

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Сорбционные свойства и применение
наночастиц магнетита, модифицированных
хитозаном**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы

Направления 04.03.01 Химия

Института химии

Казимировой Ксении Олеговны

Научный руководитель

Профессор, д.х.н., профессор

С.Н. ШТЫКОВ

дата, подпись

Заведующий кафедрой

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

дата, подпись

Саратов 2017 год

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа в последние годы привлекают все большее внимание исследователей из различных областей химии, биологии и медицины. Внимание к этим наночастицам вызвано рядом необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением квантовых размерных эффектов [1]. Неоспоримое достоинство МНЧ заключается в возможности управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля. В связи с этим магнитные наночастицы оксидов железа представляют для аналитической химии значительный интерес с точки зрения процессов разделения и концентрирования анализируемых веществ. Процесс извлечения веществ на твердых сорбентах называют твердофазной экстракцией (ТФЭ), а на магнитных сорбентах – магнитной ТФЭ (МТФЭ). В этой связи очевидны перспективы применения в химическом анализе МНЧ и МТФЭ.

При реализации метода МТФЭ применяют собственно сами МНЧ, так и их коллоидные растворы - магнитные жидкости, представляющие собой коллоидные системы, состоящие из ферромагнитных частиц нанометровых размеров (около 10 нм), находящихся во взвешенном состоянии в жидкости, в качестве которой обычно выступает органический растворитель или вода [2].

Применение МТФЭ в ряде случаев способствует значительному упрощению процесса пробоподготовки, сокращая время и ресурсы, затрачиваемые на выделение анализируемого вещества (аналита) из отобранной пробы. Метод МТФЭ нашел широкое применение для выделения и концентрирования органических соединений, в том числе и синтетических красителей [3].

Синтетические красители широко используются в различных отраслях текстильной и пищевой промышленности из-за невысокой стоимости, широкой цветовой гаммы, устойчивости к выцветанию и простоты

применения. Широкое использование красителей привело к загрязнению природных водных ресурсов и систем очистки сточных вод. В этой связи совершенствование существующих и разработка новых способов и методов выделения красителей из объектов окружающей среды для последующего аналитического контроля является актуальной научной задачей.

В связи с этим **цель работы** состояла в выявлении условий и особенностей сорбции азокрасителей на поверхности магнитных наночастиц магнетита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести анализ литературных данных по вопросу исследования способов получения, применения и модификации МНЧ магнетита.
2. Синтезировать МНЧ магнетита и определить их основные характеристики.
3. Провести модификацию МНЧ магнетита.
4. Исследовать процесс сорбции азокрасителей из водных растворов с помощью модифицированных МНЧ магнетита.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являлись азокрасители (тропеолин 0, тропеолин 000, «желтый закат» (E110)). Исходные растворы красители $1,0 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точных навесок в водном растворе. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Для исследования их степени извлечения на поверхности полученных МНЧ, модифицированных хитозаном, готовили и использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см («Shimadzu»). Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения,

содержащего все компоненты, кроме определяемого. Значение pH контролировали на иономере марки Mettler Toledo с универсальным электродом.

Измерение ζ -потенциала частиц гидрозоля магнетита проводили на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа. Данный прибор также измеряет размер частиц с помощью метода динамического рассеяния света.

Просвечивающая электронная микроскопия наночастиц проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss (Германия) с встроенным ОМЕГА-фильтром в диапазоне увеличений 4кХ-125кХ при ускоряющем напряжении 120 кВ.

Инфракрасные спектры исследуемых веществ, получали на ИК Фурье-спектрометре марки ФСМ-1201 в рабочей области $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектры получали с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36 при длине волны $\nu = 650 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Структура работы включает Введение, главу 1 (. Обзор литературы) «Об основных понятиях о наночастицах, методах синтеза и способов их покрытия», главу 2 «Экспериментальная часть», в которой описаны объекты и методы исследования, приведена методика синтеза и покрытия МНЧ, приготовления ацетатно- аммиачного буфера, также методика сорбции азокрасителей на модифицированных МНЧ, главу 3 «Синтез, модификация и исследование свойств магнитных наночастиц магнетита», в которой описаны характеристики синтезированных МНЧ магнетита и модифицированных МНЧ хитозаном, главу 4 «Сорбция азокрасителей на модифицированных наночастицах магнетита», в которой описано влияние различных факторов на сорбцию азокрасителей на МНЧ, модифицированных хитозаном (pH-среды,

массы сорбента, концентрации красителя, время контакта фаз) и десорбция, а также Выводы и Список использованных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная установка и схема синтеза наночастиц магнетита

Наночастицы магнетита получали методом химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) в щелочной среде в атмосфере азота при 40°C и скорости перемешивания 1800 об./мин. Синтез магнитных наночастиц проводили на реакционной установке, представленной на рисунок 1.

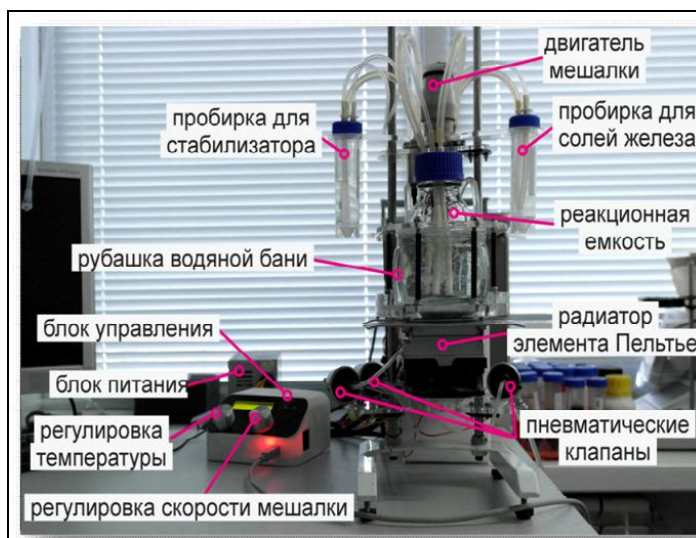


Рисунок 1.- Реакционная установка для синтеза магнетита.

Характеристика МНЧ магнетита

С использованием метода химического соосаждения солей железа (II) и (III) и установки, представленной на рисунке 1, нами были получены наноразмерные частицы магнетита в растворе, которые проявляли при $t=25^{\circ}\text{C}$ седиментационную устойчивость в течение 5-ти суток. Микрофотография

МНЧ магнетита в растворе, полученная методом ПЭМ, представлена на рисунке 2.

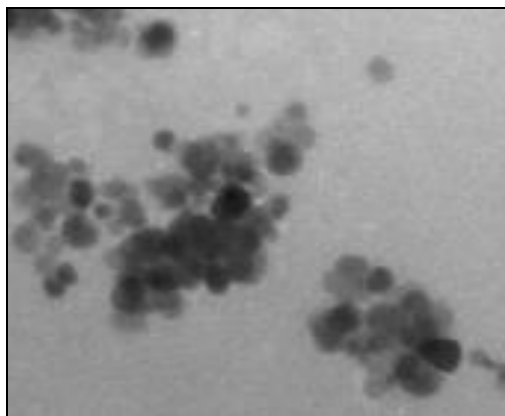


Рисунок 2- Микрофотография МНЧ магнетита, полученная методом ПЭМ ($T= 40^{\circ}$) с увеличением 30 нм

Из анализа данных, представленных на рисунке 2, следует, что отдельные НЧМ имеют сферическую форму, которые в растворе образуют различные по числу наноразмерных частиц агломераты.

Характеристики МНЧ магнетита модифицированных хитозаном

Первоначально нами были получены экспериментальные данные, характеризующие размеры модифицированных хитозаном МНЧ магнетита и их распределение в растворе.

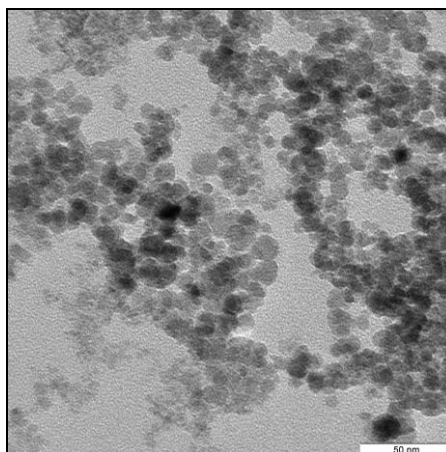


Рисунок 3- Микрофотография наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном (за счет электростатических сил), полученная методом ПЭМ ($T= 40^{\circ}$ С, C_{CS} , % (мас.) = 0.2) с увеличением 50 нм.

Следовательно, их средний размер составляет в сравнении с немодифицированными наночастицами магнетита, нижний диапазон размеров агломератов практически в 2,5 раза меньше.

С учетом выше изложенных результатов следует, что значение размера модифицированных хитозаном наночастиц магнетита, определенное методом динамического рассеяния света на Nanosizer nano ZS, несколько больше, полученного из анализа ПЭМ изображений. По всей вероятности, в первом случае на размер МНЧ оказывают влияние молекулы уксусной кислоты, входящие в состав жидкой фазы, которые сорбируются вместе с хитозаном на поверхность наночастиц магнетита, тем самым увеличивая их гидродинамический радиус. Анализ изображений методом ПЭМ (рисунок 3) показал, что отдельные модифицированные наночастицы в сравнении с исходными (рисунок 2) также имеют сферическую форму, но их агломераты более монодисперсны.

Следует отметить, что на характеристики МНЧ оказывает влияние метод модификации (способ покрытия частиц). Так для оценки характера влияния способа покрытия нами были получены данные по распределению ζ - потенциала наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном за счет образования ковалентной связи между группами хитозана и сшивающего агента, качестве которого применялся глутаровый альдегид.

Учитывая вышеизложенное, сшивание хитозана с глутаровым альдегидом проводили в кислой среде в присутствии 2%-ой уксусной кислоты (рисунок 4).

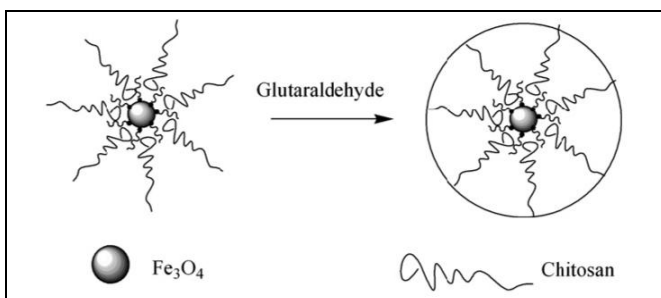


Рисунок 4- Схематическая иллюстрация формирования Fe₃O₄- хитозан.

Подтверждением данного предположения является микрофотография наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном методом сшивающего агента, приведенная на рисунке 5.

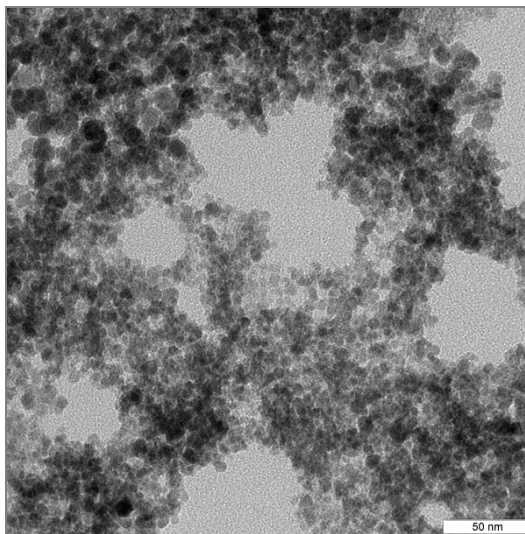


Рисунок 5- Микрофотография наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном (за счет сшивающего агента), полученная методом ПЭМ ($T = 40^{\circ} \text{C}$, C_{CS} , % (мас.) = 0.2) с увеличением 50 нм.

Следовательно, используя при модификации хитозаном поверхности наночастиц магнетита сшивающий агент, достигается улучшение качества их покрытия, и образуются более стабильные МНЧ.

Сорбция азокрасителей на модифицированных наночастицах магнетита

На первоначальном этапе были проведены исследования по оценке влияния условий проведения сорбции азокрасителей модифицированными МНЧ на степень извлечения аналита из водных растворов.

Предварительно было исследовано влияние рН среды на ζ -потенциал системы для немодифицированных МНЧ (Fe_3O_4), а также модифицированных хитозаном по методу электростатического притяжения ($\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$) и сшивки с помощью ГА ($\text{Fe}_3\text{O}_4@CS-GA-CS$).

Анализ данных, показывает, что максимальное значение ζ -потенциала наблюдалось при рН 3-5, что должно обуславливать наибольшую

агрегативную устойчивость МНЧ и наилучшие сорбционные свойства по отношению к аниону красителя. Полученные результаты были использованы в ходе дальнейших исследований процесса сорбции. При этом в качестве показателя, характеризующего сорбционные свойства исследуемых систем, применяли степень извлечения объекта анализа (аналита).

Наибольшая степень извлечения наблюдается при значениях рН в интервале 4,0-5,0. Таким образом, с учетом полученных результатов, дальнейшие исследования процесса сорбции азокрасителей проводили при рН 4-5.

С увеличением количества сорбента и уменьшением концентрации красителя степень извлечения увеличивается.

Анализ данных, показывает, что для всех исследуемых азокрасителей с увеличением времени сорбции степень извлечения возрастает. При этом, наиболее интенсивно степень извлечения увеличивается в первоначальный момент времени, достигая максимума к 30 минутам. В последующем, продолжительность процесса сорбции не оказывает влияния на количество извлекаемого азокрасителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1 На основании теоретических и экспериментальных исследований выявлены основные условия и особенности сорбции азокрасителей на поверхности магнитных наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном.

2 Проведен анализ литературных данных по способам получения, модификации и применения МНЧ магнетита для сорбции азокрасителей. Показано, что с целью повышения степени извлечения анионных синтетических красителей из водных растворов в качестве модификатора

МНЧ магнетита может быть использован аминополисахарид хитозан, имеющий в своем составе большое число аминогрупп.

3 На экспериментальной установке по методу химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) валентного осуществлен синтез МНЧ магнетита. С применением метода динамического рассеивания получены данные о распределении МНЧ магнетита по размерам и распределении ζ -потенциала системы. Показано, что модификация МНЧ магнетита хитозаном может быть проведена за счет электростатической иммобилизации на их поверхности отдельных или сшитых молекул хитозана. Сорбция аминополисахарида на поверхности магнетита подтверждена данными ИК-спектроскопии.

4 Экспериментально определено влияние концентрации модификатора и метода модификации на основные характеристики получаемых МНЧ магнетита. Показано, что процесс адсорбции азокрасителей на МНЧ основан на ионных взаимодействиях анионов красителей с аминогруппами МНЧ. С применением спектрофотометрического метода анализа определена степень извлечения азокрасителей из анализируемого раствора при применении МНЧ и установлен характер влияния на степень извлечения pH-среды.

4 Выявлен характер влияния на степень извлечения концентрации азокрасителей, массы сорбента и времени сорбции. Экспериментально проверена возможность регенерации модифицированных хитозаном МНЧ магнетита после сорбции азокрасителей.

Список литературы

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы : методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
2. Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // Изв. Сарат.

ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14. № 4. С. 27-35.

3. Giakisikli G, Anthemidis A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review //Analytica chimica acta. 2013. Vol. 789. P. 1-16.