



УДК 541.544+541.183

## Использование метода ВЭЖХ для исследования обратного-мицеллярного раствора наночастиц никеля

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

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 26.04.2010 г.

### Аннотация

Обращено-фазовая хроматография позволила исследовать растворы обратного-мицеллярных растворов: вода-АОТ-изооктан, вода-АОТ-изооктан-нитрат никеля и продуктов, полученных радиационно-химическим восстановлением нитрата никеля в обратном-мицеллярной системе. Показано, что при этом образуются наноразмерные частицы никеля (НЧ Ni). Исследована зависимость интенсивности поглощения исследованных систем от молярного отношения  $\omega = [H_2O]/[AOT]$  и от времени хранения растворов.

**Ключевые слова:** Обращено-фазовая ВЭЖХ, обратный-мицеллярный раствор, наночастицы никеля

RP HPLC was used for investigation of reverse-micelle solutions: water-AOT-iso octane, water-AOT-iso octane – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and product of radiation-chemical process of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reduction. It was shown that Ni nanoparticles are generated during this process. Dependence of absorption intensity on  $\omega$  and time is investigated.

**Keywords:** RP HPLC, reverse-micelle solution, nickel nanoparticles

### Введение

Одним из методов получения наночастиц металлов (НЧ Me) является их синтез в обратном-мицеллярных растворах соответствующих солей металлов, позволяющий регулировать размеры получаемых НЧ за счет изменения объема водной фазы мицеллы и концентрации в ней соли металла. Представляет научный и практический интерес исследование НЧ Me в таких мицеллах - определение их размеров, строения, адсорбционных свойств и т.д. Одним из методов исследования таких систем является жидкостная хроматография для исследования распределения полимерных и мицеллярных систем по размерам (ситовая хроматография) и адсорбционная хроматография, позволяющая исследовать адсорбционные свойства, в основе которых лежат межмолекулярные взаимодействия. Наши предыдущие работы [1-4], посвященные исследованию НЧ серебра, палладия и железа были направлены в основном на исследование взаимодействия НЧ этих металлов с поверхностью силикагеля. Однако, последние работы [5,6] позволили сделать ряд предположений о влиянии размера НЧ Me, которые зависят от соотношения воды и ПАВ в обратных мицеллах. В настоящей работе сделана попытка, используя метод

хроматографии, последовательно исследовать весь процесс формирования НЧ Ni в мицеллярных растворах

### Эксперимент

В данной работе использовали метод ВЭЖХ с обращено-фазовым адсорбентом для изучения последовательно обратно-мицеллярных растворов воды, нитрата никеля и полученных на их основе НЧ Ni. В качестве объектов исследования были выбраны обращённые мицеллярные растворы вода-АОТ-изооктан со значениями  $\omega = 1, 2, 3, 4, 5, 8$ , мицеллы – водный раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -АОТ-изооктан - с такими же значениями  $\omega$  и растворы НЧ Ni-АОТ-изооктан после радиационного синтеза [7].

Измерения проводили на хроматографе Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором, позволяющим осуществлять многоволновое детектирование в области 190-360 нм. Для проведения эксперимента использовали ВЭЖХ колонки из нержавеющей стали диаметром 2 мм и длиной 75 мм. Одна колонка фирмы Knauer, заполненная адсорбентом: Prontosil-C18, вторая была заполнена в лаборатории сорбентом Диасорб ВО СКТ (С16) сухим способом. 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. Детектирование проводили на длинах волн 230, 240, 260, 300, 330 нм. В исследуемых системах последние две длины волны характерны для поглощения НЧ Ni, поэтому появление пиков на этих длинах волн свидетельствовало об элюировании НЧ Ni. Заполненную колонку устанавливали в хроматограф и промывали изооктаном до получения устойчивой нулевой линии. Затем с помощью автосамплера вводили определенный объем исследуемого раствора и элюировали изооктаном. Скорость элюирования была выбрана равной 100 мкл/мин.

### Обсуждение результатов

Как показали наши предыдущие исследования [5,6], НЧ Me, полученные в мицеллярных растворах, сильно удерживаются на силикагеле. Поэтому, чтобы избежать адсорбцию мицелл на остаточных силанольных группах, адсорбенты были протестированы на наличие специфических взаимодействий. Поскольку для обращено-фазового сорбента неполярные адсорбаты обладают наибольшей элюирующей силой, то в качестве элюента был взят изооктан, используемый для приготовления мицеллярных растворов. Для выбора наиболее неполярного сорбента, для которого вклад специфических взаимодействий минимальный, использовали проверку с помощью ряда тестовых соединений: анизол, нитробензол и бензонитрил. Показателем отсутствия полярных групп на сорбенте являлось относительное время удерживания тестового вещества в сравнении со временем выхода не удерживаемого компонента и симметричность пика, которую оценивали по коэффициенту асимметрии, равному отношению площадей пика до и после максимума. Сорбент считали наиболее неполярным, если вне зависимости от полярности тестового соединения коэффициент асимметрии и относительные времена удерживания приближались к единице. Как видно из рис.1 и 2, колонка заполненная сорбентом Диасорб проявила наилучшие качества, по сравнению с колонкой, заполненной сорбентом Prontosil.

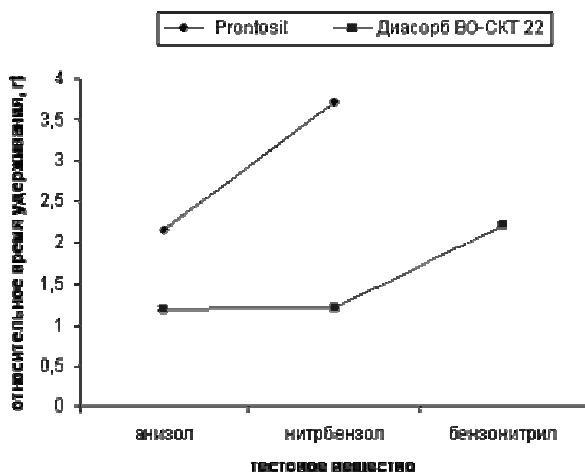


Рис. 1. Относительное время удерживания тестовых веществ различной полярности на колонках, заполненных сорбентами Диасорб и Prontosil

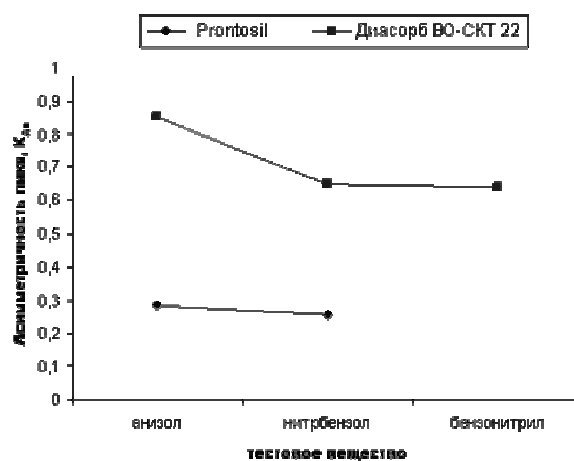


Рис. 2. Асимметричность пиков тестовых веществ различной полярности на колонках, заполненных сорбентами Диасорб и Prontosil

Для проверки того, что полярность сорбента может вызвать необратимую сорбцию исследуемых НЧ Ni, провели ввод одинаковых проб НЧ Ni в каждую из колонок и сверили полученные значения с прямым вводом в детектор хроматографа такого же количества аналита. Полученные данные представлены на рис. 3, который свидетельствует о верности нашего предположения относительно необратимого взаимодействия НЧ Ni с более полярными неподвижными фазами.

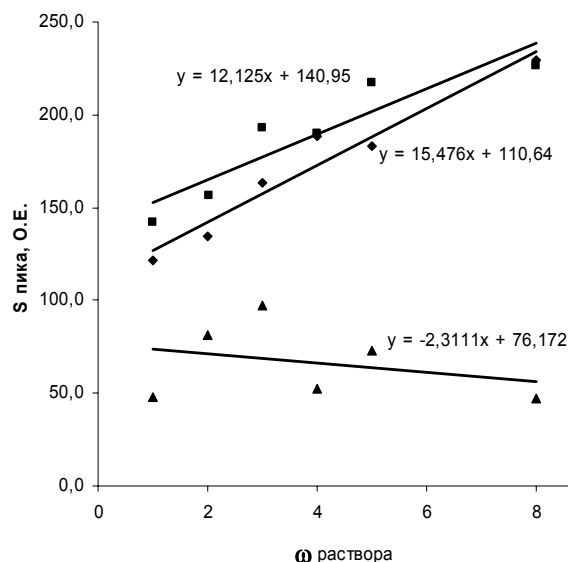


Рис. 3. Влияние  $\omega$  мицеллярного раствора на площадь пиков НЧ Ni, введенных непосредственно в детектор и через колонки с сорбентом:  $\blacklozenge$  мицеллы без колонки,  $\blacksquare$  колонка с сорбентом Диасорб ВО СКТ,  $\blacktriangle$  колонка с сорбентом Prontosil

Для подтверждения протекания реакции восстановления мицеллярного раствора соли никеля  $\gamma$ -излучением, а также для выявления различий во временах удерживания и спектральных отношениях пиков, полученных в выбранных условиях

для исходного мицеллярного раствора, раствора соли металла и НЧ Ni, были хроматографированы все выбранные растворы.

На рис.4-6 приведены хроматограммы мицеллярных растворов вода-изооктан-АОТ, водный раствор нитрата никеля – АОТ и мицеллярного раствора НЧ Ni для  $\omega = 5$ .

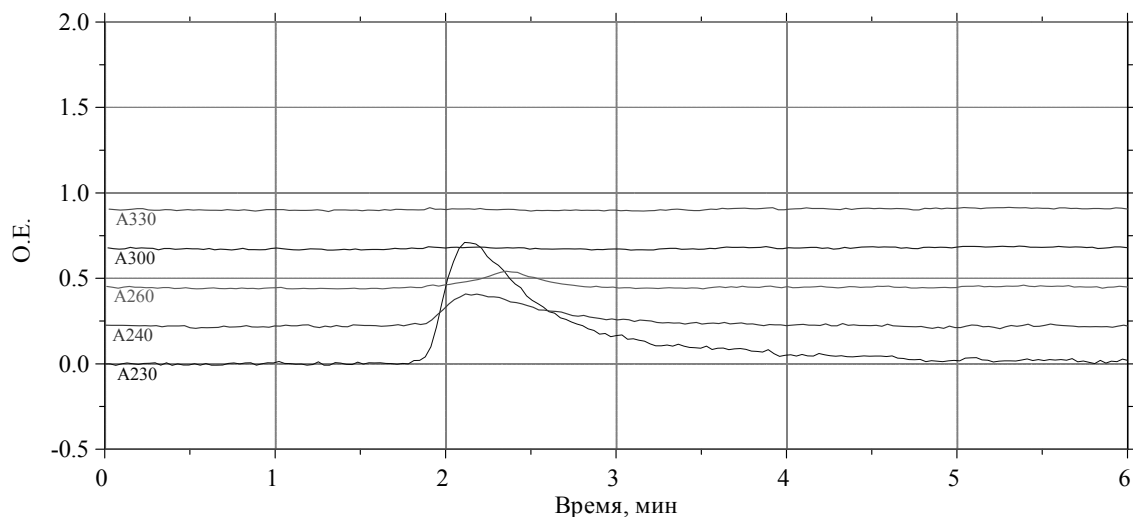


Рис. 4. Хроматограмма мицеллярного раствора изооктан-АОТ-вода  $\omega = 5$  на колонке, заполненной сорбентом Диасорб ВО-СКТ 22, при элюировании изооктаном

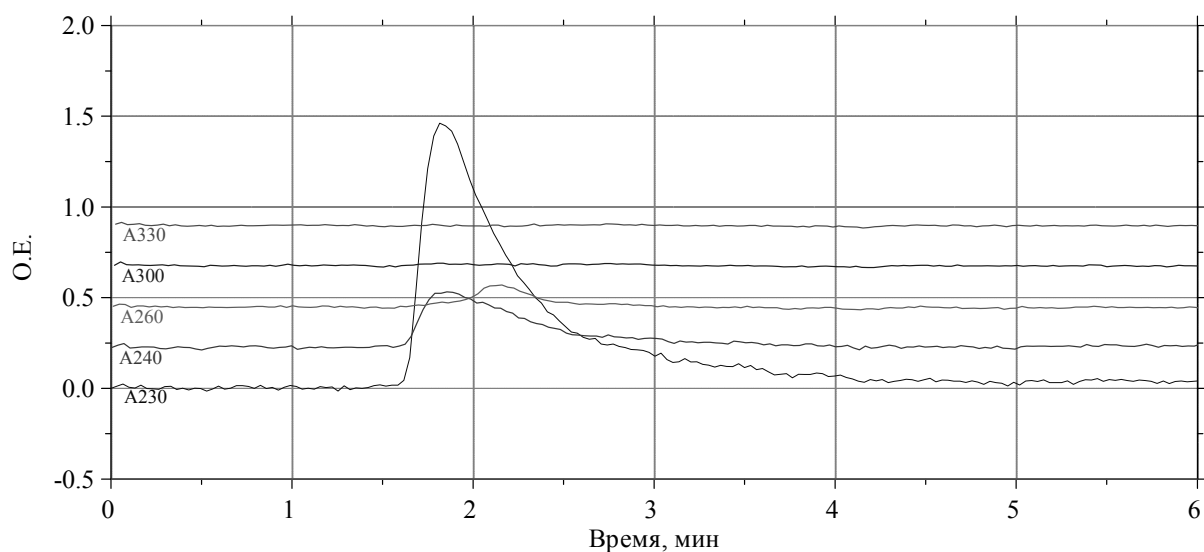


Рис. 5. Хроматограмма мицеллярного раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в среде изооктан-АОТ-вода  $\omega = 5$  на колонке, заполненной сорбентом Диасорб ВО-СКТ 22, при элюировании изооктаном

Из приведённых рисунков видно, что меняется как интенсивность пиков при переходе к разному типу образцов, так и их спектральное отношение, которое проявляется в появлении пика на длинах волн 300 и 330 нм и увеличению их интенсивности. Это свидетельствует о том, что внутри мицелл образуются НЧ Ni, имеющие полосы поглощения в длинноволновой области. Взаимодействия всех исследованных видов мицелл с адсорбентом и изооктаном остается примерно одинаковым, так как времена их выхода практически совпадают.

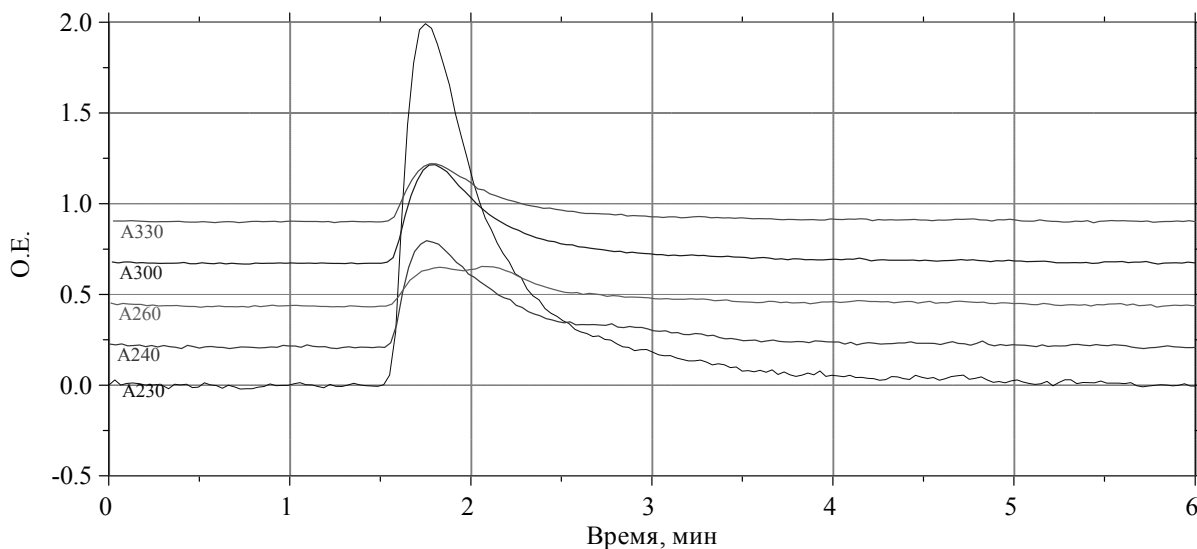


Рис.6. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ Ni, полученных в среде вода-АОТ-изооктан  $\omega = 5$  на колонке, заполненной сорбентом Диасорб ВО-СКТ 22, при элюировании изооктаном

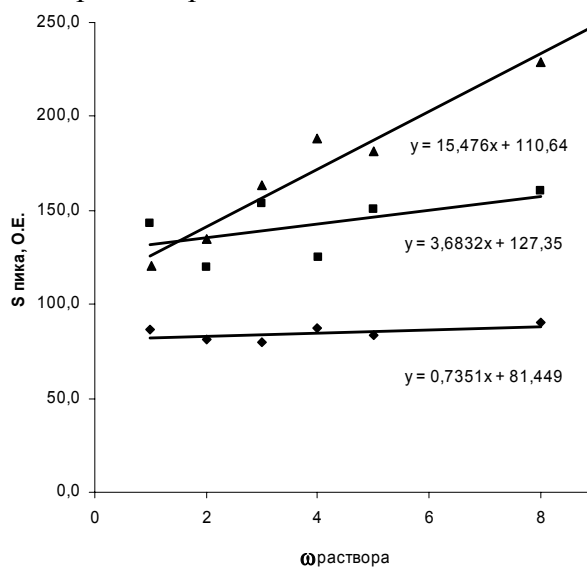


Рис. 7. Сравнение площадей пиков исходных обратных мицелл, обратных мицелл, содержащих соли Ni и мицелл с НЧ Ni через два дня после синтеза в зависимости от  $\omega$  раствора: ◆ мицеллы с водой, ■ мицеллы с раствором соли Ni, ▲ мицеллы с НЧ Ni через два дня после синтеза;  $\lambda_{\text{дет.}} = 230$  нм

Сравнение площадей пиков для растворов с разными  $\omega$  для исследуемых образцов приведено на рис.7. Видно, что зависимость между величиной площади пика и  $\omega$  раствора для исходного образца отсутствует, наблюдается слабая зависимость для раствора соли Ni в обратном-мицеллярном растворе и просматривается явная корреляция для НЧ Ni. Однако на фоне общего возрастания сигнала для раствора НЧ с увеличением  $\omega$  со временем не наблюдали такой зависимости (рис.8). Как видно из рисунка, со временем интенсивность поглощения мицеллярных растворов наночастиц, выраженная в площадях их пиков увеличивается до примерно одинакового значения для всех  $\omega$ .

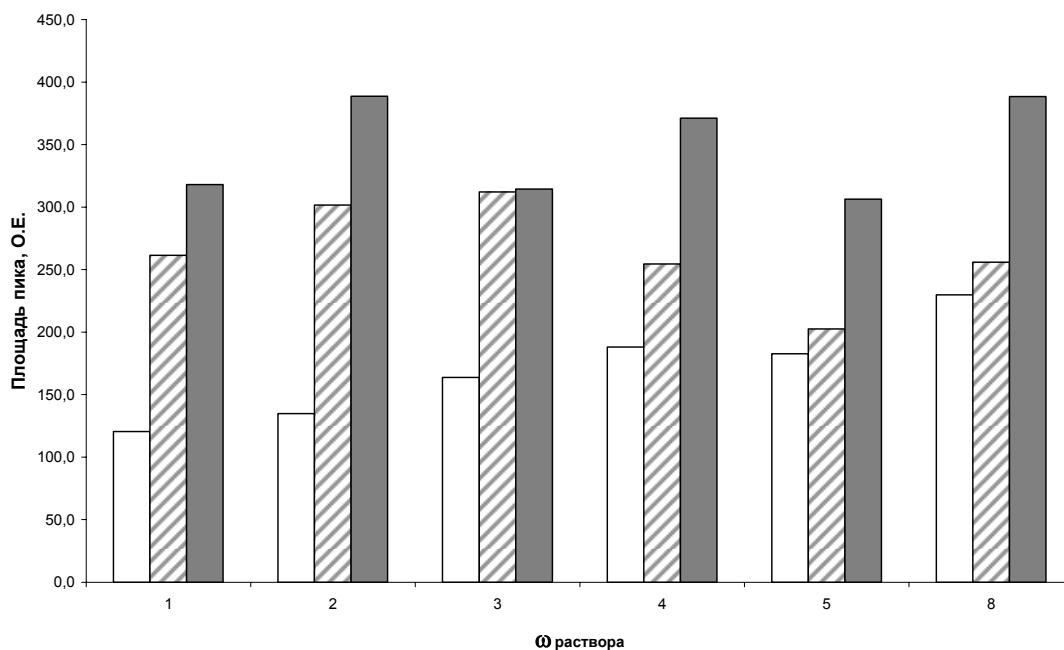


Рис. 8. Сравнение площадей пиков мицеллярных растворов НЧ Ni в зависимости от  $\omega$  исходного раствора с течением времени:  $\square$  мицеллы с НЧ Ni через два дня после синтеза,  $\square$  мицеллы с НЧ Ni через неделю после синтеза,  $\blacksquare$  мицеллы с НЧ Ni через месяц после синтеза;  $\lambda_{\text{дет.}} = 230$  нм

## Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Мицеллярный раствор НЧ Ni отличается по своим спектральным характеристикам от исходного мицеллярного раствора и мицеллярного раствора соли.

2. Для ряда сорбентов наблюдается отсутствие необратимой сорбции полярных соединений, что позволяет использовать обращено-фазовый вариант ВЭЖХ для исследования адсорбционных свойств мицеллярных растворов.

3. При использовании метода ВЭЖХ было подтверждено образование НЧ Ni в мицеллярном растворе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  под воздействием  $\gamma$ -излучения.

4. Влияние величины  $\omega$  для мицеллярного раствора  $\text{H}_2\text{O}$ -АОТ-изооктан на высоту пика не наблюдается, слабо выражено для мицеллярного раствора соли и имеется корреляция между площадью пика для раствора НЧ Ni и величиной  $\omega$  для вновь приготовленных НЧ. Со временем такая зависимость исчезает.

5. Наблюдается неоднородность пиков исследуемых соединений, которая проявляется в смещении максимума пика на разных длинах волн. Так, для пика на хроматограмме НЧ Ni при  $\lambda_{\text{дет.}}$  260, 300 и 330 нм максимум поглощения наблюдается при 1.78 мин., тогда как при  $\lambda_{\text{дет.}}$  260 нм - при 2.15 мин.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-08-00566-а, РФФИ-09-08-00758-а и Программы Президиума РАН П 8*

## Список литературы

- 1.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.6. С.689-700
- 2.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Кезиков А.Н. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.2. С.265-272
- 3.Белякова Л.Д., Буланова А.В., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып.1. С. 98-105
- 4.Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием  $\gamma$  –облучения, по данным газовой хроматографии. // Защита металлов. 2008. Т. 44. Вып.2. С. 177-182.
- 5.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Ларионова А.О., Суворова О.В., Паркаева С.А. Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиохимическим методом в обратных мицеллах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып.1. С.
- 6.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Суворова О.В., Белякова Л.Д. Хроматографические и оптические характеристики стабильных наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах в присутствии кверцетина в качестве восстановителя // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1. С. 60-65
- 7.Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Синтез и свойства наноразмерных наночастиц никеля и нанокompозитов на их основе. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т.44. Вып.4. С.400-403.

---

**Ларионов Олег Георгиевич** – д.х.н., профессор гл.научн.сотр., Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Волков Анатолий Александрович** – стажер-исследователь, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ревина Александра Анатольевна** – д.х.н., профессор, вед.научн.сотр., Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Белякова Любовь Дмитриевна** – д.х.н., профессор вед.научн.сотр., Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Коломиец Людмила Николаевна** – к.х.н ст.научн.сотр., Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Larionov Oleg G.** – The main scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Volkov Anatolii A.** – the junior scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Revina Alexandra A.** – professor, the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Belyakova Luibov D.** – the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, professor, Moscow

**Kolomiets Ludmila N.** – PhD, the senior scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow