

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

**Синтез и сорбционные свойства наночастиц магнетита,
модифицированных углеродом
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента IV курса 411 группы

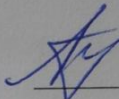
Направления 04.03.01 Химия

Института химии

Хабибуллина Владислава Рафаэлевича

Научный руководитель

Профессор, д.х.н., профессор

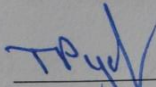
 17.06.2017

С.Н. Штыков

дата, подпись

Заведующий кафедрой

д.х.н., доцент

 17.06.2017

Т.Ю. Русанова

дата, подпись

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Красители широко вошли в повседневную жизнь и применяются практически во всех областях промышленности. Пищевые красители составляют отдельный широкий класс пищевых добавок, которые в небольших количествах добавляют во все продукты питания. Высокая устойчивость к внешним воздействиям даёт им способность накапливаться в окружающей среде (почва, водоемы и т.д.), что неминуемо несет в себе угрозу. Со временем, красители начинают разлагаться, продукты деградации часто токсичны и способны серьезнейшим образом наносить вред всем живым существам, включая в первую очередь человека.

Разработка методов и методик анализа, извлечения и удаления красителей - актуальная проблема современной аналитической химии. Твердофазная экстракция (ТФЭ) как рабочий метод извлечения и анализа известен давно, однако применение в качестве сорбентов магнитных наноструктур (частицы, трубки, пленки и т.д.) вдохнуло новую жизнь в ТФЭ и дало толчок к развитию нового метода – магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ).

Синтез магнитных наноразмерных высокоселективных биосовместимых сорбентов дает возможность работать со следовыми количествами аналита и в кратчайшие сроки, что в свою очередь является хорошим инструментом аналитической химии и медицины.

Большой интерес привлекают к себе наночастицы семейства железа (далее и везде МНЧ). Они достаточно легко управляются внешним магнитным полем. Отсюда их применение не только в области МТФЭ, но и в адресной доставке лекарств, магнито-резонансной терапии. Получение подобных материалов достаточно простой процесс, но и он сопряжен с рядом сложностей, связанный с контролем размера, пористости, структуры наночастиц. В связи с этим **цель данной работы** - синтез наночастиц магнетита с последующей модификацией его поверхности углеродом ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) и использование в качестве сорбента на некоторые пищевые красители.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить методы синтеза МНЧ и покрытия их углеродом;
- получить достоверные и воспроизводимые результаты по синтезу сорбентов в целом;
- исследовать возможность применения в МТФЭ в качестве сорбента.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являются как синтезированный сорбент так и два пищевых красителя: анионный - Тропеолин 000 (Т-000) и катионный – Метиленовый синий (МС). Для его исследования готовили и использовали универсальные буферные растворы.

Размер и толщину оболочки измеряли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием Микроскопа Libra 120 Carl Zeiss, на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Учреждения Российской академии наук Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов).

Количественное определение проводили спектрофотометрически, методом градуировочного графика с использованием спектрофотометра UV-1800 фирмы «Shimadzu» Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см («Shimadzu»).

Структура работы включает Введение, главу 1 «Обзор литературы», главу 2 «Экспериментальная часть», в которой описаны методики получения сорбента ($Fe_3O_4@C$) и проведения методики сорбционного эксперимента, главу 3 «Обсуждение результатов», в которой приведены результаты синтеза, покрытия и сорбционные зависимости, а также Выводы и Список использованной литературы.

Научная новизна работы обусловлена высокими сорбционными свойствами новых сорбентов по отношению к литературным данным, а также сорбцией красителя Т-000, которую ранее никто не проводил.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Создание автоклава. Автоклав – герметичный сосуд который используют для физико-химических процессов при высоких давлениях и температурах. Необходимо учитывать агрессивность создаваемой среды и использовать химически стойкие материалы для производства подобных аппаратов. Из справочных данных известно, что для чистой воды при температуре 250°C (максимальная температура, при которой проводится покрытие МНЧ методом ГТК) давление насыщенного пара $P = 3973,6 \text{ кПа}$ (~40 атм.). Так же стоит учитывать кислотность среды (в процессе ГТК рН достигает 1). Из-за недопустимых химико-физических свойств железа (окисление, коррозия, и т.д.) было решено использовать во внутренней полости автоклава стаканчик из химически инертного материала – фторопласт-4 (ГОСТ 10007-80, рабочая температура 260°C). Но, как известно, фторопласт, как и прочие полимеры, имеет свойство деформироваться под внешним воздействием. Было принято решение, об изготовлении внешнего корпуса и внутреннего стаканчика. Схематично строение автоклава представлено на рис. 5

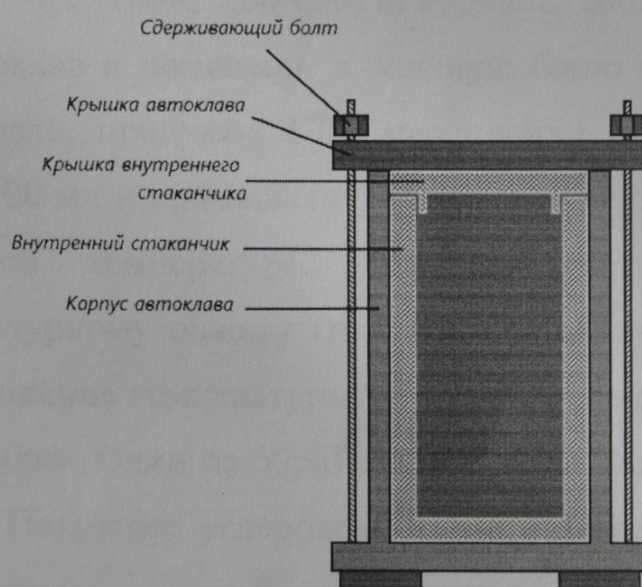


Рис. 5. Схема автоклава

Испытания автоклава (5 часов при 220°C) показали хорошие результаты утечек и пробоев не было.

Синтез магнетита и модификация углеродом. Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей при 40 °С и 2000 об/мин. 1.3 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.48 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 35 мл деионизированной воды под действием ультразвука (УЗ). В реакционную камеру помещали 20 мл 1 М раствора NaOH и 150 мл воды и барботировали её азотом в течение 15 мин. Далее раствор солей железа впрыскивали в активно перемешиваемый раствор и оставляли при перемешивании на 3 мин в атмосфере азота. Полученный черный осадок наночастиц магнетита промывали 3 раза деионизированной водой и осаждали с помощью неодимового магнита. Полученный магнетит не стабилен в водном растворе и быстро агрегирует, выпадая в осадок.

Далее проводили модификацию углеродом. Для этого 0,1 г порошка магнетита и 4 г глюкозы (д – моноза) растворяли в 40 мл дистиллированной воды и на 10 мин в УЗ. После, переносили все в автоклав и на 4 часа помещали в печь при 160 - 200°C. (обозначение образцов при:160°C – « $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-160$ »; 180°C – « $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-180$ »; 200°C - « $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-200$ ») По истечению времени вынимали автоклав и помещали в водяную баню на 10-20 минут, до полного остывания. После, продукты ГТК переносили количественно в стеклянный стаканчик на 200 мл и промывали 3 раза водой и 2 раза спиртом. Сушили 48 ч при комнатной температуре. Так же часть образцов подвергалось высокотемпературному обжигу (при 650°C) в инертной атмосфере (аргон) и скоростью повышения температуры 1°C /_{мин}. Полученные таким образом частицы – « $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ -обж». Один из образцов предварительно был модифицирован к – ПАВ (ЦТАБ). Покрытие углеродом, далее, проводили по основной методике (при 200°C, 4 часа).

Влияние температуры ГТК на размер и поверхностные свойства частиц.

Как было выяснено из литературных данных, повышение температуры приводит к увеличению скорости ГТК, а так же приводит к принудительной карбонизации и агрегации продуктов. В таблице 1 приведены данные о размере и толщине оболочки полученных сорбентов.

Таблица 1. Размер и толщина оболочки методом ПЭМ.

Образец	Размер исходных наночастиц магнетита, нм	Толщина оболочки, нм	Примечание
МНЧ@С – 160	8±2	5±2	Частично не покрыты
МНЧ@С – 180	8±2	8±2	Частицы агрегированы в кластеры
МНЧ@С – 200	8±2	20±5	Сильно агрегированы
МНЧ@ЦТАБ@С	8±2	20±5	
МНЧ@С – обж		20-100	Не различимо покрытие и ядро

В таблице 2 оказано влияние температуры, природы моносахарида и массы магнетита на его дзета-потенциал в растворе.

Таблица 2 Влияние температуры, природы моносахарида, массы магнетита и сорбции ЦТАБ на величину дзета-потенциала магнетита

Ядро	Сырье	$\zeta_{\text{МНЧ}}$, мВ	T, °C	$m_{\text{МНЧ@С}}$, Г	$\zeta_{\text{Fe}_3\text{O}_4@С}$, мВ
Fe ₃ O ₄	Глюкоза	+26±1	160	0,180±3	-23±2
		+18±1	180	0,259±2	-28±1
		+18±1	200	0,460±2	-28±1
Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	D- галактоза	+6±1	200	0,465±2	-18±1
		+37±2	200	0,375±3	-18±1

Сорбция красителей из водных растворов и количественное определение в надосадочной жидкости. Сорбцию проводили в статических условиях. В эпендорфе на 4 мл, создавали концентрацию красителя ($4 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М), среду (рН 3-9) и добавляли нужное количество сорбента (1 – 40 мг). Перемешивали на шейкере необходимое время (2-120 минут). После отделяли с помощью внешнего магнитного поля сорбент и надосадочную жидкость. Количественное определение красителей в надосадочной жидкости проводили фотометрически методом градуировочного графика (для МС $\lambda_{\max} = 664$ нм, Т-000 $\lambda_{\max} = 485$ нм) Количественной мерой сорбции служила степень извлечения (R), рассчитываемая по формуле

$$R = \frac{(c_0 - c_e)100}{c_0}$$

где C_0 – начальная концентрация красителя (мг/л), C_e – концентрация красителя после сорбционного эксперимента (мг/л).

Влияние различных рН среды на сорбцию красителей

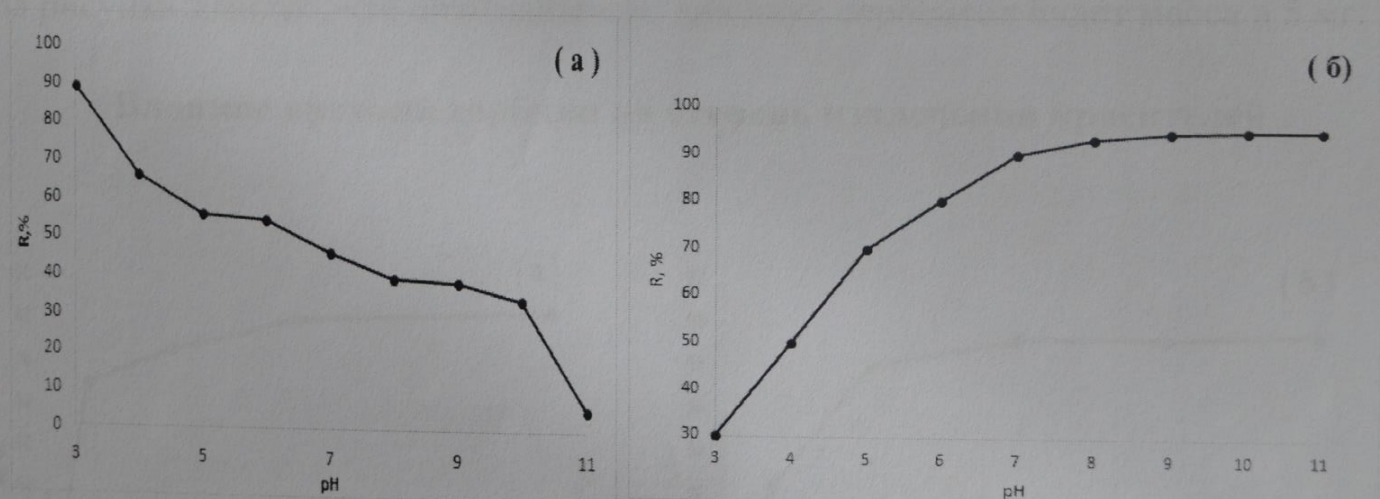


Рис. 1. Степень извлечения Т-000 на Fe₃O₄@C-обж (а) и МС на Fe₃O₄@C-200 (б) при разных рН.

Сорбция анионного красителя наилучшим образом протекает в кислой среде. Результаты по сорбции катионного красителя МС так же были прогнозируемы и сорбция лучше идет в щелочной среде

Влияние массы сорбента на сорбцию красителей.

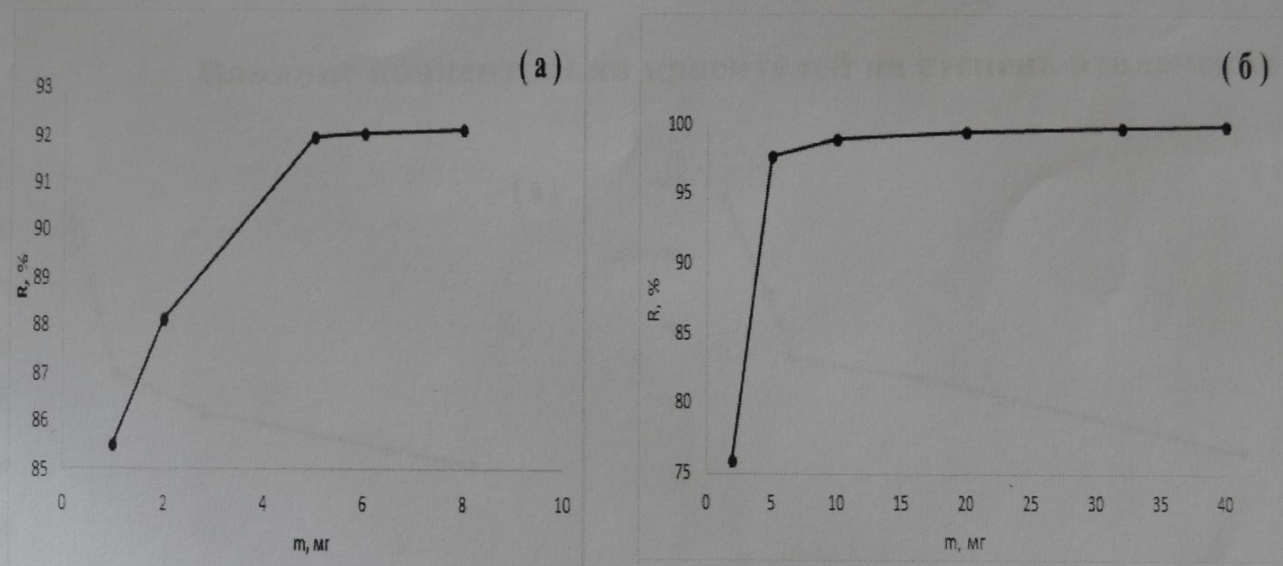


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Т-000 (а) и МС (б) от массы сорбента.

Из рисунка 2 видно, что оптимальным, для двух сорбентов будет масса в 5 мг.

Влияние времени сорбции на степень извлечения красителей

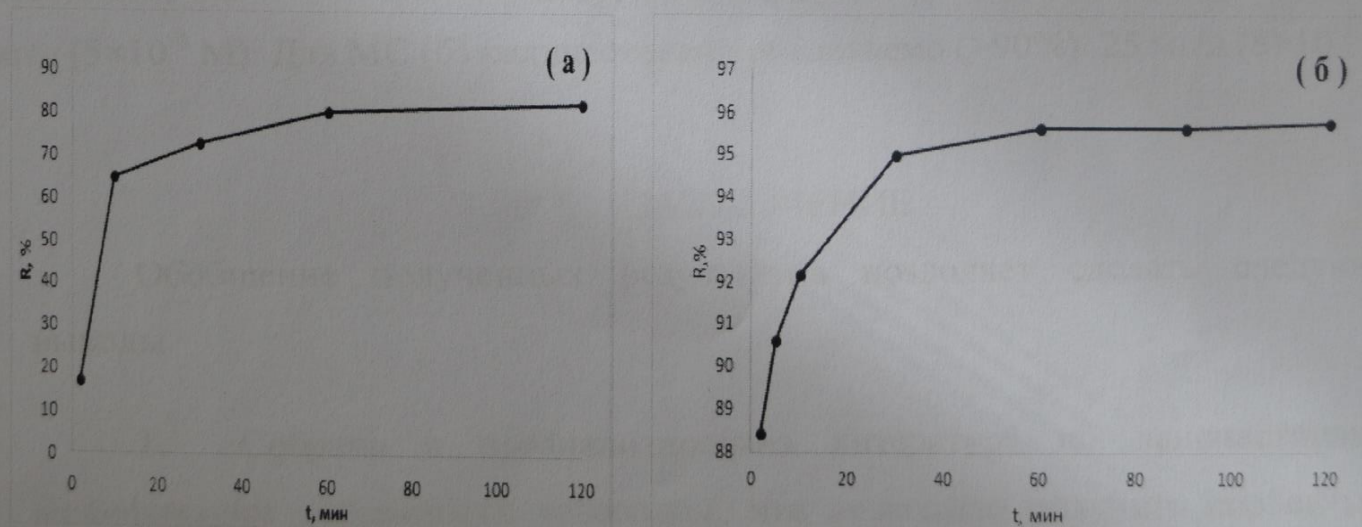


Рис. 3. Зависимость степени извлечения МС от времени сорбции

Изучение времени сорбции на степень извлечения показало (рис. 3, что для МС и Т-000 сорбционное равновесие достигается за 30 минут.

Как результат проведенного исследования, было выявлено оптимальное время сорбционного эксперимента для количественного извлечения красителей – 30 минут.

Влияние концентрации красителей на степень извлечения

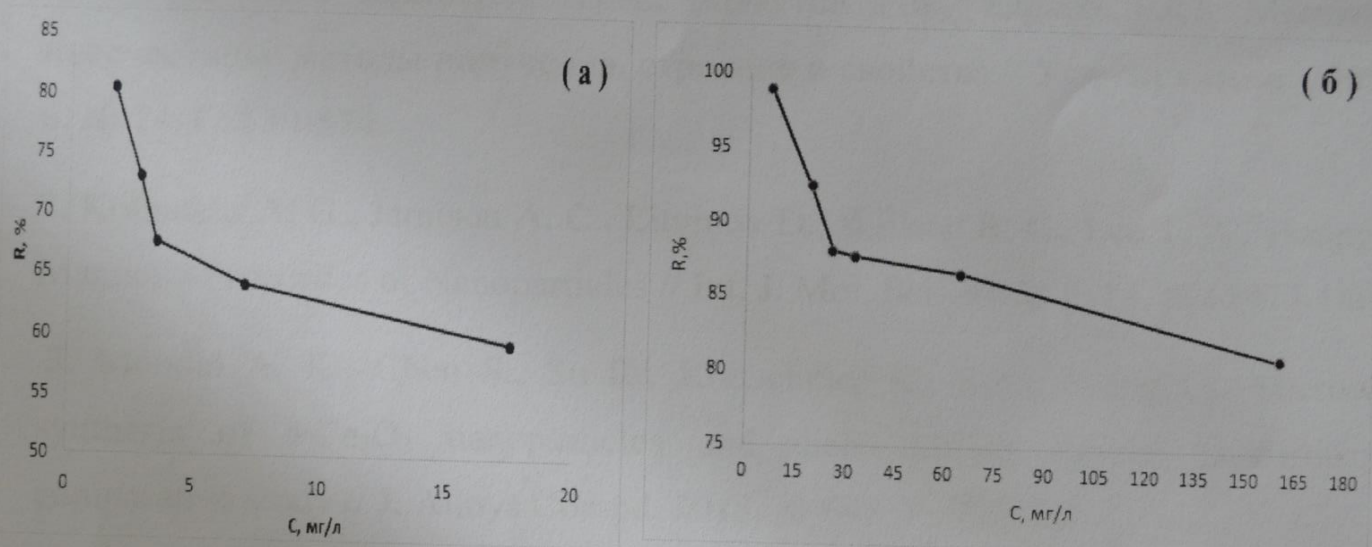


Рис. 4. Зависимость степени извлечения от концентрации красителей: а – Т-000, б – МС.

Результаты по сорбции анионного красителя превзошли литературные данные ($R < 30\%$). Из графика (а) видно, что степень извлечения для Т-000 достаточно высокая и максимальна ($\sim 80\%$) при самой низкой концентрации ~ 2 мг/л (5×10^{-6} М). Для МС (б) количественно извлекаемо ($>90\%$) 25 мг/л (8×10^{-5} М).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Собрана и проанализирована литература по наночастицам и модификации поверхности углеродом, что позволило получить сорбенты по типу «ядро-оболочка»

2. Методом ПЭМ изучено влияние температуры процесса покрытия МНЧ углеродом.

3. Проведена сорбция двух красителей и получены оптимальные условия для количественного извлечения из водных растворов.

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. 6. № 74. С. 539-574.
2. Kolhatkar A. G., Jamison A. C., Litvinov D., Willson R. C., Lee T. R., Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles // Int. J. Mol. Sci. 2013. Т. 14. P. 15977-16009.
3. Mondal A. K., Chen S., Su D., Kretschmer K., Liu , Wang G., Microwave synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles and their lithium storage properties: A comparative study // J. Alloys Compd. 2015. № 648. P. 732-739.
4. Paul B., Bhuyan B., Purkayastha D. D., Dhar S. S., Facile synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles and their catalytic activity in oxidation of benzyl alcohols with periodic acid // Catalysis Commun. 2015, № 69. P. 48-54.
5. Ali K., Sarfraz A. K, Mirza I. M., ulHaq A., Preparation of Superparamagnetic Maghemite (γ -Fe₂O₃) Nanoparticles by Wet Chemical Route and Investigation of Their Magnetic and Dielectric Properties // Curr. App. Phys. 2015. № 15. P. 925-929.
6. Ouyang R., Li W. Adsorbed CO induced change of the adsorption site and charge of Au adatoms on FeO(111)/Ru(0001) // Chin. J. Catalysis. 2013. № 34. P. 1820-1825.