

Рисунок 3 – Аппроксимация зависимости $-\lg D = f(\text{pH})$ линейной функцией («Excel»)

Как видно из уравнения тренда, при $\text{pH} = 0$ $\lg K_D - \text{p}K_a = -3.03$. Принимая во внимание, что $\text{p}K_a = 9.8$ [6] можно определить $\lg K_D = 9.8 - 3.03 = 6.77$; $K_D = 5.9 \cdot 10^6$.

Таким образом, методом спектрофотометрии определена константа распределения 4-ОАП между хлороформом и водой, равная $5.9 \cdot 10^6$.

Список использованных источников

1. Борщ Н.А. Экстракционные свойства 2-октиламинопиридина - нового представителя класса основных экстрагентов для платиновых металлов [Текст] / Н. А. Борщ, И. П. Алимарин, В. В. Багреев. - М.: Наука, 1985. - С. 111-120.
2. Борщ Н. А. 2-Октиламинопиридин – новый экстракционный реагент / Н. А. Борщ, О. М. Петрухин // Журнал аналитической химии. - 1978. - №9. - С. 1805-1812.
3. Noronha L. E. Recovery of molybdenum (VI) from hydrochloric acid medium by solvent extraction with 2-octylaminopyridine / L. E. Noronha, G. S. Kamble, S. S. Kolekar, M. A. Ansure // Journal of Chemical Science and Technology. - 2013. - №1. - P. 15-24.
4. Rajehdre V. Extraction and separation of mercury (II) from succinate media with high molecular weight amine as an extarctant / V. Rajehdre, S. Kolekar, M. A. Ansure // Journal of Saudi Chemical Society. - 2015. - №1. - P. 46-53.
5. Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. 4-Октиламинопиридин – экстракционный реагент на иридий // Доклады АН СССР. - 1984. - Т. 275. - № 2. - С. 385-387.
6. Ефремова А.Н., Борщ Н.А. Спектрофотометрическое определение константы ионизации монопротонированной формы 4-октиламинопиридина [Текст]. Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы международной научной конференции / редкол.: Л.М. Миронович (отв. ред.) [и др.]; Юго-Зап. Гос. ун-т, ЗАО «Университетская книга», Курск, - 2016. - С. 120-122.
7. Ф. Альберт / Константы ионизации кислот и оснований [Текст]. Ф. Альберт, Е. Сергент. М.: Наука, 1964. 177 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Чан Тхи Тхун

г. Белгород, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
04.04.01 «Химия. Коллоидная химия»

Тарасенко Евгения Андреевна

г. Белгород, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
04.06.01 «Химические науки. Коллоидная химия»

Аннотация: Золь-гель методом получены металлосиликатные гели, которые при прокаливании переходят в порошки высокой степени чистоты. Показано, что присутствие ионов металлов влияет на характеристики золь-гель синтеза. Оценка данного влияния в рамках проведенного исследования произведена с использованием методов вискозиметрии и светорассеяния. Определен фазовый и химический состав полученных продуктов.

Введение. Золь-гель технологии известны достаточно давно и используются для синтеза неорганических материалов, стекол, керамики, гибридных органо-неорганических материалов в виде пленок или порошков. Наиболее распространённое направление развития золь-гель технологии - это разработка материалов на основе диоксида кремния. Например, металлоксидные наноконпозиты, которые являются перспективными материалами для формирования каталитических систем, используются в химической технологии, в устройствах контроля окружающей среды и водородной энергетики [1, с. 1-7].

В последние годы интерес к силикатам снова возрос, поскольку на их основе изготавливают фотонные материалы, наноконпозиты, материалы с особыми оптическими и электрическими свойствами [2, с. 1; 3, с. 1835].

Золь-гель процесс включает в себя образование золя с последующим переходом его в гель. В принципе, золь-гель процесс означает синтез неорганической сети с помощью химической реакции. Золь-гель метод имеет ряд преимуществ, таких как получение гомогенных материалы высокой чистоты, низкие температуры обработки, возможность контролировать микроструктуру и однородность на молекулярном уровне, получение материалов с заданными структурой, свойствами, и, что наиболее важно, это простой способ внедрения неорганических, органических молекул, биомолекул в золь-гель-матрицу [4, с. 693].

В 1968 году Штобер с соавторами [5, с. 1072] предложили метод получения сферических частиц SiO_2 , основанный на гидролизе алкоксидов кремния в водных растворах спиртов в присутствии ионов аммония. В дальнейшем был опубликован ряд работ, касающихся кинетики и механизма золь-гель процесса. На золь-гель процесс влияют различные экспериментальные параметры, такие как температура, pH, химическая природа алкоксидов и растворителя, соотношение реагентов, присутствие катализатора. [6, с. 62-65]

Целью настоящей работы является получение металлосиликатов золь-гель методом.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментальных исследований в качестве исходных соединений использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$ марки «о.с.ч», этиловый спирт C_2H_5OH , нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ производства Acros Organics, нитрат церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ производства Alfa aesar и нитрат серебра $AgNO_3$ марки «х.ч». В качестве катализатора гидролиза использовали концентрированную азотную кислоту марки «х.ч.».

Основные стадии синтеза включали: (I) подготовку и смешение растворов; (II) образование золя с переходом в гель; (III) старение геля; (IV) сушку – удаление жидкости из пространственной структуры геля, (V) термическую обработку сухих гелей.

Образцы для изучения влияния ионов металлов (Me) на характеристики золь-гель процесса получали, смешивая ТЭОС, C_2H_5OH , водный раствор соли металлов или дистиллированную воду в случае получения чистого силикагеля, и концентрированную азотную кислоту при заданных мольных отношениях веществ ТЭОС: C_2H_5OH : H_2O : HNO_3 равных 1:4:16:0,3 и Me: Si равных от 1 до 3:92.

Реакционные смеси термостатировали при $40^\circ C$ в полистирольной кювете и через определенные промежутки времени измеряли гидродинамический диаметр частиц в системе методом динамического светорассеяния при помощи анализатора ZetaSizer Nano ZS. Вязкость растворов измеряли с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 в стеклянной чашке.

Для определения энергии активации гелеобразования проводили опыты получения железосиликатов с мольным соотношением Fe:Si равным 2:92 при 30 и 40 градусах Цельсия и измеряли их вязкость в течение длительного времени.

С целью изучения характеристик порошков металлосиликатов готовили образцы с содержанием от 1 до 3 массовых процентов металлов. Образовавшиеся гели подвергали прокаливанию в муфеле при 600 градусов в течение 2 часов.

Для установления фазового состава проводили рентгенофазовый анализ. Дифракционные данные были получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER в геометрии θ - θ . Режим генератора 30 кВ, 10 мА, рентгеновская трубка с медным анодом (λ Cu K_{α} = 1,5406 Å) без монохроматора с никелевым фильтром. Детектор линейный полупроводниковый SSD160. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программного пакета diffrac.EVA от BRUKER. Идентификацию фаз проводили по базе ICDD PDF2.

Полученные порошки были диспергированы в воде, оставлены на 90 минут, после чего определяли их дзета-потенциал (ζ) методом электрофореза на анализаторе ZetaSizer Nano ZS.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые распределения размеров частиц по объему в системе в ходе приготовления чистого силикагеля. Анализ полученных графиков показывает, что вследствие химической реакции конденсации наиболее вероятный размер частиц в системе увеличивается.

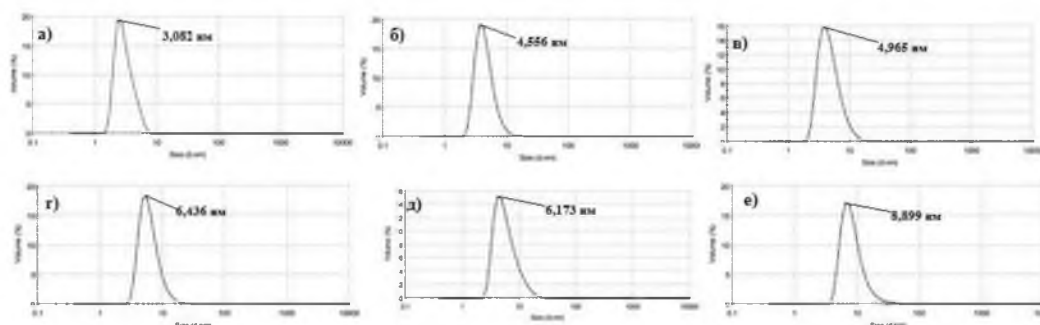


Рис. 1. Распределение размеров частиц в реакционной смеси при получении силикагеля (по объему в координатах размер, нм – объем, %).

а) 15 мин.; б) 2ч 23 мин.; в) 4ч 31 мин.; г) 6ч 39 мин.; д) 8ч 15 мин.; е) 24ч.

Если обратить внимание на данные, отражающие интенсивность светорассеяния в системе (рис. 2), то можно заметить, что система полидисперсна. В ходе золь-гель синтеза концентрация маленьких частиц увеличивается (заштрихованный пик).

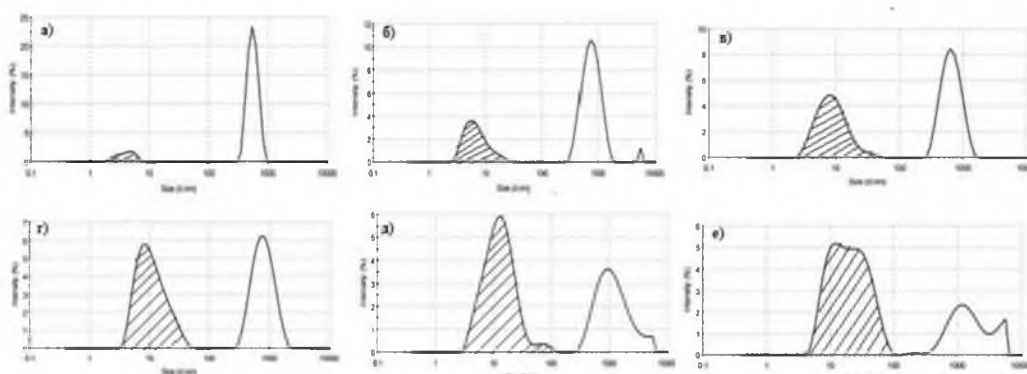
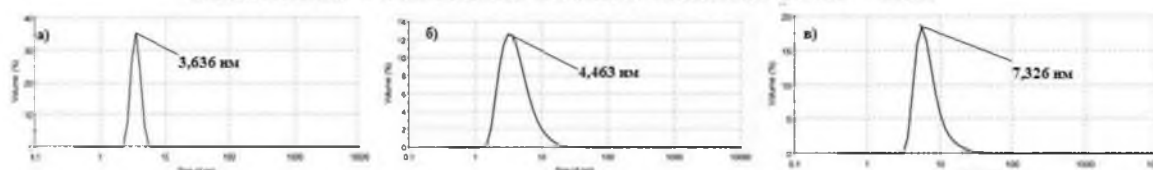


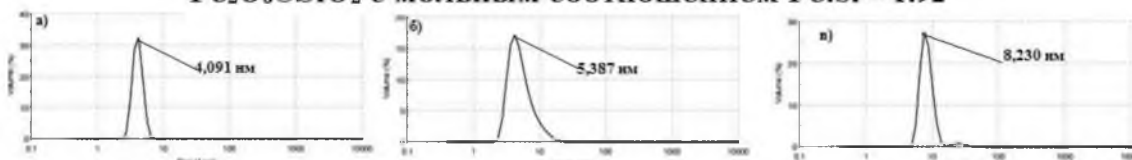
Рис. 2. Изменение содержания мелких частиц в процессе получения силикагеля согласно данным по интенсивности светорассеяния. Заштрихована часть кривой, достоверно относящаяся к частицам силикагеля. Время с начала синтеза: а) 15 мин.; б) 2ч 23 мин.; в) 4ч 31 мин.; г) 6ч 39 мин.; д) 8ч 15 мин.; е) 24ч.

Аналогично анализировали серии графиков распределения размеров частиц по объему в системе для приготовления металлосиликатов, содержащих ионы железа, церия или серебра с расчётным мольным соотношением между металлом и кремнием 1 к 92 (рис.3). Результат показывает, что присутствие ионов металлов влияет на характеристики золь-гель процесса. Гидролиз и конденсация протекают медленнее по сравнению с экспериментом получения чистого силикагеля. Самый медленный процесс наблюдается в случае присутствия серебра, интенсивный гидролиз прекурсоров не наблюдается по меньшей мере 8 часов с начала опыта. Наиболее вероятный размер в присутствии ионов железа или церия тоже постепенно растет в ходе химической реакции конденсации.

CeO₂@SiO₂ с мольным соотношением Ce:Si = 1:92



Fe₂O₃@SiO₂ с мольным соотношением Fe:Si = 1:92



Ag₂O@SiO₂ с мольным соотношением Ag:Si = 1:92

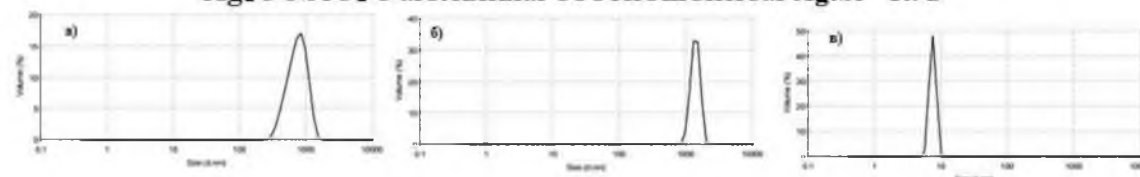


Рис. 3. Распределение размеров частиц в реакционной смеси при получении разных металлосиликатов (по объему координатах размер, нм – объем,%).
а) 15 мин. б) 6 ч. в) 24 ч.

Явление, аналогичное случаю получения силикагеля, - повышение концентрации мелких частиц в ходе золь-гель процесса – наблюдали и в случае получения металлосиликатов (заштрихованный пик на рис. 4).

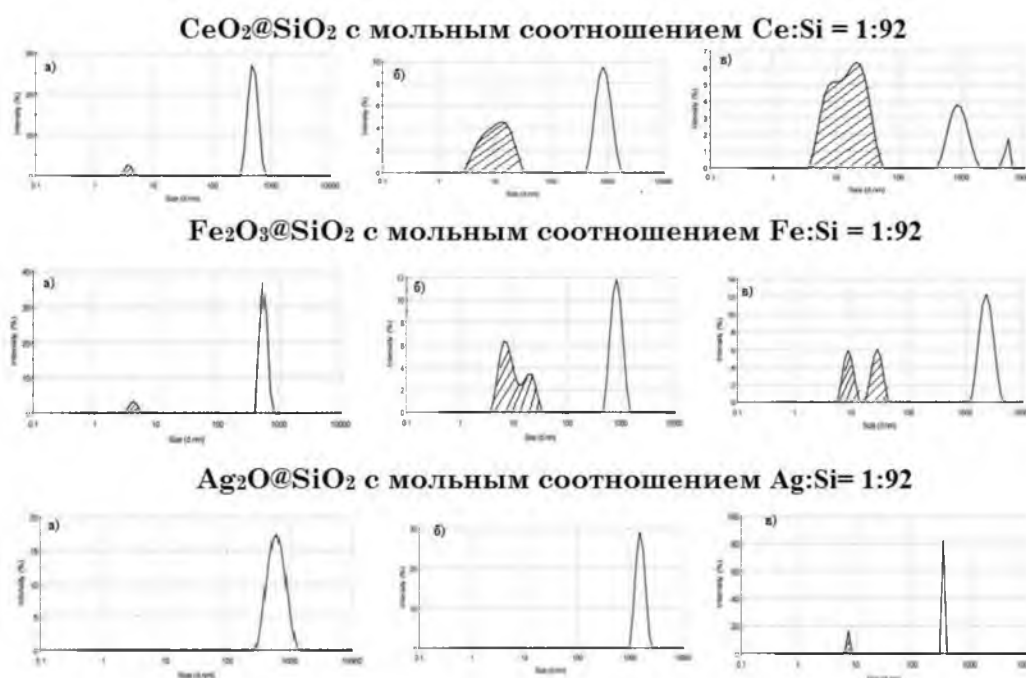


Рис. 4. Изменение содержания мелких частиц в процессе получения металлосиликатов согласно данным по интенсивности светорассеяния. Заштрихована часть кривой, достоверно относящаяся к частицам силиката. Время с начала синтеза: а) 15 мин. б) 6 ч. в) 24 ч.

Параллельно с измерением гидродинамического диаметра частиц в системе была изучена динамика изменения вязкости со временем, и в результате влияние ионов металлов на время гелеобразования более строго доказано. Полученные графики (рис.5) показывают, что на первоначальном этапе вязкость реакционной смеси растет очень медленно, а в какой-то момент времени увеличивается скачкообразно. Время, при котором наблюдали интенсивное повышение вязкости, называется временем гелеобразования, оно характеризует переход золя в гель. Введение ионов металлов в раствор расширяет область существования золя, что указывает на участие ионов металлов в процессах гидролиза и поликонденсации ТЭОС.

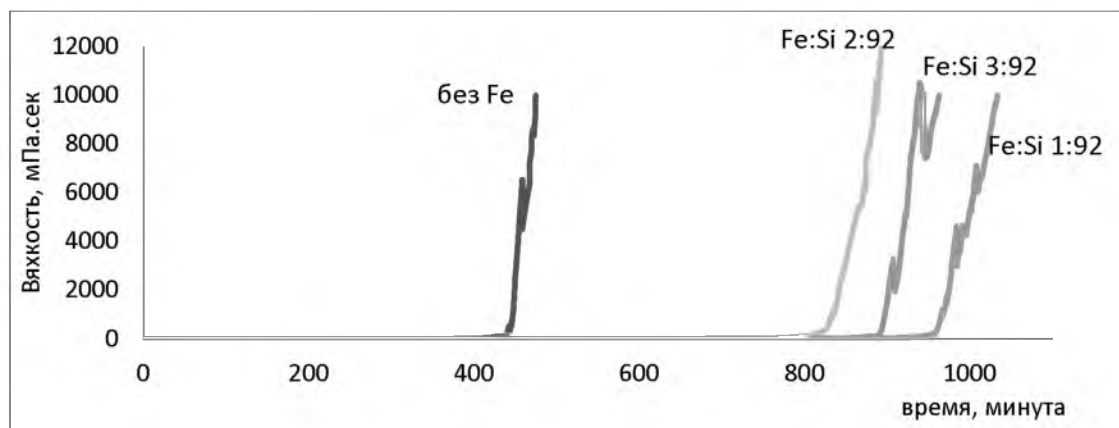


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов от времени в процессе получения железосиликатов различных составов золь-гель методом при 40°C

Время гелеобразования зависит от много факторов, таких как температура реакции, мольное отношение ТЭОС: Н₂О, а также природа и концентрация ионов металлов. Температура заметно влияет на кинетику протекающих реакций золь-гель процесса. Система быстрее достигает состояния геля при увеличении температуры.

Образование геля является химическим процессом, температурная зависимость скорости гелеобразования может быть выражена уравнением Аррениуса: [7, с. 3-5]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции,

A – коэффициент пропорциональности,

E_a – энергия активации для общего процесса гелеобразования,

R – газовая постоянная,

T - температура реакции, K.

Эксперименты получения железосиликатов с мольным соотношением Fe:Si 2: 92 проводили при 30 и 40 градусах Цельсия. За среднюю скорость реакция гелеобразования принимали обратное значение времени, при котором вязкость раствора увеличивается от 10 мПа.сек до 6000 мПа.сек. Энергия активация гелеобразования железосиликатов была оценена по уравнению Аррениуса и составила 34 кДж/моль

Участие ионов в процессе гелеобразования можно объяснить таким образом: ионы металлов становятся частью полимерной сетки геля, участвуя в реакции конденсации. Поскольку ионы металлов имеют значительно больший атомный радиус и массу по сравнению с кремнием, то встраивание их мономерных звеньев в полимерную структуру диоксида кремния удлиняет время формирования трёхмерной структуры. Из литературных источников известно, что атомы кремния связаны силоксановыми связями. Со структурной точки зрения можно было бы предположить, что ионы металлов замещают ионы кремния.

При хранении наблюдали за внешним видом полученных ксерогелей; заметили, что все образцы ксерогелей имеют высокую однородность, в присутствии ионов металлов они могут быть слабо окрашенными. Наблюдалась усадка образцов при комнатной температуре. Гель легко растрескивается.

Рентгеновские порошковые дифрактограммы всех полученных образцов имеют широкий максимум в области 10-30 градусов (2θ). Это подтверждает наличие аморфной фазы диоксида кремния. За исключением образца, содержащего серебро, все остальные образцы однофазные. Можно предположить, что атомы железа и церия включены в структуру. Результаты химического анализа подтверждают высокую степень чистоты полученных образцов. Содержание металлов хорошо соответствует расчетному (кроме образца, содержащего серебро). Все металлы находятся в наибольшей степени окисления в независимости от используемых солей (таблица 1.).

Дзета-потенциал является мерой электростатического взаимодействия (отталкивания или притяжения) между частицами. Все образцы диспергированных в воде порошков имеют отрицательное значение дзета-потенциала от -15 до -33 мВ.

Таблица 1.

Химический состав полученных образцов.

Образец, (содержание металлов, масс.%)	Соединение	Масс.%	Элемент	Масс.%
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ (1%)	SiO ₂	97,9	Si	45,77
	Fe ₂ O ₃	1,22	Fe	0,853
	Другие	0,88	O	52,83
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ (2%)	SiO ₂	96,61	Другие	0,542
	Fe ₂ O ₃	2,76	Si	45,17
	Другие	0,63	Fe	1,93
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ (3%)	SiO ₂	95,26	O	52,48
	Fe ₂ O ₃	4,36	Другие	0,411
	Другие	0,38	Si	44,53
CeO ₂ @SiO ₂ (1%)	SiO ₂	98,16	Fe	3,05
	CeO ₂	1,58	O	52,16
	Другие	0,26	Другие	0,257
Ag ₂ O @SiO ₂ (1%)	SiO ₂	94,95	Si	45,89
	Ag ₂ O	4,7	Ce	1,29
	Другие	0,35	O	52,65

Заключение: Таким образом, предлагаемый подход позволяет получать силикатные гели, содержащие железо, церий, серебро, с использованием золь-гель метода, а также получать из них порошки путем термической обработки. Результаты исследований показали, что присутствие ионов металлов влияет на процесс гелеобразования, поскольку они способны участвовать в реакциях конденсации и полимеризации и могут быть включены в структуру полимерной сети. За исключением образца, содержащего серебро, все остальные образцы однофазные. Вероятно, ионы железа и церия включены в структуру. Полученные образцы имеют высокую степень чистоты.

Список использованных источников

1. Zhang Q., Chen Ch., Wang M., Cai J., Xu J., Xia C., Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation // Nanoscale Res. Lett. 2011. № 6. P. 586-593. Available at: doi:10.1186/1556-276X-6-586.

2. Ismail A. R., Vejayakumaran P. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review // Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. 2012. V. 2012, Article ID 132424, 15 p. Available at: doi:10.1155/2012/132424.

3. Fardad M. A. Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films // Journal of materials science. 2000. V. 35. P. 1835-1841.

4. Raileanu M., Crisan M., Petrache C., Crisan D., Zaharescu M. Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites obtained by different sol-gel routes // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. September 2003. V. 5, №. 3.P. 693-698.

5. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 1072-1076.

6. Milea C.A., Bogatu C., Duta A. The influence of parameters in silica sol-gel process // Bulletin of the Transilvania University of Brasov Series I: Engineering Sciences. 2011. V. 4 (53) №. 1.

7. Narottam P. Bansal. Influence of Several Metal Ions on the Gelation Activation Energy of Silicon Tetraethoxide // Presented at the 90th Annual Meeting of the American Ceramic Society Cincinnati, Ohio, May 1-5.1998.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПИТКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Шайдорова Галина Михайловна

г. Белгород, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
04.03.01 «Химия»

С древнейших времён люди использовали природные стимуляторы такие как, кофе, чай, мате, орехи кола, отвары лимонника и женьшеня. С увеличением спроса на стимулирующие работоспособность организма напитки, появилась идея выпуска энергетиков в промышленных масштабах [8, с. 6 – 16].

В последние годы энергетические напитки набирают огромную популярность среди молодёжи. Яркие баночки, с вызывающими интерес этикетками, кричащими о бодрости не могут не привлечь внимания молодых людей. При этом часто никто не задумывается о том, что это не просто тонизирующий и утоляющий жажду напиток, обладающий оригинальным вкусом и запахом. Сегодня энергетические напитки используют скорее как тонизирующие, к работе и работоспособности это уже не имеет никакого отношения. Их употребление уже должно регламентироваться нормами суточного потребления. Что же такое энергетические напитки? Энергетики – безалкогольные напитки, стимулирующие центральную нервную систему (ЦНС), обладающие антиседативным эффектом. Современные медицинские исследования доказывают, что эти напитки оказывают отрицательное влияние на организм человека. Употребление больше двух банок энергетика в день, приводит к значительному повышению артериального давления, уровня сахара в крови, что может спровоцировать развитие серьёзных заболеваний – сахарного диабета и гипертонии [2].

Обычно в состав энергетиков входят: кофеин, теобромин, теофиллин, витамины, глюкоза, сахароза, экстракты женьшеня и гуараны, большое количество угольной кислоты.

В настоящей работе определяли содержание кофеина в различных энергетических напитках и устанавливали соответствие его количества нормам ГОСТ РФ.

Кофеин – алкалоид пуринового ряда. Содержится в листьях чая (2 %), зёрнах кофе (1-2%), орехах кола. Влияние на организм: стимулирует ЦНС, усиливает сердечную деятельность, ускоряет пульс, вызывает расширение кровеносных сосудов, усиливает мочеотделение, снижает агрегацию тромбоцитов. При длительном применении может вызывать слабую зависимость – теизм. В больших дозах вызывает истощение, а в дозах 150 – 200мг на килограмм массы тела (80 – 100 чашек кофе за ограниченный промежуток времени) – смерть. Безопасная дневная доза для организма 300 - 400 мг [1].

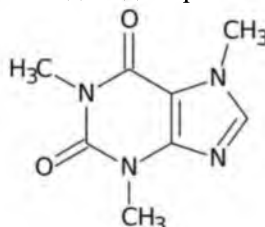


Рис. 1. Структурная формула кофеина.

Цель работы: методом капиллярного электрофореза определить содержание кофеина в энергетических напитках и установить соответствие его нормам ГОСТ РФ, а также сравнить его со значениями указанными на этикетке товарных образцов.

Для исследования были выбраны следующие образцы энергетических напитков, приобретённые в торговой сети г. Белгорода:

1. Напиток безалкогольный тонизирующий (энергетический) газированный витаминизированный ароматизированный «Flash up energy с кофеином и таурином». Изготовитель: ООО «Балтика – Тула», г. Тула