

УДК 543.424.2
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/06>

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЭВОЛЮЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ВОДНОГО РАСТВОРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ПОДЛОЖКАХ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

©Любимовский С. О., ORCID 0000-0002-9332-4359, SPIN-код: 9678-2711,

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, liubimovskii@kapella.gpi.ru

©Козлова Л. Ю., ORCID: 0009-0002-5932-3106, SPIN-код: 5873-0191,

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, lus.kozlowa2011@kapella.gpi.ru

©Новиков В. С., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-код: 7372-4155, канд. физ.-мат. наук,

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, vasiliy1992@gmail.com

**DETERMINATION OF TIME-DEPENDENT EVOLUTION OF CHEMICAL
COMPOSITION OF AQUEOUS SOLYTION OF ETHYLENE GLYCOL ON THE
SUBSTRATES MADE OF VARIOUS MATERIALS VIA RAMAN SPECTROSCOPY**

©Liubimovskii S., ORCID: 0000-0002-9332-4359, SPIN-code: 9678-2711, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, liubimovskii@kapella.gpi.ru

©Kozlova L., ORCID: 0009-0002-5932-3106, SPIN-code: 5873-0191, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, lus.kozlowa2011@kapella.gpi.ru

©Novikov V., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-code: 7372-4155, Ph.D., Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, vasiliy1992@gmail.com

Аннотация. Этиленгликоль (ЭГ) и его водные растворы применяются в многочисленных областях человеческой жизни. Состав и качество продуктов, содержащих ЭГ, определяют безопасность и эффективность их использования. Поэтому необходима информативная, быстрая и удобная диагностика продуктов на основе ЭГ. В частности, содержание воды в водных растворах ЭГ определяет их температуру замерзания, что является критичным при использовании таких растворов в качестве антифризов и противообледенительных жидкостей. Данная работа посвящена определению временной эволюции химического состава низконконцентрированного водного раствора ЭГ, нанесённого на подложки из различных материалов. В качестве подложек были выбраны поверхности из кремния и никеля. Произведена оценка изменения содержания воды по мере высыхания раствора. Раствор ЭГ был исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. Впервые с помощью метода спектроскопии КР установлено, что скорость уменьшения содержания воды в водном растворе ЭГ, нанесённом на поверхность, зависит от материала поверхности.

Abstract. Ethylene glycol (EG) and its aqueous solutions are used in numerous areas of human life. The composition and quality of products containing EG determine the safety and effectiveness of their use. Therefore, informative, rapid, and convenient diagnostics of products based on EG is necessary. In particular, the water content in aqueous solutions of EG determines their freezing point, which is critical when using such solutions as antifreeze and deicing fluids. This study is devoted to determining the chemical composition of low-concentration aqueous solution of EG applied to substrates. Silicon and nickel surfaces were selected as substrates.

Changes in water content as the solution dries were assessed. Solution of EG were studied using Raman spectroscopy. For the first time, Raman spectroscopy was used to establish that the rate of water content reduction in aqueous solution of EG applied to a surface depends on the surface material.

Ключевые слова: спектроскопия КР, этиленгликоль, водный раствор, подложки.

Keywords: Raman spectroscopy, ethylene glycol, aqueous solution, substrates.

Этиленгликоль (ЭГ) и его водные растворы широко используются в самых разнообразных областях деятельности человека. В частности, такие растворы применяются как основа антифризов, тормозных жидкостей, противообледенительных жидкостей для наземной обработки воздушных судов и взлётно-посадочных полос, железнодорожного транспорта, речного и морского транспорта, в системах вентиляции, кондиционирования жилых домов и общественных зданий, в системах охлаждения пищевых производств, в системах жидкостного охлаждения компьютеров, в контурах других теплообменных систем бытового и промышленного назначения [1-7].

Во многих случаях состав и качество продукта на основе водного раствора ЭГ определяют безопасность и эффективность эксплуатации технических изделий. Относительное содержание ЭГ и воды в растворе определяет его свойства, включая температуру замерзания и вязкость. Вода и ЭГ являются основными, но не единственными компонентами противообледенительных жидкостей, антифризов и теплоносителей. В коммерческие продукты на основе водных растворов ЭГ, как правило, добавляют красители и различные присадки, антиокислители. Строго говоря, точный состав этих жидкостей неизвестен, поскольку является коммерческой тайной фирм-производителей. Кроме того, ассортимент подобных жидкостей постоянно растёт. Анализ состава контрафактных или некачественных продуктов сталкивается еще с большими сложностями. В связи с этим существует потребность в универсальной методике определения содержания ЭГ, не зависящей от наличия в растворе дополнительных компонент.

В настоящее время существует ряд методов анализа продуктов на основе водных растворов ЭГ, которые можно разделить на две большие группы. Первая группа методов, в которую входит измерение плотности или показателя преломления, являются достаточно простыми и широко используется на практике. Но эти методы обладают существенными техническими ограничениями и узкой сферой применимости. Вторая группа методов, в которую входит газовая и жидкостная хроматография, позволяет определять содержание ЭГ в очень низких концентрациях и успешно используется в ситуациях, когда надо определить соответствие содержания вещества предельно допустимым концентрациям. Однако эти методы требуют сложной пробоподготовки, наличия высококвалифицированного персонала и не могут быть реализованы в мобильном варианте. Тем не менее, во многих применениях требуется быстрая диагностика продуктов с содержанием ЭГ или воды более 1 мольного %. С одной стороны, для таких продуктов содержание в них ЭГ является одним из основных показателей, определяющим область применения и условия эксплуатации, а, с другой стороны, необходимость диагностики ультрамалых содержаний ЭГ в этом случае отсутствует. Для диагностики таких образцов могут применяться более простые в реализации методы, даже несмотря на то, что их чувствительность уступает методам хроматографии. Перспективным является создание методик спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света для анализа состава и структуры продуктов на основе водных растворов ЭГ. Для прикладных применений такая диагностика может быть реализована и в

лабораторном, и в мобильном варианте в широком диапазоне температур — в диапазоне эксплуатации продукта (от -40 до $+40^{\circ}\text{C}$) в лабораторном варианте и в диапазоне эксплуатации спектрометра КР в мобильном варианте. Несмотря на очевидные достоинства спектроскопии КР, этот метод всё ещё незаслуженно мало применяется при исследованиях водных растворов ЭГ и для диагностики коммерческих продуктов на основе таких растворов. В литературе не найдено работ, в которых бы производился систематический анализ зависимости спектров КР от состава таких растворов, от температуры и наличия в составе присадок. Целью работы является описание по спектрам КР изменений в химическом составе водного раствора ЭГ после нанесения его на поверхность. Для достижения этой цели был произведен анализ линии КР, отвечающей валентным колебаниям ОН связей, в зависимости от времени, прошедшего с моментами нанесения водного раствора ЭГ на поверхность, и определение временной эволюции содержания воды в водном растворе ЭГ на поверхности.

Материалы и методы исследования

Задача определения содержания воды в растворе ЭГ была решена путём измерения спектров КР. Для приготовления раствора были использованы коммерческий образец ЭГ (степень чистоты 99%) и дистиллированная вода. Мольное содержание ЭГ в воде составляло 1%. Раствор был нанесен на подложки из никеля (Ni) и кристаллического кремния (Si). Предварительно подложки промывались этиловым спиртом и осушались сжатым воздухом. Спектры КР водных растворов ЭГ в пробирке и на подложках были записаны при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 25 мВт, со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Возбуждающее и рассеянное излучение фокусировалось объективом с увеличением 20Х (числовая апертура 0,40). В каждой серии измерений на подложках регистрация спектров начиналась через 4 минуты после нанесения раствора на подложку. Далее спектры регистрировали через каждые 3 минуты до того момента, пока изменения в спектрах КР в зависимости от времени, прошедшего с момента нанесения на подложку, не становились незначительными. Время набора каждого спектра КР составляло 1 минуту.

Результаты и обсуждение

Поскольку многочисленные применения водных растворов ЭГ включают нанесение этих растворов на поверхности, то в данной работе были проанализированы возможности спектроскопии КР для определения химического состава водного раствора ЭГ, нанесённого на поверхности [8].

В диапазоне $2600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные линии, слабо зависящие от конформационного состава молекул ЭГ. Поэтому данная спектральная область хорошо подходит для оценки соотношения содержания воды и ЭГ в растворе [9].

На Рисунке 1 представлены спектры КР водного раствора ЭГ на подложках в диапазоне $2600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Все спектры нормированы на пиковую интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} (валентные колебания CH_2 групп молекул ЭГ). Для оценки содержания воды в растворе на подложках применялся метод, созданный в работе [9].

Метод основан на измерении отношения интенсивностей полосы валентных колебаний ОН связей и полосы валентных колебаний CH_2 групп, которая наблюдается на частоте около 2880 см^{-1} в спектрах ЭГ. Интенсивность полосы валентных колебаний ОН связей не равна нулю даже при нулевом содержании воды, поскольку полоса, отвечающая валентным колебаниям ОН связей, наблюдается также в спектрах чистого ЭГ. На Рисунке 2 представлены зависимости отношений пиковых интенсивностей линий КР около 3400 и 2880 см^{-1} для раствора ЭГ от времени, прошедшего с момента нанесения раствора на поверхности.

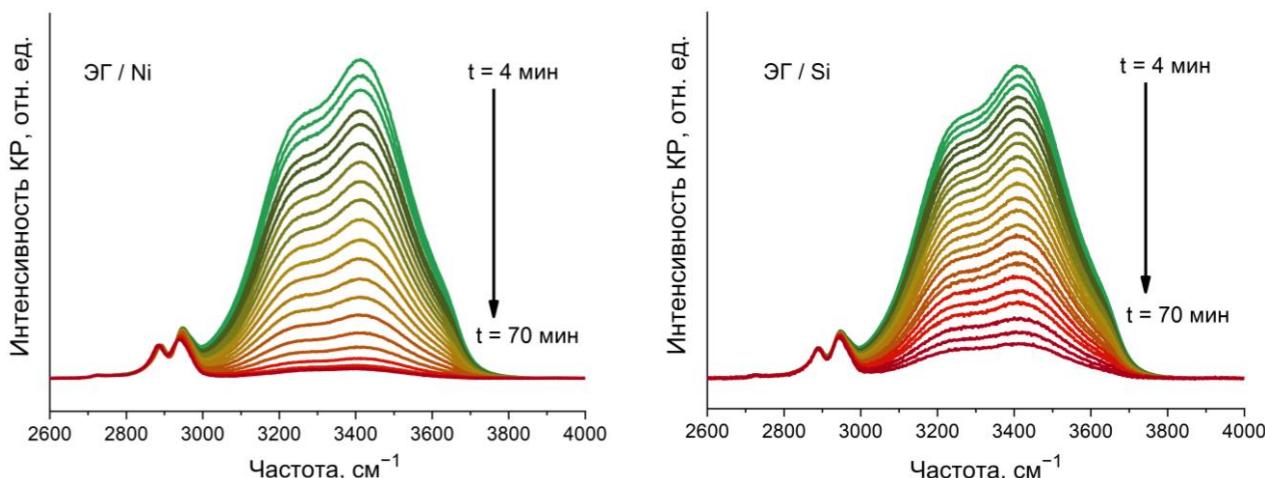


Рисунок 1. Спектры КР водного раствора ЭГ на подложках из Ni и Si в диапазоне 2600–4000 см⁻¹ для различных периодов времени, прошедших с момента нанесения раствора на поверхность

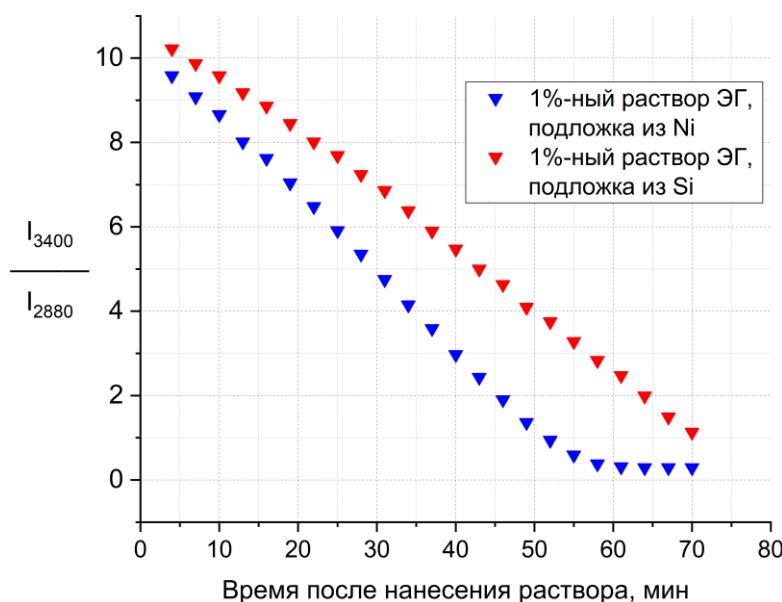


Рисунок 2. Зависимость отношений интенсивности полосы валентных колебаний OH связей и интенсивности полосы валентных колебаний CH₂ групп молекул ЭГ, от времени, прошедшего с момента нанесения раствора на поверхность

Показано, что содержание воды в водных растворах ЭГ на подложках уменьшается со временем, причём скорость уменьшения содержания воды зависит от материала подложки. Содержание воды в растворе ЭГ уменьшается быстрее на подложке из никеля по сравнению с подложкой из кремния.

Линии КР ЭГ в области 2600–4000 см⁻¹ надёжно детектируются до содержания ЭГ, равного 1 мольный %, и могут быть использованы для определения содержания ЭГ в растворе. Однако в случае низкоконцентрированных растворов ЭГ низкочастотное крыло полосы валентных колебаний OH связей оказывает сильное влияние на линию ЭГ около 2880 см⁻¹. Поэтому для низкоконцентрированных растворов метод определения состава раствора должен быть основан на использовании не пиковых интенсивностей линий, а на значениях интенсивностей линий, полученных при разложении спектров КР растворов на отдельные линии. Тем не менее, такой подход при определении содержания ЭГ в растворе работает до содержания ЭГ, равного 1 мольный %.

Заключение

В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света был исследован 1%-ный водный раствор этиленгликоля. Показано, что скорость высыхания раствора зависит от материала подложки. Также доказано, что анализ полосы КР валентных колебаний ОН связей и линии КР этиленгликоля около 2880 см^{-1} позволяет определять состав раствора до содержания этиленгликоля, равного 1 мольный %.

Список литературы:

1. Shang L., Zhao M., Hang Y., Li C., Yang D., Zhang M., Gao X. Unraveling the pharmaceutical excipient-drug interactions: The effects of polyethylene glycol copolymers on drug metabolism and transport systems // International Journal of Pharmaceutics. 2025. P. 125758. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2025.125758>
2. Shi M., Jiang Q., Lu D., Zheng X., Duan X., Xu X., Yin L. Quantitative analysis of polypropylene glycol polymers by liquid chromatography tandem mass spectrometry based on collision induced dissociation technique // Journal of Chromatography A. 2022. V. 1676. P. 463214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463214>
3. Kim S., Lee H. J., Jeong B. Hyaluronic acid-g-PPG and PEG-PPG-PEG hybrid thermogel for prolonged gel stability and sustained drug release // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 291. P. 119559. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119559>
4. Bento C., Katz M., Santos M. M., Afonso C. A. Striving for uniformity: a review on advances and challenges to achieve uniform polyethylene glycol // Organic Process Research & Development. 2024. V. 28. №4. P. 860-890. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00428>
5. Santhanakrishnan K. R., Koilpillai J., Narayanasamy D., Santhanakrishnan K. PEGylation in pharmaceutical development: current status and emerging trends in macromolecular and immunotherapeutic drugs // Cureus. 2024. V. 16. №8. <https://doi.org/10.7759/cureus.66669>
6. Sedush N. G., Kadina Y. A., Razuvavaeva E. V., Puchkov A. A., Shirokova E. M., Gomzyak V. I., Chvalun S. N. Nanoformulations of drugs based on biodegradable lactide copolymers with various molecular structures and architectures // Nanobiotechnology Reports. 2021. V. 16. №4. P. 421-438. <https://doi.org/10.1134/S2635167621040121>
7. Gomzyak V. I., Sedush N. G., Puchkov A. A., Polyakov D. K., Chvalun S. N. Linear and branched lactide polymers for targeted drug delivery systems // Polymer Science, Series B. 2021. V. 63. №3. P. 257-271. <https://doi.org/10.1134/S1560090421030064>
8. Novikov V. S., Liubimovskii S. O., Kuznetsov S. M., Mel'nik N. N., Sagitova E. A., Aiyyzhy K. O., Nikolaeva G. Y. Raman analysis of aqueous solutions of ethylene glycol and 1, 3-propylene glycol: Fundamental and applied aspects // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2025. V. 326. P. 125174. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125174>
9. Liubimovskii S. O., Novikov V. S., Ustyryuk L. Y., Ivchenko P. V., Prokhorov K. A., Kuzmin V. V., Nikolaeva G. Y. Raman structural study of ethylene glycol and 1, 3-propylene glycol aqueous solutions // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. V. 285. P. 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>

References:

1. Shang, L., Zhao, M., Hang, Y., Li, C., Yang, D., Zhang, M., ... & Gao, X. (2025). Unraveling the pharmaceutical excipient-drug interactions: The effects of polyethylene glycol copolymers on drug metabolism and transport systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 125758. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2025.125758>

2. Shi, M., Jiang, Q., Lu, D., Zheng, X., Duan, X., Xu, X., ... & Yin, L. (2022). Quantitative analysis of polypropylene glycol polymers by liquid chromatography tandem mass spectrometry based on collision induced dissociation technique. *Journal of Chromatography A*, 1676, 463214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463214>
3. Kim, S., Lee, H. J., & Jeong, B. (2022). Hyaluronic acid-g-PPG and PEG-PPG-PEG hybrid thermogel for prolonged gel stability and sustained drug release. *Carbohydrate Polymers*, 291, 119559. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119559>
4. Bento, C., Katz, M., Santos, M. M., & Afonso, C. A. (2024). Striving for uniformity: a review on advances and challenges to achieve uniform polyethylene glycol. *Organic Process Research & Development*, 28(4), 860-890. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00428>
5. Santhanakrishnan, K. R., Koilpillai, J., Narayanasamy, D., & Santhanakrishnan, K. (2024). PEGylation in pharmaceutical development: current status and emerging trends in macromolecular and immunotherapeutic drugs. *Cureus*, 16(8). <https://doi.org/10.7759/cureus.66669>
6. Sedush, N. G., Kadina, Y. A., Razuvavaeva, E. V., Puchkov, A. A., Shirokova, E. M., Gomzyak, V. I., ... & Chvalun, S. N. (2021). Nanoformulations of drugs based on biodegradable lactide copolymers with various molecular structures and architectures. *Nanobiotechnology Reports*, 16(4), 421-438. <https://doi.org/10.1134/S2635167621040121>
7. Gomzyak, V. I., Sedush, N. G., Puchkov, A. A., Polyakov, D. K., & Chvalun, S. N. (2021). Linear and branched lactide polymers for targeted drug delivery systems. *Polymer Science, Series B*, 63(3), 257-271. <https://doi.org/10.1134/S1560090421030064>
8. Novikov, V. S., Liubimovskii, S. O., Kuznetsov, S. M., Mel'nik, N. N., Sagitova, E. A., Aiyyzhy, K. O., ... & Nikolaeva, G. Y. (2025). Raman analysis of aqueous solutions of ethylene glycol and 1, 3-propylene glycol: Fundamental and applied aspects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 326, 125174. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125174>
9. Liubimovskii, S. O., Novikov, V. S., Ustyryuk, L. Y., Ivchenko, P. V., Prokhorov, K. A., Kuzmin, V. V., ... & Nikolaeva, G. Y. (2023). Raman structural study of ethylene glycol and 1, 3-propylene glycol aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 285, 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>

Поступила в редакцию
01.11.2025 г.

Принята к публикации
11.11.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Любимовский С. О., Козлова Л. Ю., Новиков В. С. Определение временной эволюции химического состава водного раствора этиленгликоля на подложках из различных материалов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №12. С. 50-55. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/06>

Cite as (APA):

Liubimovskii, S., Kozlova, L., & Novikov, V. (2025). Determination of Time-Dependent Evolution of Chemical Composition of Aqueous Solytion of Ethylene Glycol on the Substrates Made of Various Materials via Raman Spectroscopy. *Bulletin of Science and Practice*, 11(12), 50-55. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/06>