ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНОГО ОДНОДОМЕННОГО МАГНЕТИТУ НА АДСОРБЦІЙНУ ІММОБІЛІЗАЦІЮ КОМПЛЕКСІВ Au^{3+}

Камінський Олександр Миколайович[1]
Науковий керівник: д-р. ф.-м. наук, професор Горбик П.П.[2]
[1]Житомирський державний університет імені Івана Франка,
[2]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Україна

Вибір однодоменного магнетиту в якості вихідного матеріалу для синтезу нанокомпозитів обумовлений його унікальними фізико – хімічними властивостями, зокрема: прийнятними біосумісністю і біодеградабельністю; можливостю керування рухом наночастинок в рідких середовищах за допомогою зовнішнього магнітного поля; застосуванням на стадіях розділу і вилучення адсорбентів методом магнітної сепарації тощо.. До особливостей однодоменного стану магнітних частинок можна віднести однорідність намагніченості при будь-яких значеннях і напрямках магнітного поля, можливість існування доменів не тільки в твердотільних феро- і феримагнітних сплавах і сполуках, а й в рідких середовищах (суспензіях і колоїдах). [1, с. 289 – 290]

Актуальність даного дослідження пов'язана також з потребою пошуку ефективних сорбційних технологій вилучення та концентрування дорогоцінних металів, таких як платина, золото та срібло, із рідких середовищ.

Метою даної роботи є: вивчення впливу природи поверхні магніточутливого нанокомпозиту Fe_3O_4/ γ – АПС на адсорбційну іммобілізацію комплексів золота(III).

Синтез магнетиту [2, с. 165 – 198] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно стехіометрії реакції:

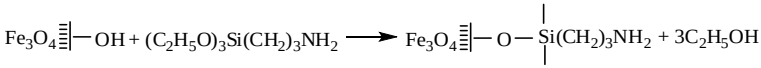
$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8NH_3 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8NH_4^+ .$$

Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою.

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала S = 90 м^2/г, середній розмір частинок 3 – 24 нм, а кількість реакційноздатних -OH груп поверхні становила 2,2 ммоль/г.

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ – амінопропілтриетоксисиланом (γ – АПТЕС) здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [2, с. 165 – 198].

В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ-амінопропільних груп. Відбувається реакція поліконденсації за схемою:



На поверхні магнетиту формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації. Для підтвердження утворення на поверхні відповідних зв'язків синтезований НК Fe_3O_4/γ – АПС, було досліджено методами ІЧ - Фур'є спектроскопії та трансмісійної електронної спектроскопії. Встановлено, що характер форми вихідного магнетиту та НК, Fe_3O_4/γ-АПС не змінюється, що свідчить про утворення структури типу ядро – оболонка.

Методом термодесорбції азоту визначено питому поверхню НК Fe_3O_4/γ-АПС ($S_{пит}$=90 м^2/г), а методом термогравіметичного аналізу та шляхом титрування визначено кількість реакційноздатних функціональних –NH_2 груп поверхні, яка становила 2,4 ммоль/г.

Дослідженнями спектрів N1s зразків НК Fe_3O_4/γ-АПС методами РФС встановлено наявність у складі амінопропільних кінцевих -NH_2 (активних непроторованих) та [-NH_3]$^+$ (протонованих) груп, їх співвідношення становить 60:40%.

Розчини Au^{3+} готували так: точну наважку золота (99,9% вмісту чистого металу), яку зважували на електронних аналітичних терезах, розчиняли в суміші концентрованих кислот HNO_3 (х.ч.) і HCl (х.ч.) (1:3) і доводили до мітки дистилятом. Процес розчинення золота відбувався за рівнянням:

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Вихідні розчини готували у діапазоні 10 – 200 мг/л, доводячи до мітки відміряний необхідний об’єм робочого розчину тетрахлороауратної (III) кислоти ацетатно – аміачним буферним розчином. Адсорбційну іммобілізацію здійснювали у статичному режимі при pH = 3,5 – 5,0 за кімнатної температури.

Ємність нанокомпозиту A (мг/г) розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \qquad (1)$$

Ступінь вилучення R, % визначали за формулою:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\% \qquad (2)$$

Адсорбційна ємність комплексів Au^{3+} (*A*, мг/г), ступінь вилучення (*R*, %), а також обраховані коефіцієнти розподілу *E* (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину C_0 = 200,0 мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять: *A* = 32,5 мг/г, *R* = 97,5 %, *E* = 6500 мл/г відповідно. В порівнянні з поверхнею чистого магнетиту, Fe_3O_4/γ-АПС має дещо кращі адсорбційні характеристики, як показано в табл.1.

Таблиця 1

Експериментальні дані щодо адсорбції йонних форм Au^{3+}

Комплекси НК	Au^{3+}		
	A, мг/г	*R*,%	*E*, мл/г
Fe_3O_4	27,3	81,8	750
Fe_3O_4/γ-АПС	32,5	97,5	6500

Залежність адсорбції комплексів золота(III) було проаналізовано відповідно до кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Встановлено, що кінетика адсорбційної іммобілізації комплексів золота(III) НК Fe_3O_4/γ-АПС описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із значень константи швидкості (k_2= *0,011 г/мг·хв*) та початкової швидкості адсорбції (u_0 = *2.89 мг/г•хв*). Це означає, що на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми золота(III), які утворюються в процесі гідролізу при pH = 3,5 – 4,5:

I стадія: $AuCl_4^- + H_2O \leftrightarrow AuOHCl_3^- + HCl$

II стадія: $AuOHCl_3^- + H_2O \leftrightarrow Au(OH)_2Cl_2^- + HCl$

III стадія: $Au(OH)_2Cl_2^- + H_2O \leftrightarrow Au(OH)_3Cl^- + HCl$.

Проте, ймовірність проходження III стадії гідролізу в аміачно – ацетатному буфері за pH = 4 незначна, оскільки зменшується стійкість утворених в процесі гідролізу гідроксикомплексів золота [3, с. 279 – 285].

Одержані результати свідчать про адсорбційну активність композиту Fe_3O_4/γ-АПС, дещо вищу, в порівнянні з чистим магнетитом, що пояснюється наявністю функціональних NH_2-груп на поверхні НК

Список використаних джерел:

1. Gorbyk P.P., Lerman L.B., Petranovska A.L., Turanska S.P., Pylypchuk Ie.V. Magnetosensitive nanocomposites with hierarchical nanoarchitecture as biomedical nanorobots: synthesis, properties, and application. // Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials / Ed. Grumezescu A. Elsevier, 2016. P. 289 – 334.
2. Абрамов М.В., Кусяк А.П., Камінський О.М., Туранська С.П., Петрановська А.Л., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез та властивості магніточутливих поліфункціональних нанокомпозитів для застосування в онкології. *Міжвід. зб. наук. пр. «Поверхность» Ін-т хімії поверхні НАН України*. К.: Наукова думка, 2017. № 9 (24). С. 165 – 198.
3. Baes Ch.F.; Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. New York, 1976. 512 p.