



Хроматографические и оптические характеристики стабильных наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах в присутствии кверцетина в качестве восстановителя

Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., , Белякова Л.Д.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Суворова О.В.

ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», Москва

Аннотация

Методами спектрофотометрии и хроматографии исследованы стабильные наночастицы железа, НЧ Fe, синтезированные химическим методом в обратных мицеллах при различных значениях степени гидратации, $\omega=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$. Выбраны условия хроматографирования. Достигнуто разделение наночастиц на две фракции. Показано, что так же, как в случае наночастиц железа, синтезированных радиационно-химическим методом, хроматографические характеристики мицеллярных растворов зависят от степени гидратации и, соответственно, размера водного пула мицелл, который влияет на оптические и адсорбционные свойства получаемых наночастиц

Введение

Существенным недостатком многих из используемых в настоящее время методов синтеза наночастиц металлов в жидкой фазе является их низкая концентрация и невысокая стабильность, что затрудняет фундаментальные исследования механизма их формирования и свойств, а также разработку путей создания композитных материалов на их основе. Методы радиационно-химического и биохимического синтеза наночастиц металлов в обратных мицеллах, позволяют получать наночастицы металлов, стабильные как в жидкой фазе (в мицеллярных растворах и водных дисперсиях), так и в полимерных матрицах или в адсорбированном состоянии на различных твердых носителях. Методы синтеза наночастиц (НЧ) основаны на восстановлении ионов металлов в обратно-мицеллярной системе общего состава $\text{Me}^{n+} (\text{H}_2\text{O})/\text{AOT}/\text{n-алкан}$ активными восстановительными частицами радиолитического восстановления: сольватированным электроном, атомарным водородом или другими радикалами - радиационно-химический синтез [1] или природными флавоноидами – биохимический синтез [2]. Для исследования свойств и функциональной активности стабильных наночастиц удается успешно применять современные физико-химические методы: UV-VIS спектрофотометрии, ТСХ, ВЭЖХ, переменноточковой вольтамперометрии [3]. Для изучения

размерных эффектов используются методы фотонной корреляционной спектроскопии, АСМ и ТСМ. В работе [4] представлены результаты, полученные при использовании ВЭЖХ наночастиц железа, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах в анаэробных условиях. Показана широкая возможность этого метода в изучении природы частиц, их разделении на фракции и в определении условий, влияющих на их адсорбционные свойства. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования НЧ железа, полученных химическим методом. Особое внимание уделено изучению влияния условий синтеза наночастиц железа на их спектральные и хроматографические характеристики. Для химического восстановления ионов железа в обратно-мицеллярной системе в качестве восстановителя использован кверцетин (Q_r). Способ получения наночастиц основан на способности ионов железа к образованию обратимых комплексов с гетероциклическими соединениями (хелаторами) и молекулой кислорода ($mX \dots nFe^{n+} \dots pO_2$), а также последующему агрегированию в организованной дисперсной среде, например, в обратно-мицеллярной системе и формированию наноразмерных частиц Fe_1^{k+} [5].

Предварительно методами переменного-токовой вольтамперометрии и спектрофотометрии было доказано, что формирование наночастиц металлов в организованных мицеллярных системах происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в тройном кислородсодержащем металлокомплексе с частичным переносом заряда [$Me^{n+} \dots Q_r \dots O_2$]. Комплексы кверцетина с Fe^{2+} идентифицированы спектрофотометрически по батохромному смещению полосы оптического поглощения Q_r в присутствии ионов железа и по изменению потенциала восстановления молекулы кислорода в этих растворах. Изучение влияния молекулярного кислорода на образование наночастиц металлов в обратных мицеллах при использовании в качестве восстановителя кверцетина показало, что процесс формирования наночастиц происходит только в присутствии молекулярного кислорода.

Эксперимент

Синтез наночастиц железа

Для получения водно-органических мицеллярных растворов использовали АОТ (бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия, Aldrich или Acros), изооктан (чда), водный раствор соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонон, Merck). Структурная формула Q_r представлена на рис. 1.

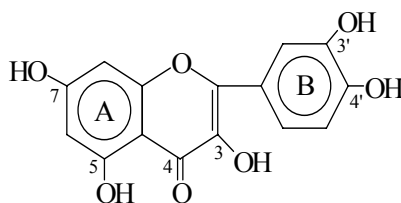


Рис. 1. Структурная формула, кверцетина - 3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонона

В 0.15 М раствор АОТ в изооктане, кверцетин вводили в виде порошка в соответствии с заданной концентрацией, равной 100 мкМ. Раствор выдерживали в течение нескольких суток до полной солубилизации кверцетина. Затем, в соответствии с разными значениями коэффициента солубилизации $\omega = [H_2O]/[AOT]$ от 1,5 до 10,0 добавляли соответствующие количества раствора соли железа выбранной концентрации. В этом эксперименте концентрация соли составляла 0.5 моль/дм³. Таким образом при одинаковой концентрации соли железа в водном пуле, содержание ионов железа в водно-органическом обратно-мицеллярном растворе возрастает пропорционально вводимому количеству водного раствора соли.

Спектрофотометрические измерения

Спектры оптического поглощения исходных растворов Qr/АОТ/изооктан после введения соли железа регистрировали через определенные промежутки времени с помощью спектрофотометра "Specord M-40" относительно раствора АОТ/изооктан. Длина оптического пути кварцевой кюветы - 1 мм.

Метод ВЭЖХ. Аппаратура и материалы

Измерения проводили на хроматографе Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором, позволяющим осуществлять многоволновое детектирование в области 190-360 нм. Колонки для ВЭЖХ (Knauer) из нержавеющей стали длиной 75 мм, внутренним диаметром 2 мм заполняли сухим способом силикагелем МСА-750 с размером частиц 10 мкм. Масса адсорбента в колонке составляла 0,11-0,12 г (определяли по разности взвешиванием на аналитических весах до и после заполнения колонки). В качестве элюента использовали изооктан и его растворы с АОТ и пропанолом-2 (ИПС). Детектирование проводили на длинах волн 230 нм, 254 нм, 280 нм, 330 нм и 360 нм. В исследуемых системах последние две длины волны присущи только раствору НЧ Fe. Поэтому появление пиков при этих длинах волн свидетельствовало об элюировании наночастиц.

Заполненную колонку устанавливали в хроматограф и промывали изооктаном до получения устойчивой нулевой линии. Затем с помощью автосамплера вводили определенный объем раствора наночастиц и элюировали их изооктаном или смесью изооктана с АОТ и ИПС. Скорость элюирования была выбрана равной 100 – 200 мкл/мин.

Обсуждение результатов

Влияние размера водного пула обратной мицеллы на форму и интенсивность полос оптического поглощения наночастиц железа представлено на рис. 2.

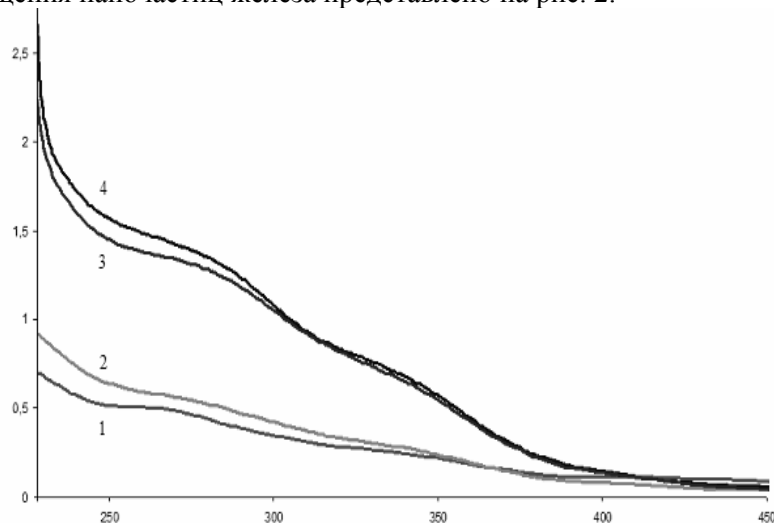


Рис. 2. Спектры оптического поглощения НЧ железа в зависимости от величины ω мицеллярного раствора соли железа. $\omega=1.5$ (1), $\omega=3$ (2), $\omega=5$ (4), $\omega=10$ (5)

Как видно из рисунка, с изменением ω исходного раствора меняется и общая интенсивность спектра поглощения света, что может быть связано с повышением общей концентрации НЧ железа в изучаемой системе и может свидетельствовать о различной природе получаемых наночастиц.

Как было показано ранее, наночастицы железа, синтезированные в мицеллярных растворах АОТ-изооктан радиационно-химическим методом (FePX), при хроматографировании на исходном МСА-750 сильно удерживаются и первые порции не вымываются изооктаном (20-40 колоночных объёмов [4]). Однако, в определенных условиях их удается элюировать и даже до известной степени разделить в адсорбционных условиях.

Аналогично ведут себя НЧхим. Поэтому при разделении НЧхим мы использовали те же условия хроматографирования, что и в случае FePX.

На рис.3-6 приведены хроматограммы НЧхим, синтезированных при различных значениях ω , равных 1,5, 3,0, 5,0 и 10,0.

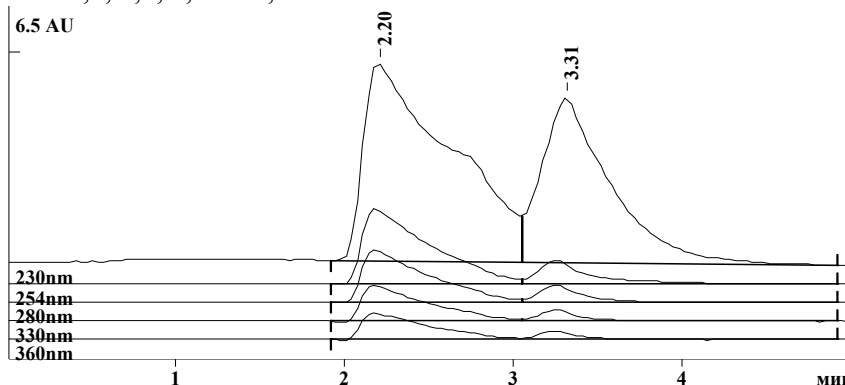


Рис. 3. Хроматограммы мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с $\omega=1,5$. Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Пробу 15 мкл раствора НЧ вводили после предыдущей элюции

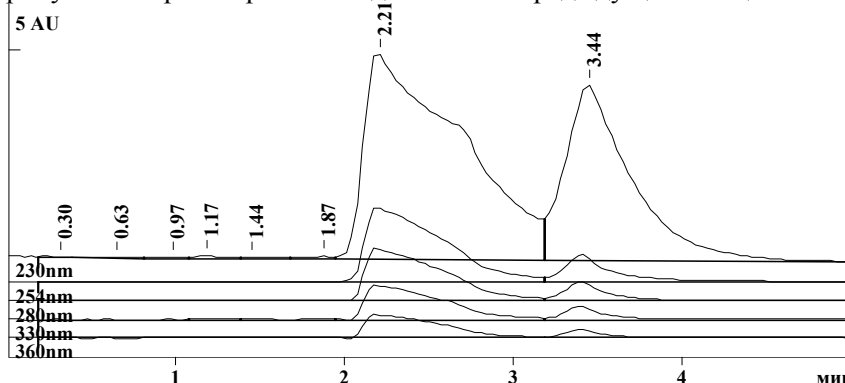


Рис. 4. Хроматограмма мицеллярных растворов рананочастиц (НЧхим) железа с $\omega=3$. Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

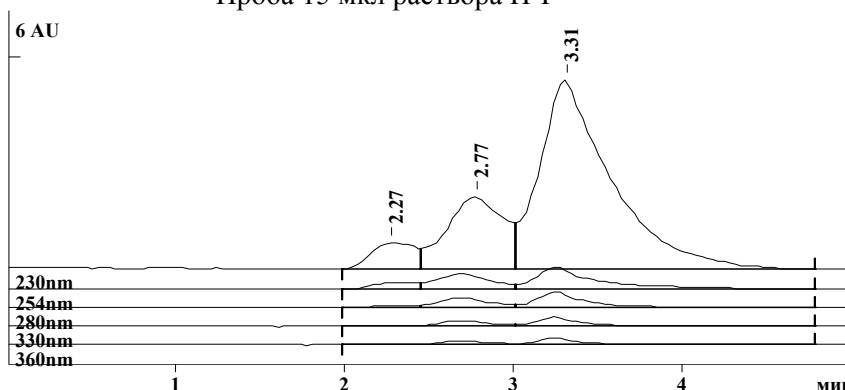


Рис. 5. Хроматограмма мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с $\omega=5$. Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент: - А: изооктан; В - 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

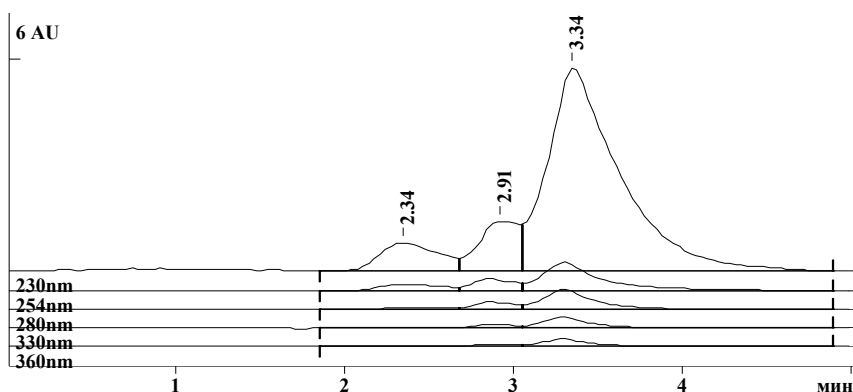


Рис. 6. Хроматограмма мицеллярных растворов наночастиц (НЧхим) железа с $\omega=10$. Колонка 2x75 мм заполнена силикагелем МСА-750, размер частиц 10 мкм. Поток 100 мкл/мин, элюент А: изооктан; В 0.15 М АОТ в изооктане/ ИПС (изопропанол) 1:1; 4% В в А. Проба 15 мкл раствора НЧ

На приведённых хроматограммах для всех образцов различимы три основных пика, которые проявляются и на больших длинах волн, из чего можно сделать вывод о присутствии в каждом пике наночастиц железа. Появление трёх пиков говорит о наличии в системе частиц с различными физико-химическими свойствами.

В табл. 1 приведены результаты обработки полученных хроматограмм: времена удерживания t_R , площади пиков S , суммарной площади хроматограммы $\sum S$, отношения интенсивностей поглощения на различных длинах волн по отношению к поглощению на длине волны 230 нм $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{230}}$ (спектральные отношения).

Из анализа хроматограмм и результатов, представленных в таблице, видно, что на хроматограммах можно различить 3 пика (на первых двух хроматограммах второй пик проявляется в виде плеча с временем удерживания 2.7-2.8 мин) Так же как на спектрофотограмме (рис.2) хроматограммы можно объединить в две группы. Для НЧ с ω 1,5 и 3,0 наиболее интенсивными являются пики с t_R 2, 2.2 мин. У них относительно высокое спектральное отношение на всех и особенно на больших длинах волн.

Таблица 1. Времена удерживания t_R , площади пиков S и отношения интенсивностей поглощения $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{230}}$ внутри пиков

Ω	1,5		3.0		5.0			10.0		
t_R	2,20	3,31	2,21	3,44	2,27	2,77	3,31	2,34	2,91	3,34
S	145,8	60,0	132	63	6,5	34,4	110,9	13,4	18,6	129,2
$\sum S$	205,8		195		151,8			161,2		
$\lambda_{230}/230$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda_{254}/230$	0,39	0,164	0,309	0,168	0,256	0,262	0,099	0,248	0,341	0,100
$\lambda_{280}/230$	0,275	0,124	0,260	0,122	0,091	0,203	0,071	0,088	0,247	0,071
$\lambda_{330}/230$	0,190	0,082	0,170	0,080	0,012	0,130	0,041	0,012	0,144	0,039
$\lambda_{360}/230$	0,144	0,062	0,116	0,055	0,006	0,094	0,029	0,008	0,102	0,026

У второй группы НЧ с $\omega=5$ и 10 наблюдаются три пика с примерно теми же временами удерживания. Однако спектральные отношения в этих пиках значительно отличаются. В пиках с t_R 2.2 мин практически отсутствует поглощение на длинах волн 330 и 360 нм. В пиках 2.7-2.9 мин спектральные отношения достаточно высокие на всех длинах волн, хотя количества вещества (площади пиков) невелики. Пики с t_R 3.3-3.4 мин имеют спектральные отношения более низкие, чем у тех же пиков на первых двух хроматограммах, однако они существенны для всех длин волн. Площади этих пиков составляют 180-210% от площади тех же пиков для $\omega=1,5-3,0$. Интересно отметить, что суммарные площади пиков для НЧ с различными ω располагаются в ряд: $S(\omega 1.5) > S(\omega 3.0) > S(\omega 10) > S(\omega 5.0)$.

Наличие на хроматограммах пиков с близкими временами удерживания для всех ω говорит в пользу предположения, что при всех ω образуются наборы однотипных НЧ. Однако значительные отличия в распределении интенсивности пиков и в значениях спектральных отношений для растворов с различными ω свидетельствует о влиянии размера водного пула мицеллы на соотношение НЧ разного типа.

Заключение

Полученные результаты показали, что метод жидкостной адсорбционной хроматографии позволяет детектировать наноразмерные частицы металлов, исследовать физико-химическую неоднородность НЧ металлов, синтезированных различными методами в обратных мицеллах. В совместных использованиях хроматографии и спектрофотометрии получается дополнительная информация о физико-химических свойствах таких систем.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ проектов 06-08-01014-а; 06-08-01084-а и программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН 4.2 2007 г.

Список литературы

1. Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268.
2. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quecetin.// Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 168. P.87.
3. Е.М.Егорова, А.А.Ревина. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. // Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №3. С.334-345.
4. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Суворова О.В. Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиационно-химическим синтезом в обратных мицеллах //Сорбционные и хроматографические процессы.2007. В печати
5. А.А. Ревина. Заявка 2006106833/28, приоритет изобретения от 07.03.2006 г.