13. *Кленин В. И., Хлебцов Н. Г., Северинов А. В., Лебедева Л. Г.* Определение параметров надмолекулярных структур в разбавленных растворах полимеров методом спектра рассеяния // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 9. С. 2136–2141; Polymer Sci. USSR. 1978. Vol. 20. P. 2400–2407.
14. *Кленина О. В., Кленин В. И.* Влияние условий предварительного набухания поливинилового спирта в воде на надмолекулярный порядок в растворе // Природа студнеобразного состояния полимеров. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1972. С. 26–27.
15. *Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А., Иванюта Ю. Ф., Панина Н. И.* Фазовый анализ системы полиэтиленоксид+вода // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 3. С. 636–640; Polymer Sci. 1987. Vol. 29. P. 709–714.
16. *Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А.* Формирование частиц новой фазы в разбавленных водных растворах полиэтиленоксида // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 10. С. 2076–2080; Polymer Sci. 1988. Vol. 30. P. 2215–2219.
17. *Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А.* Влияние зародышей кристаллизации на формирование частиц в водных растворах полиэтиленоксида // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33, № 6. С. 425–428.
18. *Блинас Ю.-Ю. К., Кленин В. И., Шереметева Т. В.* Структурообразование в диметилформамиде полиамидоимида с аспарагинимидными звеньями // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28, № 5. С. 1020–1024; Polymer Sci. USSR. 1976. Vol. 18. P. 1168–1175.

УДК 541.123.6+543.572.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ $LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $Li,Rb||F,I,CrO_4$

А. В. Бурчаков, Е. М. Дворянова, И. М. Кондратюк

Самарский государственный технический университет
E-mail: turnik27@yandex.ru

Методом ДТА впервые изучен объединенный стабильный тетраэдр $LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF$, который входит в состав четырехкомпонентной взаимной системы $Li,Rb||F,I,CrO_4$. Соединение $LiRbF_2$ плавится инконгруэнтно, а соединение Rb_3FCrO_4 внутри системы меняет характер своего плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный. Сконструированная в форме концентрационного тетраэдра трехмерная модель фазового комплекса системы позволила разграничить объемы первичной кристаллизации фаз: LiF, RbF, RbI, Rb_2CrO_4, $LiRbF_2$, Rb_3FCrO_4, а также выявить концентрационную область расслоения жидкостей, расположенную у стороны LiF–RbI.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, стабильный тетраэдр, многокомпонентные системы, хроматы щелочных металлов, моделирование фазовых превращений, конгруэнтное и инконгруэнтное плавление, расслаивание жидких фаз.

Phase Equilibria in the Stable Tetrahedron $LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF$ of the Quaternary Reciprocal System $Li,Rb||F,I,CrO_4$

A. V. Burchakov, E. M. Dvoryanova, I. M. Kondratyuk

The united stable tetrahedron $LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF$ was studied for the first time. This system is part of the quaternary reciprocal system $Li,Rb||F,I,CrO_4$. The compound $LiRbF_2$ melts incongruently, but the type of melting of the compound Rb_3FCrO_4 within the quaternary reciprocal system changes from congruent to incongruent. The designed 3D-model has the form of concentrated tetrahedron. It helped to demarcate first crystallizations phase fields: LiF, RbF, RbI, Rb_2CrO_4, $LiRbF_2$, Rb_3FCrO_4 and determinated concentrated field of the liquid compound stratification.

Key words: phase equilibria, differential thermal analysis, stable tetrahedron, multicomponent systems, alkali metal chromate, modeling of phase transformations, congruent and incongruent melting, liquid compound stratification.

Актуальность исследования

Составы на основе галогенидов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов. Они представляют интерес в качестве сред для электролитического выделения металлов из расплавов, создания перспективных флюсов для сварки и пайки металлов, сред для синтеза монокристаллов [1–5]. Систематическое изучение многокомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических

© Бурчаков А. В., Дворянова Е. М., Кондратюк И. М., 2014

процессов, основанных на применении ионных расплавов. Галогенид-хроматные композиции щелочных металлов являются малоизученными и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Актуальным также является выявление закономерностей в строении диаграмм состояния для развития теории физико-химического анализа.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF проводились на установке ДТА в стандартном исполнении [6, 7]. Точность измерения температур составляла ±2,5°С при точности взвешивания составов 0,5 % мас.на электронных аналитических весах Shimadzu AUX 220.Все составы в работе выражены в экв. %.

Развертка граневых элементов системы представлена на рис. 1. Для определения состава и температуры четверной эвтектики, образующейся в системе, в концентрационном объеме первичной кристаллизации фторида рубидия было выбрано двумерное политермическое сечение *abc*(с постоянным содержанием в 70% фторида рубидия). На рис. 2 изображен треугольник составов данного сечения. В поле вторичной кристаллизации хромата рубидия был взят и экспериментально изучен политермический разрез *AB* (см. рис. 2). На рис. 3 изображена *T-x* диаграмма этого разреза, из которой определено направление на проекцию четверной эвтектики $\bar{\bar{E}}^{\square}$466. Следующий разрез *bF* (см. рис. 2 и рис. 4) позволил определить соотношение трех компонентов: фторида лития, иодида рубидия и хромата рубидия в четверной эвтектике.

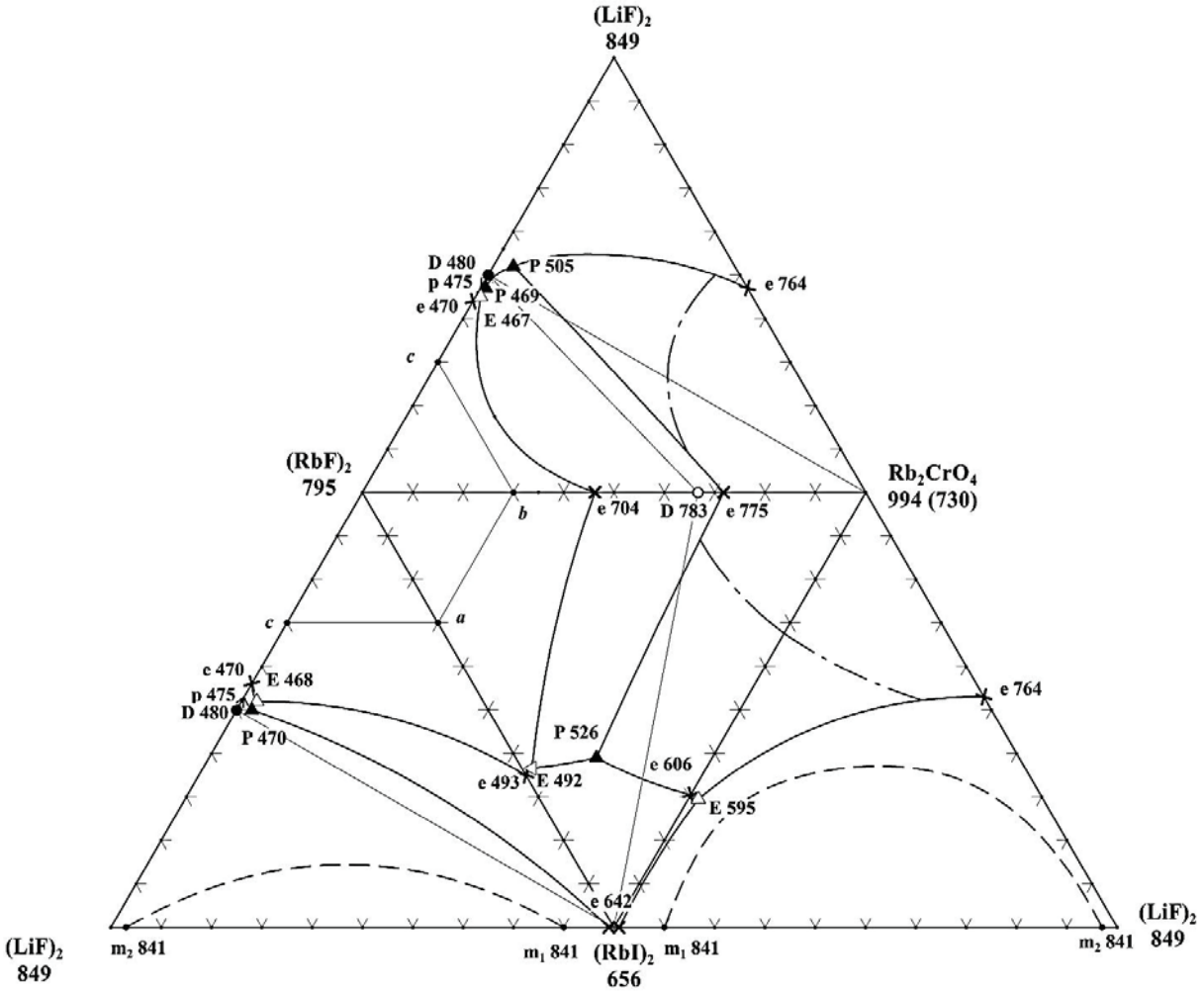

Рис. 1. Развертка концентрационного тетраэдра системы LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF: штриховой линией ограничены области расслаивания жидких фаз, штрихпунктирной – области перехода β/α-Rb_2CrO_4 при 730°С

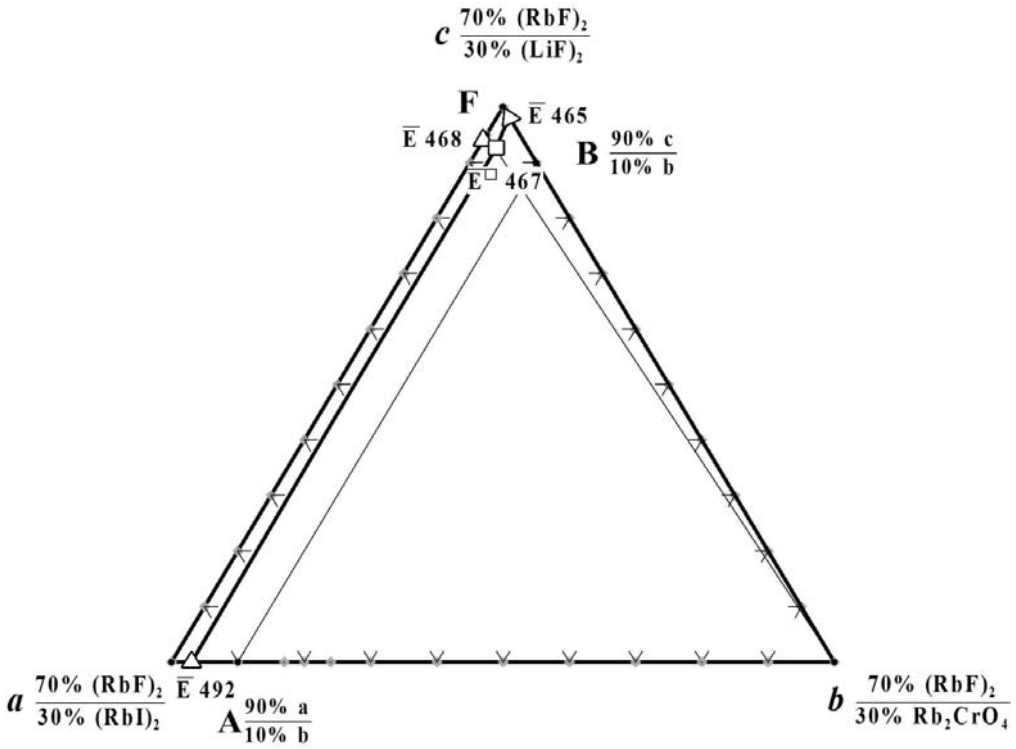

Рис. 2. Треугольник составов политермического сечения *abc*. Дробь обозначает температуры фазовых превращений составов вершин треугольного сечения

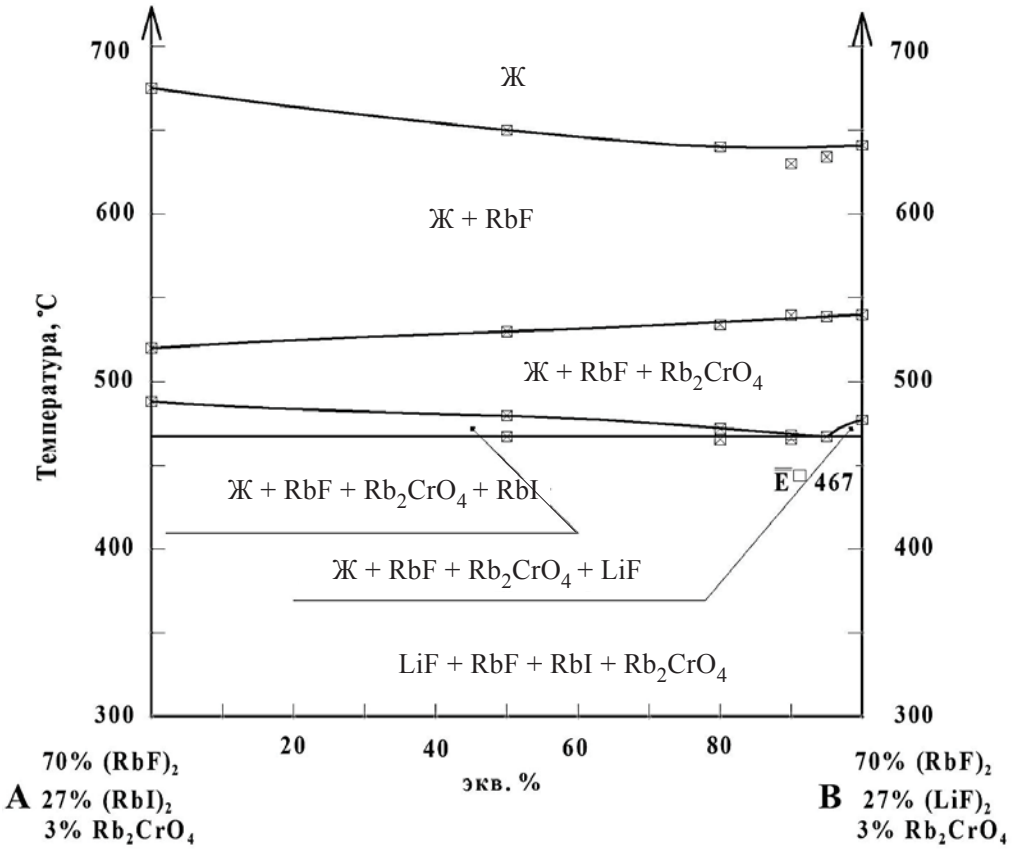

Рис. 3. *T-x* диаграмма политермического разреза *AB* в плоскости треугольного сечения *abc* и в поле вторичной кристаллизации хромата рубидия

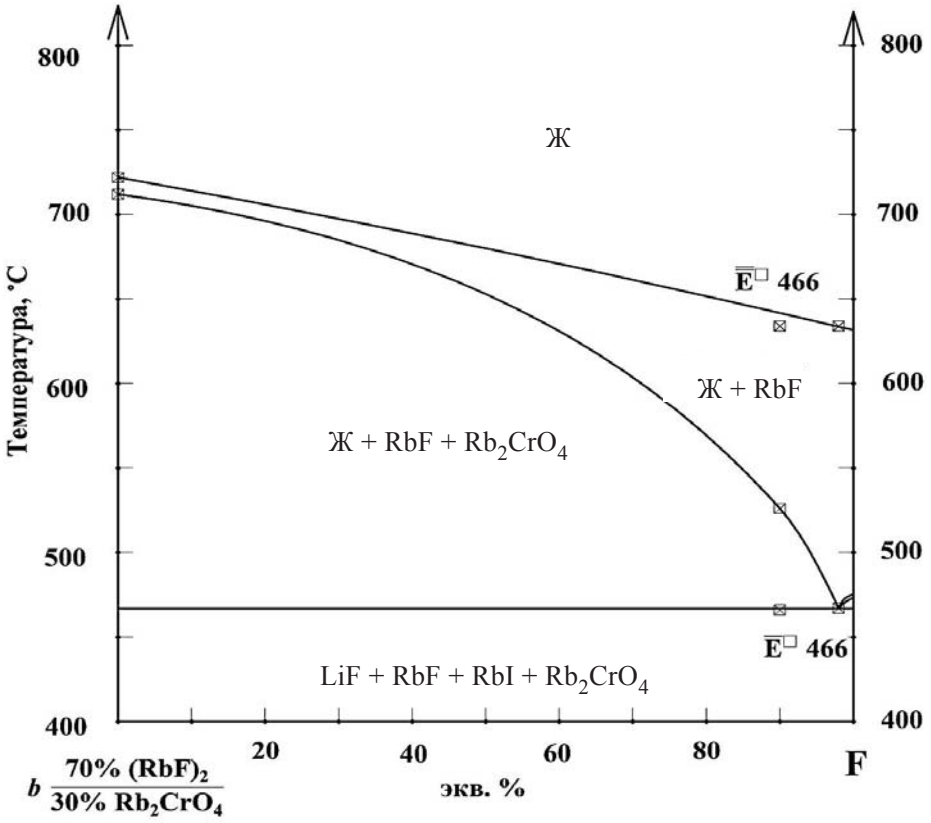

Рис. 4. *T-x* диаграмма политермического разреза *bF* в плоскости треугольного сечения *abc*

Для окончательного определения характеристик эвтектического равновесия экспериментально изучен политермический разрез в тетраэдре, выходящий из его вершины RbFи проходящий через проекцию $\bar{E}^{\square}$ 466 четверной эвтектики на плоскость треугольного сечения *abc*. Четверная эвтектика $E^{\square}$ 466 имеет следующие характеристики: $T = 466^{o}C$, 41,85% LiF, 2,25% RbI, 55,00% RbF, 0,90% Rb_2CrO_4. Характеристики двух нонвариантных перитектических точек в системе были спрогнозированы: $P^{\square}$ 467 ($T = 467^{o}C$, 44% LiF, 2% RbI, 53% RbF, 1% Rb_2CrO_4) и $P^{\square}$ 500 ($T = 500^{o}C$, 3,2% Rb_2CrO_4, 43,2% RbF, 51,2% LiF, 2,4% RbI).

Результаты и их обсуждение

На основании экспериментального изучения системы LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF и элементов огранения была построена 3D-компьютерная модель фазового комплекса первичной кристаллизации этой системы (рис. 5). Геометрическая модель наглядно и понятно позволяет выявить в концентрационном пространстве тетраэдра области сосуществования двух фаз: жидкой и первично кристаллизующейся, а также области

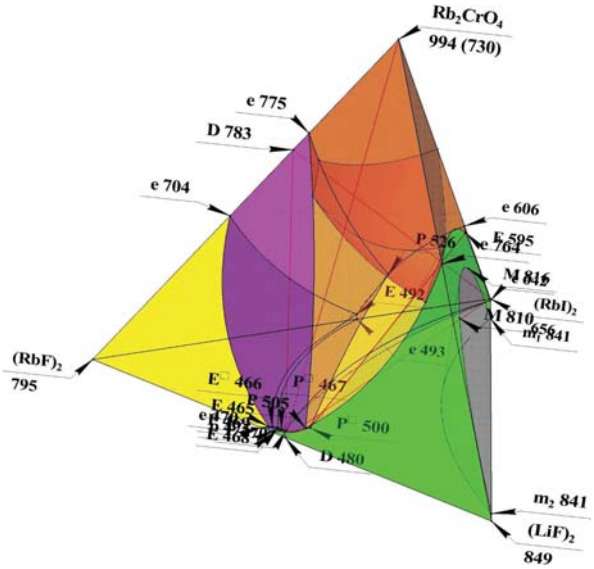

Рис. 5. Трехмерная концентрационная модель первичной кристаллизации фаз стабильного тетраэдра LiF–RbI–Rb_2CrO_4–RbF

несмешивающихся жидкостей в расплаве. Таким образом, система состоит из шести объемов кристаллизации (см. рис. 5). Соединение $LiRbF_2$ плавится в системе инконгруэнтно, а соединение Rb_3FCrO_4 меняет характер своего плавления с

конгруэнтного на инконгруэнтный. В системе образуются три нонвариантные точки: одна четверная эвтектика и две четверные перитектики.

Фазовые реакции для нонвариантных точек, моновариантных линий и бивариантных поверхностей представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Фазовые реакции для нонвариантных точек и моновариантных линий в концентрационном тетраэдре системы LiF–RbI–Rb_2CrO_4–Li_2CrO_4

Обозначение	Фазовая реакция
Точки	
E□ 466	Ж⇄RbF+RbI +$LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4
P□ 467	Ж+LiF⇄RbI + $LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4
P□ 500	Ж+ Rb_2CrO_4⇄LiF+RbI+ Rb_3FCrO_4
Линии	
E 492 – *E*□ 466	Ж⇄RbF+RbI+Rb_3FCrO_4
P 526 – *P*□ 500	Ж⇄Rb_2CrO_4+RbI+ Rb_3FCrO_4
E 595 – *P*□ 500	Ж⇄LiF+Rb_2CrO_4+RbI
P 469 – *P*□ 467	Ж⇄LiF+$LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4
E 465– *E*□ 466	Ж⇄RbF+ $LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4
E 468– *E*□ 466	Ж⇄RbF+RbI+$LiRbF_2$
P 470 – *P*□ 467	Ж⇄LiF+RbI+$LiRbF_2$
P□ 500 – *P*□ 467	Ж⇄LiF+RbI+Rb_3FCrO_4
P□ 467 – *E*□ 466	Ж⇄RbI+$LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4

Таблица 2

Фазовые реакции для бивариантных поверхностей в концентрационном тетраэдре системы LiF–RbI–Rb_2CrO_4–Li_2CrO_4

Обозначение	Фазовая реакция
Поверхности	
e 407–*E* 465–*E*□ 466–*E* 492–*e* 407	Ж⇄RbF+Rb_3FCrO_4
E□ 466–*E* 492–*P* 526– *P*□ 500– *E*□ 466	Ж⇄RbI+ Rb_3FCrO_4
e 775–*P* 505– *P*□ 500–*P* 526– *e* 775	Ж⇄Rb_2CrO_4+ Rb_3FCrO_4
P 526 – *P*□ 500–*E* 595 –*e* 606– *P* 526	Ж⇄RbI+Rb_2CrO_4
e 764 – *P* 505– *P*□ 500–*E* 595– *e* 764	Ж⇄LiF+Rb_2CrO_4
m_1 841–*M* 816 –*M* 810 –m_2 841–m_1 841	$Ж_1$⇄$Ж_2$+LiF
P □ 500 – *P* □ 467–*P* 470 –*e* 642 –*E* 595 – *P*□ 500	Ж⇄LiF+RbI
E 468– *E*□ 466–*E* 492–*e* 493– *E* 468	Ж⇄RbF+RbI
E 465– *E*□ 466– *P*□ 467–*P* 469– *E* 465	Ж⇄$LiRbF_2$+Rb_3FCrO_4
E 468– *E*□ 466– *P*□ 467–*P* 470– *E* 468	Ж⇄$LiRbF_2$+RbI
P 469– *P*□ 467– *P*□ 500–*P* 505– *P* 469	Ж⇄LiF+Rb_3FCrO_4
P 469– *P*□ 467–*P* 470–*p* 475 – *P* 469	Ж⇄LiF+$LiRbF_2$
E 465– *E*□ 466–*E* 468–*e* 470 –*E* 465	Ж⇄RbF+$LiRbF_2$

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ на 2014 г. (код проекта 1285).

Список литературы

1. *Гуревич С. М.* Флюсы для электросварки титана // Автомат. сварка. 1958. № 10. С. 3–13.
2. *Лашко С. В., Павлов В. И., Парамонова В. П.* Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах // Свароч. произв. 1973. № 5. С. 38–39.
3. *Делимарский Ю. К.* Химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1980. 327 с.
4. *Лидоренко Н., Мучник Г., Трушевский С.* Аккумулирование плавлением // Наука и жизнь. 1974. Вып. 3. С. 19–21.
5. *Багоцкий В. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. М., 1981. 360 с.
6. *Мощенский Ю. В.* Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
7. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.

УДК 543.54:547

ОДНОВРЕМЕННОЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА, КОНСЕРВАНТОВ И ПОДСЛАСТИТЕЛЕЙ В НАПИТКАХ

Р. К. Чернова, Е. И. Селифонова

Саратовский государственный университет
E-mail: selif-ei@yandex.ru

Методом капиллярного электрофореза определено содержание кофеина, консервантов (аскорбиновой, сорбиновой, бензойной кислот) и подсластителей (сахарината натрия, ацесульфама калия) при совместном присутствии в 5 типах напитков: чае, кофе, какао, газированных и энергетических напитках. Дана сравнительная характеристика содержания кофеина и пищевых добавок Е200, Е210, Е300, Е950, Е954 в указанных горячих и прохладительных газированных напитках. Превышения нормативов по содержанию консервантов и подсластителей в исследованных пробах не обнаружено.
Ключевые слова: капиллярный электрофорез, консерванты, подсластители, кофеин, содержание, напитки.

Simultaneous Electrophoretic Determination of Caffeine, Preservatives and Sweeteners in Drinks

R. K. Chernova, E. I. Selifonova

The method of a capillary electrophoresis determined the content of caffeine, preservatives (ascorbic, sorbic, benzole acids) and sweeteners (sodium saccharin, potassium acesulfame) at joint presence at 5 types of drinks: tea, coffee, cocoa; the aerated and power drinks. The comparative characteristic of the content of caffeine and food additives of E200, E210, E300, E950, E954 in the specified hot and soft aerated drinks is given. Excess of standards for the content of preservatives and sweeteners in the studied tests it isn't revealed.
Key words: capillary electrophoresis, preservatives, contents, drinks, tea, coffee, influence, comparison.

Введение

Кофеин, консерванты и подсластители стали постоянными спутниками жизни современного человка, регулярно попадая в его организм с пищей, напитками, лекарственными средствами. Они по-разному могут влиять на организм людей, вызывая различные осложнения таких выявленных или скрытых серьезных заболеваний, как гипертония, аллергия, панкреатит, диабет и др. Так, повышенное содержание кофеина в напитках ведет к увеличению давления, частоты сердечных сокращений и спазму сосудов. Консерванты, обладая противомикробным, противогрибковым и противобактериальным эффектами, применяемые для длительного хранения продуктов, попадая в организм человека, подавляют его ферментативную активность, способствуют подавлению иммунитета, нарушению обмена веществ, вызывают участившиеся в последние десятилетия аллергические реакции. Подсластители нарушают работу сердечно-сосудистой системы, возбуждают нервную систему. В связи с изложенным употребление указанных веществ нормируется и подлежит контролю.

Для определения пищевых добавок с международными кодами: Е210, Е954, Е950, Е200, Е300 применяют хроматографические, электрохимические, спектрофотометрические, масс-спектрометрические, капиллярно-электрофоретические методы. Наиболее часто применяемыми методами для определения кофеина и аскорбиновой кислоты являются электрохимические [1–5]; для сорбиновой,

© Чернова Р. К., Селифонова Е. И., 2014