



УДК 541.544+541.183

## Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиохимическим методом в обратных мицеллах

Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А.,  
Ларионова А.О., Паркаева С.А.

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

Суворова О.В.

*ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», Москва*

Поступила в редакцию 26.04.2010 г.

### Аннотация

Методами спектрофотометрии и хроматографии исследованы стабильные наночастицы железа, синтезированные радиационно-химическим (НЧ FePX) методом в обратных мицеллах при различных значениях степени гидратации,  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ . Выбраны условия хроматографирования, при которых достигнуто разделение наночастиц железа на два пика. Показано, что хроматографические характеристики получаемых наночастиц зависят от степени гидратации мицеллярных растворов и, соответственно, размера водного пула мицелл, который влияет на оптические и адсорбционные свойства получаемых наноструктур.

**Ключевые слова:** хроматография, наночастицы железа, радиохимический синтез, адсорбция

Stable iron nanoparticles synthesized radio-chemically (NP FeRCh) in the inversed micelles at different values of hydration degree  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$  were investigated using chromatography and spectrophotometry.

There were chosen chromatography conditions under which iron nanoparticles are divided into two peaks. It was shown that chromatographic characteristics of received nanoparticles depends on hydration degree of micelle solution and correspondingly on dimension of micelles water pool, which influence in its turn on optical and adsorption properties of the receiving nanostructures.

**Keywords:** chromatography, iron nanoparticles, radio-chemical synthesis, adsorption

### Введение

Настоящий технологический прорыв в области создания новых материалов с уникальными свойствами возможен только на базе самых передовых фундаментальных исследований в области физической химии наноструктур. Важное

место принадлежит и стабилизированным в обратных мицеллах металлосодержащим наноагрегатам, уникальные оптические свойства которых во многом обусловлены наличием у них в УФ и видимом диапазоне спектра полос поглощения плазменного резонанса, возникающих вследствие коллективных колебаний свободных электронов, ограниченных поверхностью наночастиц [1, 2]. Методом радиационно-химического синтеза в водно-органической обратно-мицеллярной среде получают стабильные наноструктурные металлические частицы, имеющие характерные спектры оптического поглощения и высокую адсорбционную способность при контакте с подложками из различных материалов [2-6]. Использование обратных мицелл в качестве микрореакторов для формирования наноразмерных частиц металлов позволяет в широком интервале изменять параметры системы, условия синтеза и, таким образом, влиять на стабильность, структуру и свойства наноагрегатов. Кроме того, изучая изменение концентрации наночастиц и формы их спектров оптического поглощения в мицеллярном растворе после контакта с поверхностью адсорбентов, можно делать выводы о сорбционных свойствах различных материалов. В настоящей работе нами поставлена задача синтезировать НЧ FePX в обратно-мицеллярных растворах, использовать спектрофотометрические и хроматографические методы анализа для исследования их свойств в жидкой фазе и изучения адсорбции на силикагеле. Особое внимание в работе уделено изучению влияния условий синтеза частиц в зависимости от размера водного пула обратных мицелл на адсорбционные свойства наночастиц железа и на их спектральные и хроматографические характеристики.

## Эксперимент

### Синтез наночастиц и спектрофотометрические измерения

Наноразмерные частицы железа, НЧ FePX, были получены восстановлением ионов  $Fe^{2+}$  в обратно-мицеллярных растворах  $Fe^{2+}/H_2O/AOT/$ изооктан под воздействием ионизирующего излучения  $\gamma$ -лучей  $^{60}Co$  [3, 6].

Для синтеза использовали 0,3 М водный раствор соли  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в 0,15 М растворе АОТ [бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия] в изооктане. Приготовленные растворы для удаления кислорода предварительно барботировали гелием или аргоном и облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  на установке ГУРХ-100000. Было выбрано постоянное значение поглощённой дозы 10 кГр.

Исследована серия мицеллярных растворов с различными  $\omega$  (отношение молярных концентраций воды и ПАВ в органической фазе обратных мицелл), равными 1,5; 5; 10. Поскольку концентрация ионов  $Fe^{2+}$  в водном ядре мицеллы была постоянной, то общее содержание ионов металла в мицеллярной системе увеличивалось пропорционально значению  $\omega$  и составляло 1,2мМ, 4,0мМ и 8,0 мМ.

Спектры оптического поглощения исходных растворов образцов после облучения регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40" относительно раствора АОТ/изооктан в присутствии кислорода воздуха при комнатной температуре. Длина оптического пути кварцевой кюветы составляла 1 мм. Электронно-дифракционные картины НЧ FePX были получены в Институте минерального сырья и природных ресурсов проф. В.Т. Дубинчуком.

### 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 80 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, 254, 280, 330 и 360 нм. В исследуемых системах последние три длины волн присущи только поглощению раствором НЧ. Поэтому появление пиков на этих длинах волн свидетельствовало об элюировании наночастиц металлов.

Колонку промывали элюентом до получения устойчивой нулевой линии. Затем с помощью автосамплера вводили определенный объем раствора наночастиц и элюировали их изооктаном или смесью изооктана с АОТ и изопропилового спирта (ИПС). Скорость элюирования была выбрана равной 100 – 200 мкл/мин.

### Обсуждение результатов

Спектр оптического поглощения наночастиц сразу после облучения представляет собой три слабозапрещённые полосы в области 220-500 нм и мало интенсивное поглощение в диапазоне от 500 до 800 нм. В пострadiационный период ( $\Delta t > 80$  сут) интенсивность «полос» в области 220-500 нм постепенно возрастает и появляется полоса поглощения наночастиц в области длин волн больше  $\sim 600$  нм. Изменения спектра оптического поглощения наночастиц железа в обратно-мицеллярном растворе с  $\omega=1,5, 5$  и  $10$  в зависимости от времени хранения облучённых образцов представлены на рис. 1.

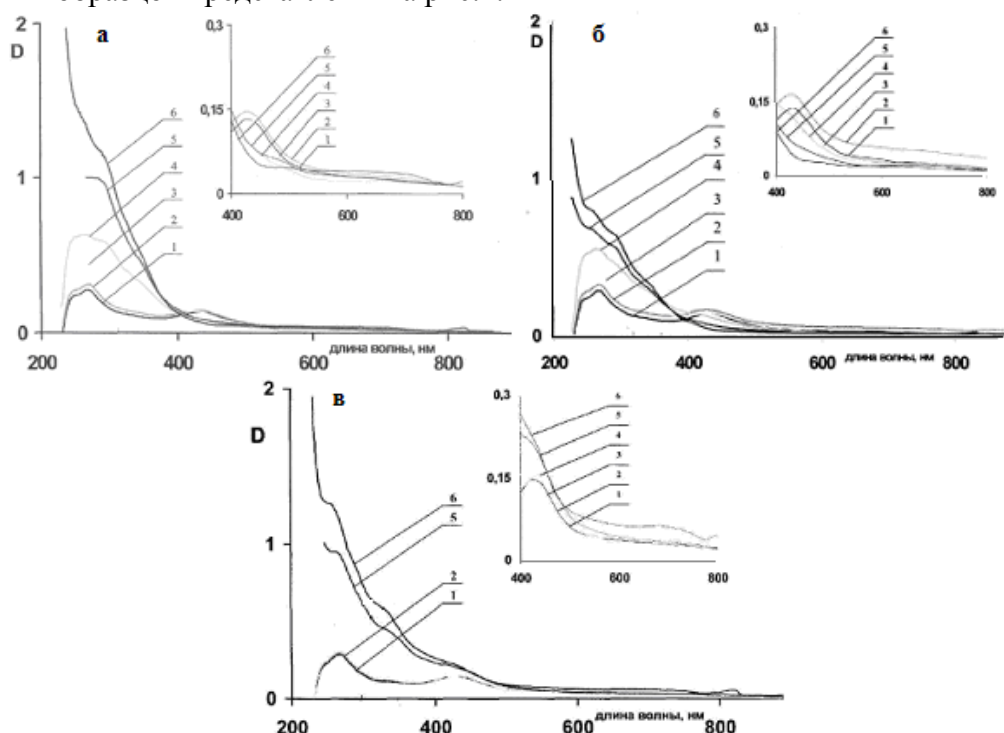


Рис. 1. Изменение спектров оптического поглощения  $\gamma$ -облучённого мицеллярного раствора наночастиц железа  $\omega=10$  (а),  $\omega=5$  (б),  $\omega=1,5$  (в) в зависимости от времени хранения в темноте: 1 – 15 мин, 2 – 1 час, 3 – 20 часов, 4 – 8 суток, 5 – 36 суток, 6 – 68 суток. На вставках показана эволюция спектра в области 400-800 нм

Увеличение интенсивности полосы в красной области спектра позволяет сделать вывод о формировании в пострadiационный период частиц более крупных размеров, что подтверждено результатами электронной микроскопии. Фотография частиц железа представлена на рис.2, а на рис.3 изображена микродифракционная картина НЧ FePX.

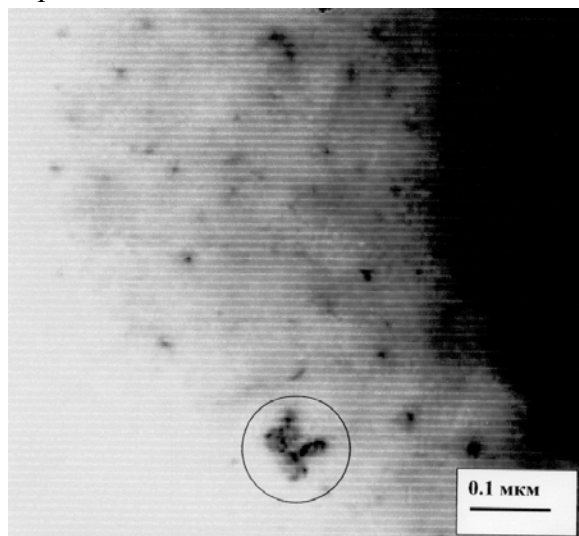


Рис. 2. Тонкодисперсные частицы  $\beta$ -железа

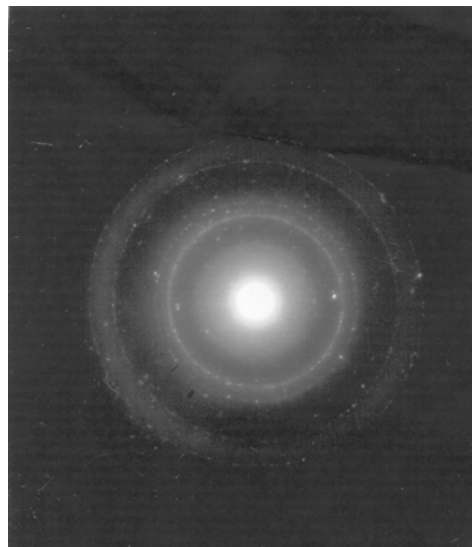


Рис. 3. Микродифракционная картина с выделенного участка на рис.2

В правой части снимка наблюдается плёночное выделение  $\beta$ -железа и сульфата натрия с углеродом. С выделенного круга участка получена кольцевая микродифракционная картина (рис.3), которая подтверждает кристаллическую структуру наноразмерного  $\beta$ -железа.

Полученная микродифракционная картина имеет значимые отличия от результатов, полученных в работе [7], синтез частиц в которой проводился другими методами и не привёл к обнаружению металлических НЧ  $\beta$ -железа.

Исследование наночастиц железа в мицеллярных растворах с помощью ВЭЖХ показало, что при хроматографировании на колонке с исходным МСА-750 НЧ FePX сильно удерживаются и первые порции не вымываются изооктаном до 20-40 колоночных объёмов. Поэтому было решено провести элюирование в градиентном режиме с использованием изопропанола (элюент А – изооктан, Б – раствор ИПС/изооктан 1:1; 0-1 мин. – 100%А, 1-4 мин. Повышение содержания Б с 0 до 5%, 4-6 мин. – с 5 до 7% Б, регенерация 12 мин чистым изооктаном). На рис. 4(а) приведена полученная в этих условиях хроматограмма. Видно, что и в этих условия основная масса НЧ сильно удерживается силикагелем, и только их небольшая часть, имеющая полосы поглощения в коротковолновой области УФ-спектра, выходит из колонки. Аналогичную картину наблюдали для НЧ серебра [7]. На рис.4 (б, в) приведены полученные в тех же условиях хроматограммы FePX( $\omega$ 5) и FePX( $\omega$ 10) соответственно.

Как видно из рисунков, на всех хроматограммах имеется пик 1,07-1,09мин. Вторые пики (1,94-2,24 мин) по мере роста  $\omega$  смещаются в область меньших времён, причём их интенсивность растёт. Время удерживания третьих пиков (6,3-6,7 мин) растёт с возрастанием  $\omega$ , несколько увеличивается их интенсивность  $I$ , появляется поглощение при длинах волн 330 и 360 нм. Спектральное отношение  $I(\lambda_{330})/I(\lambda_{230})$

растёт от 0,008 до 0,030, а  $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  до 0,026, что указывает на детектирование в этом пике наночастиц.

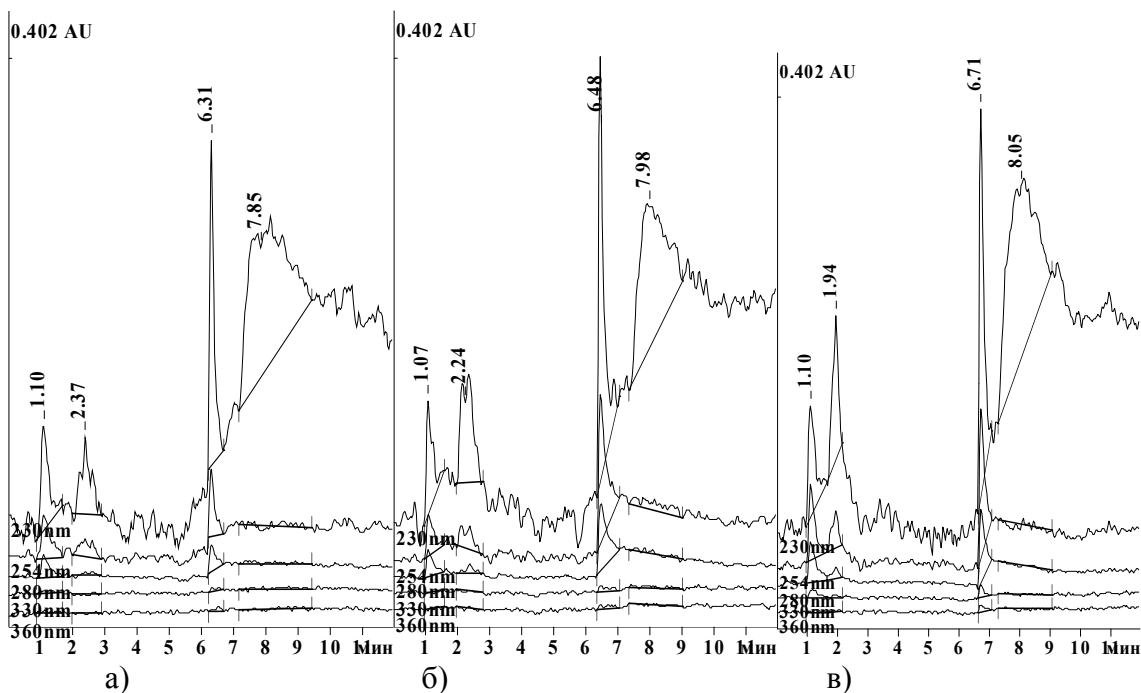


Рис. 4. Хроматограммы проб FePX( $\omega$  1,5) (а), FePX( $\omega$  5) (б), FePX( $\omega$  10) (в) на силикагеле МСА-750, 2x80 мм, расход 200мкл/мин; градиентное элюирование А – изооктан, Б – ИПС/изооктан 1:1, 0-1 мин. – А, 1-4 мин – 5%Б, 4-6 мин. 7%Б, Проба 15мкл мицеллярного раствора НЧ FePX

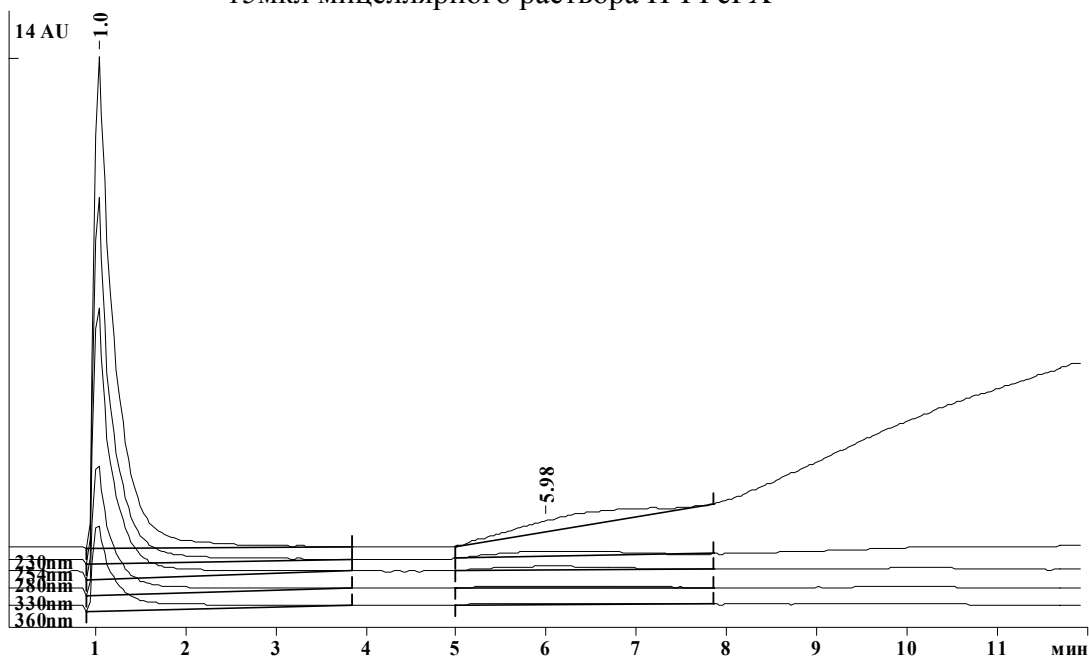


Рис. 5. Хроматограмма 15 мкл пробы FePX(□ 10); градиентное элюирование А – 0,15М АОТ/изооктан, Б – ИПС/изооктан 1:1, 0-1 мин. – А, 4 мин – 10%Б, 6 мин. 15%Б, 12 мин – 100% Б. Скорость потока 200 мкл/мин

При элюировании НЧ на хроматограмме появляется пик АОТ, вероятно образующийся в результате частичного разрушения мицеллярной оболочки.

Поверхность силикагеля становится доступной для полярных взаимодействий и наночастицы даже в присутствии ИПС почти не элюируются из колонки. Для придания поверхности силикагеля гидрофобных свойств колонку промывали 0,15 М раствором АОТ/ИПС(1:1), после чего в градиентном режиме для 15 мкл НЧ FePX( $\omega$ 10) была получена хроматограмма, приведённая на рис.5.

Анализ хроматограммы мицеллярных растворов наночастиц элюентом, содержащим АОТ, показывает, что наночастицы элюируют из колонки вместе с пиком АОТ, причём элюируют частицы, поглощающие при всех длинах волн. Спектральное отношение  $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  для первого пика равно 0,19, для второго 0,1. Общая площадь элюируемых пиков почти в 20 раз превышает площадь пиков, элюируемых при использовании в качестве элюента растворов изооктан/ИПС. Объем выхода первого пика близок к мертвому объёму колонки (0.21 мл). Учитывая полученный результат, дальнейшее хроматографирование НЧ проводили в изократическом режиме при концентрациях 0,003 М АОТ/изооктан. На рис.6 приведены хроматограммы проб FePX( $\omega$ 1,5), FePX( $\omega$ 5) FePX( $\omega$ 10) в этих условиях.

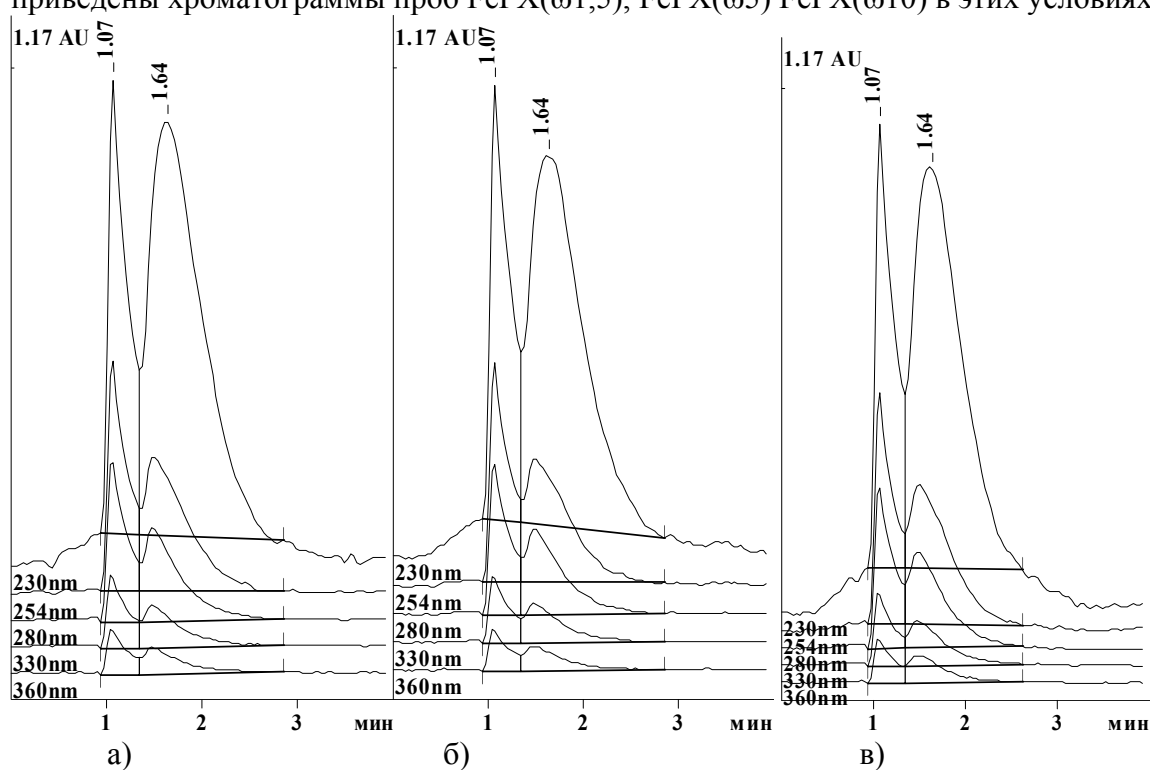


Рис. 6. Хроматограмма 2 мкл. пробы НЧ FePX( $\omega$ 1.5) (а), FePX( $\omega$ 5) (б), FePX( $\omega$ 10) (в), Изократический режим. Элюент 0,003 М АОТ/изооктан. Скорость потока 200 мкл/мин

На рис.7 представлены хроматограммы изократического элюирования раствором изооктана, содержащим 0,003 М АОТ/изооктан и 2 объёмных % ИПС.

Приведённые 4 серии экспериментов показывают, что растворы НЧ прочно удерживаются на поверхности исходного силикагеля МСА-750 и начинают выходить из колонки только после адсорбции определённого количества НЧ, видимо, после насыщения его адсорбционной ёмкости. При этом наночастицы выходят с тем же объёмом удерживания, что и АОТ. Площадь пика составляет для FePX( $\omega$ 10) около 90 AU\*сек/мкл (AU – единица оптической плотности), спектральное отношение в максимуме пика  $\lambda_{360}/\lambda_{230}$  равно 0,18. Опираясь на эти величины, можно сказать, что при элюировании раствором 0,15 М АОТ/изооктан с

последующим добавлением ИПС до 50% (рис.7.) элюируется 16% НЧ. Причём спектральное отношение  $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  в максимуме пика равно 0,19, т.е. близко к тому, которое соответствует элюирования НЧ после насыщения колонки НЧ.

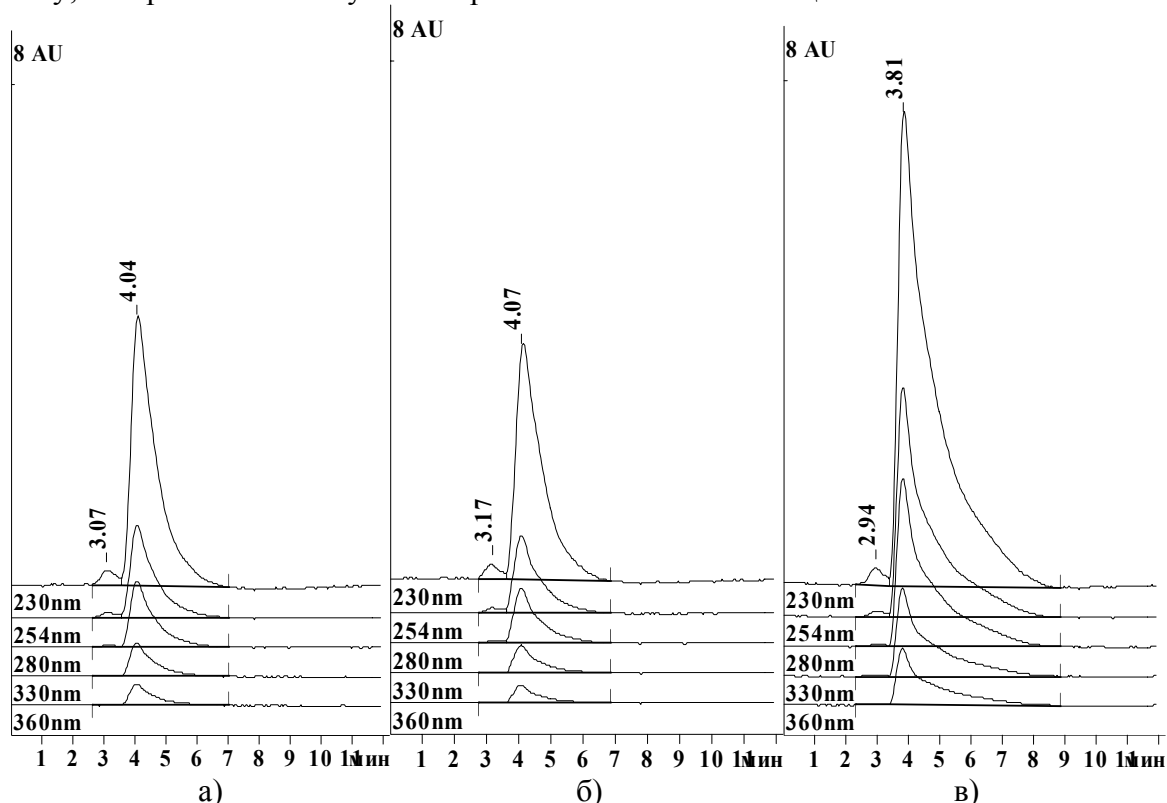


Рис. 7. Хроматограмма 2 мкл. мицеллярного раствора НЧ FePX( $\omega$ 1,5) (а), FePX( $\omega$ 5) (б), FePX( $\omega$ 10) (в), в изократическом режиме. Элюент 0,003 М АОТ/изооктан, содержащий 2 объёмных % ИПС. Скорость потока 100 мкл/мин

При элюировании 0,003 М раствором АОТ/изооктан образуется 2 пика. Общее количество элюируемых НЧ в двух пиках составляет 37%, максимальное спектральное отношение  $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  для первого пика равно 0,16, для второго 0,10.

При введении в элюент 2% ИПС и снижении скорости элюирования до 100 мкл/мин, как видно из рис.11, спектральное отношение  $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  в максимуме пика равно 0,11, общая площадь пика приближается к 100%. Поскольку при этом время удерживания остается больше времени удерживания несорбирующегося вещества, можно сделать вывод, что разделение проходит в адсорбционном режиме. Так же по последней приведённой серии экспериментов (рис. 7) можно отметить основные закономерности о влиянии величины  $\omega$  на ряд хроматографических параметров. Время удерживания основного пика для  $\omega$  1,5 и 5 при переходе к  $\omega$  10 снижается (с 4,04 и 4,07 до 3,81 мин.), тогда как увеличивается интенсивность пика (площадь возрастает со 189 и 161 AU\*сек до 466), его ширина и интенсивность на более высоких значениях длин волн ( $I(\lambda_{360})/I(\lambda_{230})$  в максимуме пика для  $\omega$  1,5 и 5 равна 0,081 и 0,070, а для  $\omega$  10 – 0,119)

## Заключение

Исследование наночастиц железа (НЧ), синтезированных радиохимическим восстановлением ионов железа в обратномицеллярных водных растворах вода/АОТ/изооктан, показало:

1. Формирование наноразмерных частиц железа протекает и в пострadiационный период. При этом наряду с ростом общей интенсивности спектра зарегистрировано увеличение поглощения в области около 600 нм, что свидетельствует об агрегации частиц.

2. По данным электронной микроскопии более крупные частицы имеют структуру  $\beta$ -железа.

3. При взаимодействии с силикагелем НЧ в растворе изооктана ведут себя как полярные объекты, сильно удерживающиеся на его поверхности. После насыщения силикагеля наночастицами, они вымываются с колоночным объемом со спектральным отношением, близким к спектральному отношению в растворе.

4. Модифицирование поверхности силикагеля смесью растворов: 0.15 М АОТ/изооктан с изооктан/изопропанолом в соотношении 1:1 позволяет элюировать НЧ в виде пика со временем выхода, близким к мертвому времени колонки без изменения спектральных характеристик исследуемого раствора.

5. В изократическом режиме НЧ Fe могут быть разделены на два пика. Спектральные отношения пиков отличаются. Общее элюируемое количество НЧ в этом случае составляет  $\approx 37\%$ . При добавлении в элюент изопропанола разделение ухудшается, но возрастает выход НЧ.

## Список литературы

1. Докучаев А.Г., Мясоедов Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов серебра в обратных мицеллах под действием  $\square$ -облучения // Химия высоких энергий. 1997. Т.31. №5. С. 353-357.

2. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубинчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Российский химический журнал. 2006. Т.1. №4. С.55-60.

3. Ларионов О.Г., Ревина А.А., Беякова 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.

4. Алексеева Е.Ю., Ревина А.А. Изучение адсорбции металлических ( $Ag_n^{m+}$ ) и биметаллических наночастиц (Ag/Cu) на силикагеле // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства электронной техники): Монографический сборник //Ред.: Белянин А.Ф., Самойлович М.И. М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2003. С. 131-137.

5. Алексеев А. В., Ревина А.А., Клещева С.М., Цветков Ю.М., Самойлович М. И. Радиационно - химическое модифицирование опалов наночастицами серебра. // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства электронной техники): Монографический сборник. С. 34-36.

6. Ларионов О.Г., Романов А.В., Ревина А.А. Использование хроматографии для изучения адсорбции стабильных наночастиц серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.2. С. 242-249.



7. Wilcoxon J.P., Provencio P.P. Use of surfactant micelles to control the structural phase of nanosize iron clusters // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 9809-9812.

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

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

**Ларионов Олег Георгиевич** - гл.научн.сотр. ИФХЭ РАН, д.х.н., профессор, 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

**Ларионова Александра Олеговна** - младший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Паркаева Светлана Александровна** - аспирант ИФХЭ РАН, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Суворова Ольга Валентиновна** - директор ООО «Лаборатории нанокompозитных материалов», Москва

**Revina Aleksandra A.** - the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, professor, Moscow

**Larionov Oleg G.** - The main scientific worker of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, Moscow

**Volkov Anatoliy A.** - the junior scientific worker of A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Larionova Aleksandra O.** - the junior scientific worker of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian academy of sciences, Moscow

**Parkaeva Svetlana A.** - the post graduate student of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian academy of sciences, Moscow

**Suvorova Ol'ga V.** - the director of ООО «Nanocomposite Materials Laboratory, LLC (Lanacom, LLC)», Moscow