$ , соответствующей  $\alpha = 0,8$  ( $[\eta] = 2$  дл/г)  $R_g$  ПАК рассчитали с помощью уравнения Флори – Фокса. Далее при малых  $J$ , где клубки ПАК становятся протекаемыми ( $\alpha > 0,8$ , см. таблицу) для определения  $R_g$  использовали следующее выражение:

$$R_g = ([\eta] / [\eta]_0)^{1/2} (R_g^2)_0^{1/2} \quad (2)$$

где  $[\eta]_0 = 2$  дл/г,  $(R_g^2)_0^{1/2} = 157 \text{ \AA}$ ,  $[\eta]$  – значения характеристических вязкостей, соответствующие каждой ионной силе при  $J < 0,042$  моль/л в таблице. Отметим, что в таблице также приведены значения  $[\eta]$ , измеренные в  $\text{H}_2\text{O}$  при pH 2,8 (неионизованное состояние) и диоксане ( $\theta$  – растворитель). Видно, что значения  $[\eta]$  в неионизованном состоянии в воде существенно меньше, чем при ионных силах 0,1 и 1 моль/л. Это связано с тем, что при высоких ионных силах ( $J > 1$  моль/л) электростатические силы между заряженными сегментами полностью не исчезают, сохраняя при этом существенную жесткость цепи. Значение  $[\eta]$  в диоксане еще ниже – 0,2 дл/г и по ее значению были определены невозмущенные размеры  $(R_g^2)_0^{1/2} = 59 \text{ \AA}$  цепей ПАК. Из таблицы следует также заметить, что при переходе от неионизованного состояния к ионизованному размеры цепей ПАК увеличиваются более чем в 2 раза, а, именно, от 59  $\text{ \AA}$  (в диоксане) до 124  $\text{ \AA}$  (в  $\text{H}_2\text{O}$  при 0,1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ ). При этом сохраняется клубкообразная конформация цепей ПАК, что согласуется с известными литературными данными [4].

Кроме того, в данной таблице также приведены радиусы  $R_g$  и по ее значению определены невозмущенные размеры  $(R_g^2)_0^{1/2} = 59 \text{ \AA}$  цепей ПАК. Обнаружено, что при этом сохраняется клубкообразная конформация цепей ПАК, что согласуется с данными работы [5].

Радиусы экранирования Дебая  $\Gamma_D$  [3,4] при разных ионных силах раствора были рассчитаны по формуле:

$$\Gamma_D = (8\pi F N_A J)^{-1/2}, \quad (3)$$

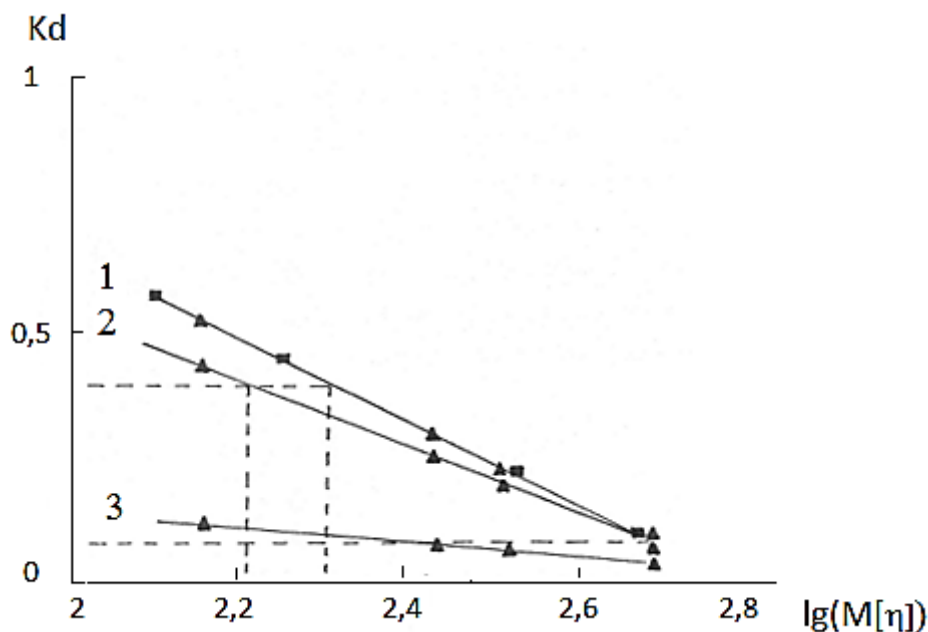
где  $F = 7,1 \text{ \AA}$  (для воды). Было установлено, что величина  $\Gamma_D$  при уменьшении ионной силы раствора увеличивается [8,9] и при низких ионных силах играет существенную роль в ионной эксклюзии ПАК, т.к. дополнительно увеличиваются при этом средние размеры макроионов [10,11].

Из данных потенциометрического титрования известно, что водные растворы МПС проявляют кислотные свойства из-за диссоциации силанольных гидроксильных групп на поверхности сорбента. Электростатические силы между диссоциированными группами, в конечном итоге, на поверхности МПС способствует образованию двойного электрического слоя толщиной  $d$ . Наличие такого слоя и приводит к ионной эксклюзии полианионов, а также адсорбции поликатионов на поверхности МПС.

Нами для определения величины  $d$  была использована универсальная калибровочная зависимость, найденная для смеси МПС с диаметрами пор 1150 и 250  $\text{ \AA}$ . На рис. 1 представлены совмещенные калибровочные зависимости  $K_d$  от  $\lg(M [\eta])^{1/3}$  для ПАК и полистиролов, полученные при разных ионных силах элюента. Видно, что при высоких ионных силах элюента (0,1 моль/л), когда ионная эксклюзия и полиэлектролитное набухание ПАК подавлены, калибровочные точки для ПАК и полистиролов ложатся на одну зависимость (кривая 1). Уменьшение ионной силы от 0,1 до 0,05 моль/л приводит к смещению калибровочной зависимости для ПАК и нарушению принципа УКЗ.

**Impact Factor:**

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

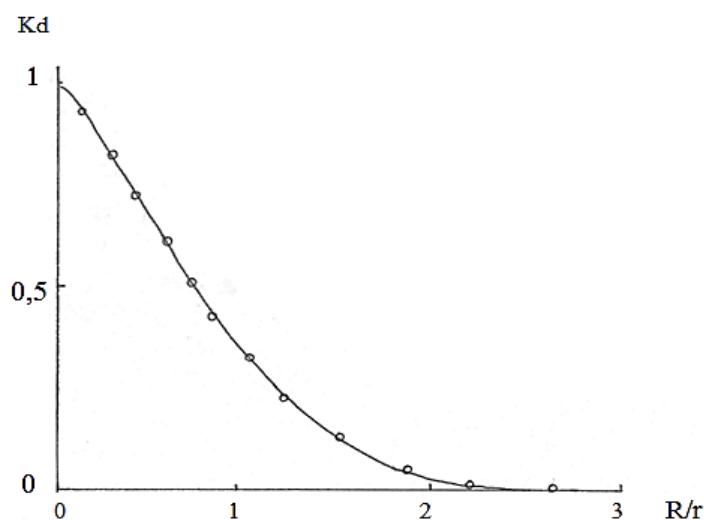


**Рис.1.** К определению толщины электрического двойного слоя у внутренней поверхности в поровом пространстве МПС с помощью универсальной калибровки. 1 – универсальная калибровка для полистиролов (■) и ПАК при 0,1 моль/л (▲); 2 – калибровка для ПАК при 0,05 моль/л; 3 – калибровка для ПАК при 0,001 мол/л.

Замечено также, что при низких ионных силах элюента (0,001 моль/л, кривая 3) калибровочная зависимость для ПАК характеризует еще более низкую селективность разделения. Указанные эффекты происходят из-за наличия двойного электрического слоя, который при ионной эксклюзии уменьшает доступный для макромолекул объема пор МПС.

Толщину двойного слоя в порах МПС при разных ионных силах с помощью калибровочных зависимостей, представленных на рис.1, можно

определить следующим образом. Из общей УКЗ, (рис. 2), т.е. зависимости  $K_d$  от отношения гидродинамического радиуса  $R \equiv (M[\eta])^{1/3}$  макромолекул к радиусу пор  $r$  сорбента, можно будет находить значение  $R/r$ , соответствующее выбранному значению  $K_d$ . Затем из калибровки 1 на рис.1 можно определить значения  $K'_d$ , размер макромолекул  $R'$  при отсутствии ионной эксклюзии, т.е. при минимальном значении  $d$  в порах сорбента.



**Рис.2.** Общая универсальная калибровочная зависимость  $K_d$  от соотношения гидродинамического радиуса  $R \equiv (M[\eta])^{1/3}$  макромолекул и радиуса пор сорбента.

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 0.126  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

Далее сравнивая значения  $R'$  с отношением  $R/\tau$ , можно получить эффективный радиус пор  $r'$  для данной хроматографической системы. Аналогичным образом, используя калибровку 2, можно найти  $r''$  (рис.1), соответствующий ионной силе (0,05 моль/л) раствора. Разность значения  $d = r' - r''$  дает приближенное значение для толщины двойного электрического слоя на поверхности МПС. Таким же способом была определена  $d$  при низкой ионной силе (0,001 моль/л) элюента из кривой 3 рис.1.

Отметим, что при построении калибровочных зависимостей ПАК (кривые 2 и 3,

рис.1) следует учитывать двойной электрический слой и самого макроиона. Известно, что двойной электрический слой макроиона образуется и при ионизованном состоянии цепи макромолекулы и рассчитывается с помощью формулы (2). Рассчитанные значения  $d$  с помощью УКЗ при ионных силах 0,001 и 0,05 моль/л составляют, соответственно 193 и 42 Å. Это хорошо согласуется с теоретическими значениями, ранее полученными рядом авторов [3,4] для сферических коллоидных частиц.

## References:

1. Aleksandrova, G.P., Boymirzaev, A.S., Lesnichaya, M.V., Sukhov, B.G., & Trofimov B.A. (2015). Metal-Polymer Nanobiocomposites with Galactose-Containing Stabilizing Matrices: Dimensional Effect in Changes of Molar Mass Parameters, *Dzurnal obshei himii*, т. 85, p.317.
2. Bojmirzaev, A. S. (2009). Stericheskaja jekskluzionnaja hromatografija vodorastvorimyh polisaharidov. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, No 2, pp.19-28.
3. Noda, J., Tsuge, T., & Nagasawa, M. (1970). Intrinsic Viscosity of Polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, V.74, N 4, pp.710-719.
4. Jezner, Jy.E. (1961). Zavisimost' razmerov makromolekul v rastvorah ot koncentracii. *Vysokomolek.soed*, T.A3 -№5, pp.748-757.
5. Kamide, K., & Dobashi, T. (2000). *Physical chemistry of polymer solutions*. (p.676). Elsevier.
6. Sørensen, T.S. (1999). *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes – Science*, 1016 p.
7. Dobrynin, A.V., & Rubinstein, M. (1998). Polyampholyte solutions between charged surfaces: Debye–Huckel theory. *J.Chem.Phys.*, V.109, p.9172.
8. Overbeek, J.Th.G., & Bijsterbosch, B.H. (1979). *The electrical double layer and the theory of electrophoresis*. Electrokinetic separation methods, Netherlands, Elsevier, pp.1-33.
9. Loeb, A.L., Overbeek, J.Th.G., & Wiersema, P.H. (1961). *The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particale*. (p.375). Massachusetts, The M.I.T.Press.
10. Zador, L., & Muresan, I. (1974). Viscosimetric study of polyacrylic acid in water-methanol mixtures. *Revue Roumaine de Chim.*, V.19. – N 3, pp.353-361.
11. Tan, J.S., & Casper, S.P. (1974). Dilute Solution Behaviour of Polyelectrolytes. Intrinsic Viscosity and Light Scattering Studies. *J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed.*, V.12, N 9, pp.1785-1804.

<b>Impact Factor:</b>	<b>ISRA (India) = 6.317</b>	<b>SIS (USA) = 0.912</b>	<b>ICV (Poland) = 6.630</b>
	<b>ISI (Dubai, UAE) = 1.582</b>	<b>РИИЦ (Russia) = 0.126</b>	<b>PIF (India) = 1.940</b>
	<b>GIF (Australia) = 0.564</b>	<b>ESJI (KZ) = 9.035</b>	<b>IBI (India) = 4.260</b>
	<b>JIF = 1.500</b>	<b>SJIF (Morocco) = 7.184</b>	<b>OAJI (USA) = 0.350</b>

---