

НАНОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕЛАНЖ-КСЕРОГЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Л.М. Козлова, Р.К. Чернова

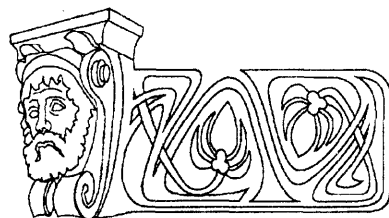
Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@info.sgu.ru

Рассмотрена меланж-гель технология получения ксерогелей кремниевой кислоты (КГ), модифицированных органическими реагентами (ОР). Технология основана на выделении мицеллярной фазы неионных ПАВ с ОР и нанесении её на поверхность КГ. Выявлены основные закономерности получения матрицы-основы и мицеллярной экстракции органических реагентов. Созданы новые тест-системы с улучшенными аналитическими характеристиками для анализа природных и промышленных объектов.

Nanotechnologies of Obtaining Silicon-containing Mélange Xerogels for the Design of New Test Systems

L.M. Kozlova, R.K. Chernova

A *mélange* gel technology of obtaining xerogels of silicic acid modified with organic reactants has been designed. The technology is based on the extraction of micellar phase of non-ionic surfactants with organic reactants and its deposition on the surface of xerogels. The main principles of obtaining a master matrix and micellar extraction of organic reactants were discovered. The new test systems featuring improved analytical characteristics were developed. The test systems were applied to the analysis of natural and industrial objects.



В последние годы для проведения экспресс-анализов широко применяют тест-системы на основе ксерогелей кремниевой кислоты, модифицированных органическими реагентами [1]. Описано несколько способов их получения: иммобилизацией органических реагентов на ксерогеле, основанной на введении реагентов на одной из стадий золь-гель процесса [2], или импрегнированием (сорбцией) органических реагентов из органических (водно-органических) сред на ксерогелях [3]. Недостатком первого способа являются высокая стоимость исходных продуктов (тетраэтоксисилана) и жесткие требования к чистоте препаратов; второй способ применим в основном для водонерастворимых органических соединений.



Нами разработана и апробирована новая меланж-гель технология получения аналитически значимых ксерогелей, модифицированных органическими реагентами [4]. Она основана на выделении и нанесении мицеллярной фазы неионных ПАВ, содержащей ОР, на поверхность ксерогеля, полученного из дешёвых и доступных природных и промышленных материалов. Такой способ получения модифицированных ксерогелей отличается *универсальностью*: применим для большинства ОР независимо от их растворимости в воде, строения и степени гидрофобности; *экспрессностью*, *простотой* и *экономичностью*. Способ не требует дорогостоящего оборудования и не содержит длительных операций предварительной очистки или синтеза.

Технология получения меланж-ксерогелей трёхстадийна (рис.1):

1 стадия – получение матрицы-основы: ксерогеля кремниевой кислоты;

2 стадия – мицеллярная экстракция ОР в фазу нПАВ;

3 стадия – нанесение мицеллярной фазы на поверхность ксерогеля.

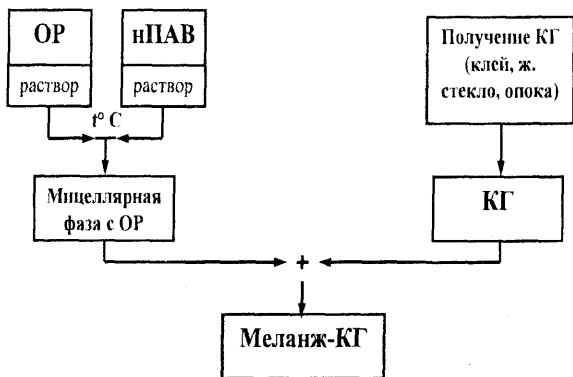


Рис.1. Схема меланж-гель процесса

Для получения матрицы-основы применялись силикатный клей, жидкое стекло и опока (табл.1).

Таблица 1

Химический состав силикатного клея, жидкого стекла и опоки

Компонент	Содержание, %			Компонент (опока)	Содержание, n·103%
	Силикатный клей	Жидкое стекло	Опока		
SiO ₂	29,7±0,1	29,7±0,1	87,7±1,1	Mn	10–30
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0,30±0,01	0,30±0,1	2,10±0,10	Cr	4–10
CaO	0,00	0,12±0,01	0,64±0,10	Ni	1–2
MgO	–	–	0,53±0,09	V	1–10
Na ₂ O+K ₂ O	11,4±0,3 (Na ₂ O)	2,6 (Na ₂ O)	1,26±0,09	Cu	1–2
SO ₃	0,12±0,01	11,4±0,3	0,84±0,07	Co	1–2

Представленные в табл.1 данные свидетельствуют о наличии в составе исходных веществ ионов металлов (Fe (III), Al (III), Co (II), Ni (II) и др.), оказывающих мешающее действие при создании тест-систем. В связи с этим одной из стадий синтеза (рис.2) является обработка геля раствором комплексона III с последующей отмыжкой его избытка и удаления образовавшихся комплексонатов сопутствующих металлов [4].

Технологию получения КГ варьируют согласно схемам, представленным на рис.2. При этом образуются белые порошкообразные ксерогели, основные характеристики которых представлены в табл.2.

Из табл.2 следует, что полученные результаты достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными для других кремнийсодержащих сорбентов. Данные табл.2 также свидетельствуют о том, что КГ, полученный по схеме № 1 (рис.2), отли-

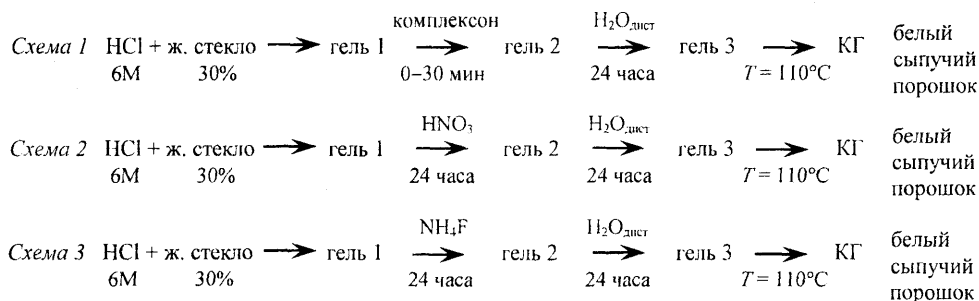
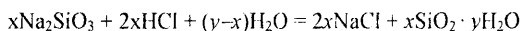


Рис.2. Схемы получения ксерогелей из жидкого стекла



Таблица 2

Физико-химические характеристики синтезированных ксерогелей

Адсорбент	Истинная удельная масса (<i>d</i>), г/см ³	Кажущаяся удельная масса (<i>δ</i>), г/см ³	Насыпная масса (<i>Δ</i>), г/см ³	Пористость (<i>P_A</i>), %	Суммарный объём пор (<i>V_{сумм}</i>), см ³
Ксерогель (схема 1)	1,91±0,21	0,77±0,08	0,45±0,03	60±3	0,78±0,02
Ксерогель (схема 2)	1,82±0,05	0,64±0,04	0,47±0,01	65±2	1,01±0,03
Ксерогель (схема 3)	1,75±0,09	0,56±0,04	0,49±0,01	68±4	1,23±0,02
Литературные данные (силикагели и КГ из ТЭОС)	2,21–2,25	0,59–1,60	0,28–0,51	43–80	0,07–1,88

чается от КГ, полученных по схемам № 2 и № 3, более высокими значениями истинной и кажущейся удельных масс, более низкими значениями насыпной массы, суммарного объёма пор и пористости. Следовательно, КГ, полученный по схеме № 1, является более плотным материалом с наименьшей пористостью. Как показали дальнейшие исследования, именно на такой матрице-основе происходит наиболее полное закрепление органического реагента.

Одной из основных стадий меланж-гель процесса является мицеллярная экстракция органических реагентов в фазу неионных ПАВ (нПАВ). В качестве нПАВ нами были апробированы препараты различных типов: оксиэтилированные производные: спиртов (синтанола ДТ-7, ДС-10; ОС-20), фенолов (ОП-7, ОП-10), проксанолы, проксамины и другие (табл.3). Выбор препаратов нПАВ обусловлен их хорошей растворимостью в воде, способностью к более быстрому по сравнению с другими представителями формированию фаз при нагревании, компактностью, высокой вязкостью мицеллярных фаз и доступностью препаратов.

В связи с практическим отсутствием информации об извлечении различных классов органических реагентов в мицеллярную фазу нПАВ нами было проведено исследование возможности мицеллярной экстракции более 100 ОР различных классов (табл.4).

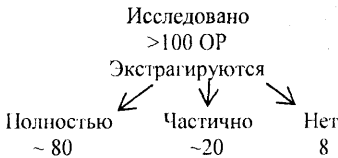
Таблица 3

Условия образования мицеллярной фазы неионных ПАВ

нПАВ	Формула	ККМ	<i>T_{пом}</i> , °С	<i>V_{м.ф.}</i> [*] , мл
<i>Оксиэтилированные производные спиртов</i> $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$				
Синтанол ДС-10	$n = 10-18, m = 8-10$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	66–70	2,0
ОС-2	$n = 18, m = 20$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	85–88	1,2
<i>Оксиэтилированные производные алкилфенолов</i> $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$				
ОП-7	$n = 8-10, m = 6-7$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	86–88	1,0
ОП-10	$n = 8-10, m = 10-12$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	93–95	1,2
<i>Блоксополимеры оксидов этилена и пропилена</i>				
<i>Проксанолы</i> $CH_2-O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$ $CH_2-O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$				
Проксанол-305	$n = 48, m = 24$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	80–83	2,2
Проксанол-186	$n = 61, m = 31$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	72–77	0,7
<i>Проксамины</i> $-CH_2-N \begin{matrix} \nearrow O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH \\ \searrow O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH \end{matrix}$				
Проксамин-385	$n = 86, m = 66$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	100	0,9

Таблица 4

Мицеллярная экстракция органических реагентов в фазу ОП-10



ОР	Всего	Полностью	Частично	Нет
Сульфоталеиновые красители	8	5	3	–
Триоксифлуороны	9	7	2	–
Аминопикариновые кислоты	6	3	3	–
Моноазосоединения	22	14	4	3
Бисазосоединения	5	–	2	3
Ализарины	6	4	2	–
ФКК	6	3	3	–
Прочие реагенты	46	40	4	2

Установлена универсальная способность большинства ОР экстрагироваться в мицеллярную фазу нПАВ: из более 100 исследованных ОР полностью экстрагируются ~75–80%, частично ~15–18% и лишь ограничен-



ное число (~3–5%) не экстрагируются совсем (некоторые моно- и бисазосоединения, например фосфоназо, карбоксиарсеназо и др.).

Изучены основные факторы, влияющие на мицеллярную экстракцию ОР. Установлено, что эффективность экстракции ОР в фазу нПАВ определяется:

– введением в систему сильных электролитов (благодаря их хорошей деградирующей способности они понижают растворимость и, следовательно, температуру помутнения нПАВ, способствуют более быстрому формированию мицеллярной фазы и более полному выделению ОР: степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) при введении электролитов увеличивается практически на порядок (табл.5);

Таблица 5

Коэффициенты распределения D и степень извлечения R метилового оранжевого и хромазурол S в системе вода–электролит–ОП-7 ($n = 1-3$)

Электр-ролит, 0,25 М	D		R , %	
	Метил-овый	Хрома-зурол S	Метил-овый	Хрома-зурол S
–	19,3 ± 1,0	17,0 ± 1,1	86,1 ± 3,0	41,5 ± 1,2
NaNO ₃	38,2 ± 1,5	36,1 ± 1,1	95,3 ± 1,0	65,3 ± 1,0
NaBr	41,1 ± 1,2	38,8 ± 1,6	95,5 ± 3,5	67,0 ± 2,8
NaCl	62,5 ± 2,4	43,6 ± 2,0	95,8 ± 4,2	69,6 ± 1,5
Na ₂ SO ₄	110,2 ± 5,2	60,2 ± 3,1	98,8 ± 0,9	79,1 ± 1,0

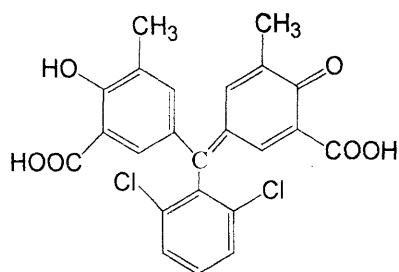
– зарядом частицы ОР, экстрагируемой в мицеллярную фазу нПАВ (чем меньше заряд частицы, тем выше количественные характеристики мицеллярной экстракции) (табл.6). Из данных табл.6 следует, что с возрастанием заряда частицы ХАС коэффициент распределения уменьшается более чем на порядок. Следовательно, открывается возможность выбора оптимальных условий экстракции в мицеллярную фазу нПАВ отдельных наиболее реакционноспособных форм ОР;

Таблица 6

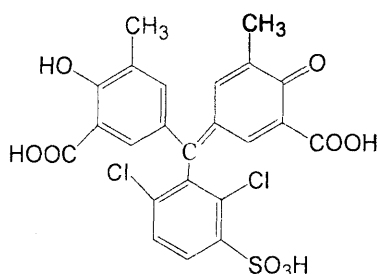
Количественные характеристики мицеллярной экстракции различных форм хромазурол S

Характеристики экстракции	Формы реагента			
	H ₃ R [–]	H ₂ R ^{2–}	HR ^{3–}	R ^{4–}
Коэффициент распределения (D)	83,5	29,5	13,9	7,1
Степень извлечения (R), %	83,1	63,4	45,0	24,8

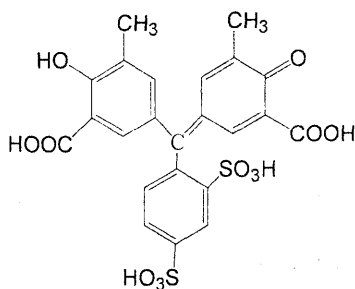
– гидрофобными свойствами ОР, определяющимися, например, в случае реагентов фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (ФКК), сольватацией заместителей. Так, в ряду ФКК



Хромоксан чисто голубой Б (ХЧБ)



Хромазурол S (ХАЗ)



Сульфохром (СХ)

гидрофобность реагентов убывает с введением в третье бензольное кольцо молекулы гидрофильного заместителя – сульфогруппы. При этом коэффициент распределения мицеллярной экстракции для реагентов данного ряда резко уменьшается:

$$D_{\text{ХЧБ}} = 132 > D_{\text{ХАЗ}} = 84 > D_{\text{СХ}} = 36.$$

Следовательно, чем выше гидрофобность ОР, тем лучше он экстрагируется в фазу нПАВ.

Установленные закономерности мицеллярной экстракции ОР хорошо сочетаются с законами классического варианта экстракции.



Заключительной стадией получения меланж-ксерогелей является механическое нанесение выделенной мицелярной фазы нПАВ, обогащённой ОР, на поверхность предварительно полученного КГ. Блок-схема разработки оптимальных условий получения меланж-ксерогелей, согласно предлагаемому способу, представлена на рис. 3. Из схемы следует, что эффективность зависит от $C_{нПАВ}$; $C_{ОР}$; $C_{соли}$; pH; $m_{кг}$; $m_{кг}:m_{м.ф.}$; $T_{высуш.}$ и других факторов. В результате проведённых исследований были найдены оптимальные условия получения меланж-ксерогелей.

В оптимальных условиях были получены меланж-ксерогели, модифицированные

различными органическими реагентами, независимо от их растворимости в воде, класса соединений и структуры. На их основе получены новые тест-системы в виде индикаторных порошков и индикаторных трубок, применённые для тест-определения ионов металлов (табл.7).

Сравнение полученных тест-систем с известными (табл.8) свидетельствует о преимуществе систем на основе меланж-ксерогелей: наблюдается расширение диапазона определяемых соединений (Al (III), Fe (III), Cu (II), Co (II) с хромазуролом S) или понижение НГОС (Be (II) с ХЧБ, Cu (II) с ХАС и другие).

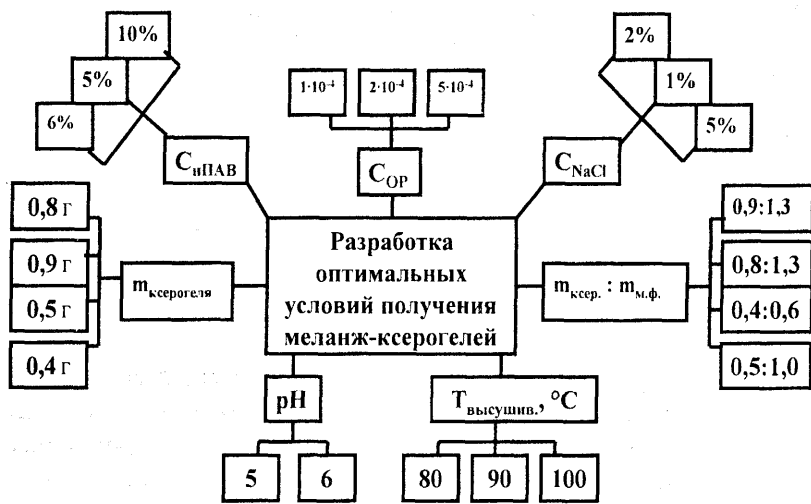


Рис. 3. Блок-схема выбора оптимальных условий получения меланж-ксерогелей

Таблица 7

Новые тест-системы на основе меланж-ксерогелей с мицелярно-иммобилизованными ОР

Ион металла	Иммобилизованный реагент	Условия определения	НГОС, мг/л	ДОС, мг/л
Be (II)	Хромазурол S	Индикаторные трубки, порошки; pH 5, ОП-10	0,05	0,05–90
	Хромоксан чисто голубой Б	Индикаторные порошки; pH 5	0,009	0,009–90
	Сульфохром	Индикаторные порошки; pH 5–6	0,09	0,09–90
Al (III)	Хромазурол S	Индикаторные порошки, трубки; pH 5, ОП-10	0,3	0,3–300
	Хромоксан чисто голубой Б	Индикаторные порошки; pH 5	0,003	0,003–30
	Сульфохром	Индикаторные порошки; pH 5	0,027	0,027–27
Fe(III)	Хромазурол S	Индикаторные порошки; pH 3	0,6	0,6–300
Co(II)	Хромазурол S	Индикаторные порошки; pH 6	6,0	6,0–300
Cu(II)	Хромазурол S	Индикаторные порошки, трубки; pH 5–6	0,6	0,6–640
	Ксиленовый оранжевый	Индикаторные порошки; pH 6	0,6	0,6–300
Cd (II)	Бромпирогалловый красный	Индикаторные порошки; pH 5	0,1	0,1–100
Pb (II)	ГОЦАХ	Индикаторные порошки; HCl	0,1	0,1 – 100
La (II)	Арсеназо III	Индикаторные порошки, трубки; pH 3	0,15	0,15–150



Таблица 8

Сравнительная характеристика некоторых полученных и известных тест-систем на основе ксерогелей

Ион металла	Иммобилизованный органический реагент	Вариант тест-метода	Условия определения	ДОС, мг/л	НГОС, мг/л	Объекты
Be (II)	Хромазурол S*	ИП	pH 4.4	0.0018–450	0.0018	Водопроводная вода, водные вытяжки почв
		ИТ	pH 4.4	0.018–450	0.018	
	nXЧБ	ИП	pH 5.0	0.009–90	0.009	Воды
	Хромазурол S	ИТ	pH 5.0	1–150	1	То же
Al (III)	Хромазурол S*	ИП	pH 6.0	0.027–270	0.027	Водопроводная вода, водные вытяжки почв, растения
		ИТ	pH 6.0	0.27–270	0.27	
	Сульфохром	ИП	pH 5.0	0.027–27	0.027	Воды
	Хромазурол S	ИТ	pH 5.0	0.3–300	0.3	Воды, вытяжки почв
Fe (III)	Хромазурол S*	ИП	pH 3.0	0.0112–1120	0.0112	Водопроводная вода, водные вытяжки почв, растения
		ИТ	pH 3.0	0.112–2800	0.112	
	Хромазурол S	ИП	pH 3.0	0.6–300	0.6	Воды
	Ксиленоловый оранжевый	ИТ	pH 3.0	5–50	5	То же
Fe (II)	Хромазурол S*	ИП	pH 3.0	0.0112–1120	0.0112	Водопроводная вода, водные вытяжки почв
		ИТ	pH 3.0	0.112–2800	0.112	
	2,6-дихлориндофенол	ИП	pH 3–4	0.05–2.0	0.05	Воды
		ИТ	pH 3–4	0.1–3.0	0.1	То же

* Сорбенты на основе меланж-ксерогелей.

На основе полученных тест-систем разработаны методики тест-определения некоторых элементов в природных и промышленных объектах (водах, вытяжках из почв), а также методики определения валового содержания и отдельных форм свинца в загрязнённых почвах патогенных территорий (табл. 9).

Таблица 9

Результаты анализа проб почв на свинец тест- и спектрофотометрическим методами (мг/кг)

Тест-метод	Спектрофотометрический метод
40	43,2 ± 3,1
50	49,4 ± 2,2
60	58,1 ± 6,0
100	108,4 ± 4,2
95	98,2 ± 7,3
20	18,4 ± 2,2

Таким образом, в результате проведённых исследований разработана новая технология получения кремнийсодержащих ме-

ланж-ксерогелей с различными органическими реагентами, позволяющая создать новые высокоэффективные тест-системы для анализа природных и промышленных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 02.513.11.3028).

Библиографический список

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Моросанова Е.И. Нековалентно иммобилизованные на кремнезёмах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2001. 440 с.
3. Запорожец О.А., Иванько Л.С., Марченко И.В., Сухан В.В. Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №6. С.602–606.
4. Способ получения ксерогеля кремниевой кислоты, модифицированного хромазуролом С: Заявка 2004108171/15 Российская Федерация: МПК⁷ C01B33/16, B01J20/30, 20/10. / Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В.; приоритет от 22.03.2004.