

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Чан Туан Хоанг, Нгуен Туан Ань

Научный руководитель: доцент, к.х.н Т.А. Юрмазова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: cungbinh9327@gmail.com

SORPTION OF ORGANIC AND INORGANIC IONS BY IRON-CARBON COMPOSITE MATERIAL

Tran Tuan Hoang, Nguyen Tuan Anh

Scientific Supervisor: T.A Yurmazova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: cungbinh9327@gmail.com

It was ascertained that composite iron-carbon nanoparticles have negative surface charge, ζ -potential value amounts is -71mV . It was shown by the example of doxorubicin and coloring agents (methyl blue, eosin) that nanoparticles sorb efficiently the organic substances being in solutions in cationic form. And in this article also investigate the process of selective extraction of non-organic ions from water solutions by iron-carbon sorbent. Sorption isotherms of Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and H_2AsO_4^- -ions were obtained which were well approximately using Langmuir equation. As a result the conclusions were made possibility of application iron-carbon sorbent in process of water treatment and in quality of magnetic carrier of carrying doxorubicin to cancer cells.

В настоящее время широкое распространение получили технологии получения композиционных материалов на основе железа, такие как электровзрыв проводников [1] и метод электроискрового диспергирования металлических гранул в различных средах [2-3], например, в углеводородах. Композиционные материалы, полученные по данным технологиям, благодаря своему размеру и составу отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать их в качестве сорбентов для избирательного извлечения компонентов из растворов, процессах водоочистки, а также магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов в медицине [4-5]. Обзор [2-3] периодических изданий по сорбционным процессам на углеродосодержащих сорбентах показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения механизма процесса.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование процесса адсорбции органических и неорганических ионов на железоуглеродном сорбенте, полученном методом электроискрового диспергирования железных гранул в гексане.

Материалы и методы исследования. Наноразмерный железоуглеродный сорбент (ЖУС) был получен в результате электроискрового диспергирования железных гранул в гексане. Методика импульсного диспергирования, схема установки, геометрия реактора подробно описаны нами в работах [1-3]. Полученную суспензию, состоящую из ЖУС и среды диспергирования гексана, разделяли на фракции с использованием центрифугирования.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Фазовый состав образцов изучали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuKa-излучение).

Площадь удельной поверхности образцов определяли согласно методу тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorbi-3M.

В качестве органических адсорбатов использовали следующие соединения:

$C_{27}H_{29}NO_{11} \times HCl \rightarrow [C_{27}H_{29}NO_{11}]H^+ + Cl^-$ - гидрхлорид доксорубина(противоопухолевый препарат);

$C_{16}H_{18}ClN_3S \times HCl \rightarrow [C_{16}H_{18}ClN_3S]H^+ + Cl^-$ - метиленовый голубой, катионный краситель;

$Na_2[C_{20}H_6O_5Br_4] \rightarrow 2Na^+ + [C_{20}H_6O_5Br_4]^{2-}$ - эозин, анионный краситель.

В качестве неорганических адсорбатов использовали следующие ионы: Ni^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$. Сорбцию ионов проводили в статическом режиме на ЖУС. при 20 °С. При достижении сорбционного равновесия через сутки, раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 20000 об/мин. и определяли равновесные концентрации адсорбатов. Оптическую плотность измеряли на КФК-3. Изменение концентрации органических молекул определяли по изменению оптической плотности в максимумах полос поглощения для: доксорубина-490нм, для метиленового голубого-587нм для эозина-490нм. Концентрацию ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} , As^{5+} определяли методом фотоколориметрии с соответствующими реактивами: Ni^{2+} с диметилглиоксимом ($\lambda=440$ нм), Cr^{6+} с дифенилкарбазидом ($\lambda=540$ нм), As^{5+} с молибдатом аммония ($\lambda=690$ нм). Значение заряда поверхности (ζ -потенциал) определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZS. Для определения активных центров поверхности (ЖУС) методом потенциометрического титрования была исследована адсорбция H^+ и OH^- .

Результаты исследования и их обсуждение. Методом РФА определено, что полученный ЖУС является многофазным композиционным материалом, включающим в свой состав фазы α -Fe (33 об. %), FeC (9,6 об. %) и Fe_3C (54 об. %). Кроме того, по данным электронно-дифракционного анализа на поверхности частиц имеется фаза гексагонального графита. Площадь удельной поверхности составляет $55 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 1. приведены изотермы сорбции доксорубина и метиленового голубого, анионный эозин не сорбируется на ЖУС. Это может говорить о том, что активные центры на ЖУС заряжены отрицательно.

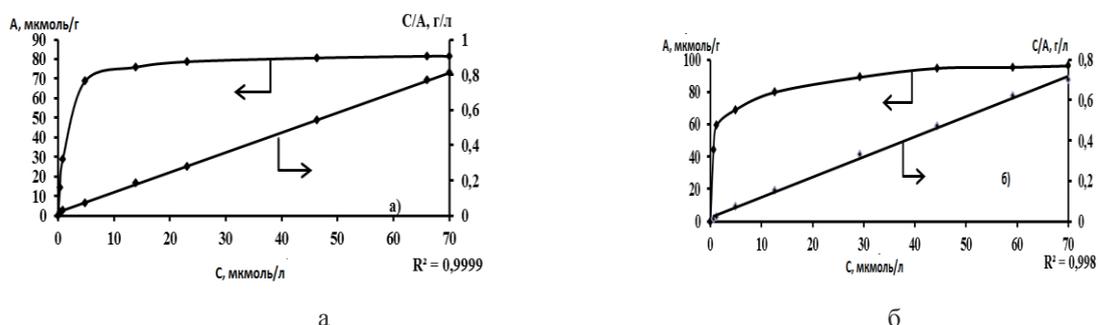


Рис. 1. Изотермы адсорбции: а) доксорубина; б) метиленового голубого

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ на ЖУС. Все изотермы сорбции: доксорубина, метиленового голубого, Ni^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ на ЖУС описываются уравнением Лэнгмюра, следовательно, адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах,

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата- образуется мономолекулярный слой.

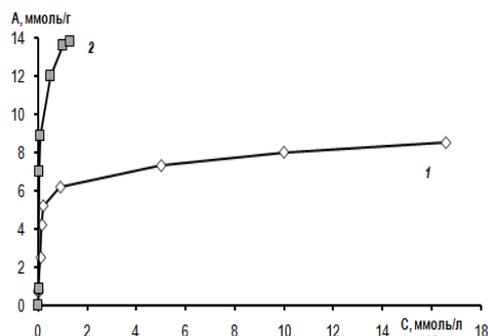
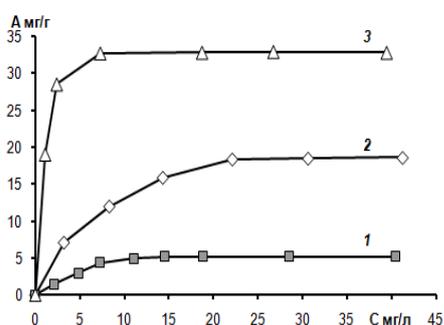


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов 1 – OH^- , 2 – H^+ на ЖУС

Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 2- Ni^{2+} , 3- H_2AsO_4^- на ЖУС



Из полученных изотерм были определены значения максимальной сорбционной емкости, с учётом удельной поверхности ЖУС равный 55г/м^2 , результаты приведены в табл 1.

Для определения активных центров поверхности была исследована адсорбция H^+ и OH^- на ЖУС. Изотермы сорбции ионов H^+ и OH^- , полученные методом потенциометрического титрования представлены на рис. 3. Из табл.1. видно, что число адсорбированных частиц OH^- и H^+ на два порядка выше числа адсорбированных частиц доксорубицина и метиленового голубого. Полученные значения можно объяснить тем, что ионы H^+ и OH^- свободно сорбируются на доступные активные центры поверхности сорбента, тогда как в случае с крупными органическими молекулами существует возможность их экранирования.

Таблица 1

Сорбционные характеристики и заряд поверхности железоуглеродных наночастиц

Адсорбат	ЖУС	доксорубицин	МГ	Ni^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	H_2AsO_4^-	H^+	OH^-
A_{max} , молекул/ м^2	-	$0,9 \cdot 10^{18}$	$1,1^{18}$	$3,5 \cdot 10^{18}$	$0,54 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{20}$	$0,9 \cdot 10^{20}$
ζ -потенциал, мВ	-71	+22	+35	-	-	-	-	-

Для подтверждения электростатической природы механизма адсорбции были проведены эксперименты по изучению изменения потенциала поверхности с адсорбированными органическими ионами. При достижении максимального значения адсорбции для всех систем происходит изменение не только величины, но и знака ζ -потенциала табл. 1. Вся совокупность данных свидетельствует об определяющей роли заряда поверхности в адсорбции, так как на отрицательно заряженной поверхности

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

адсорбируются только катионные формы органических молекул. Это говорит о специфическом характере адсорбции.

Полученные экспериментальные данные по адсорбции на ЖУС говорят о возможности использования данного сорбента для доставки лекарств к органу мишени и в процессах водоочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галанов А.И., ЮрмазоваТ.А., МитькинаВ.А, СавельевГ.Г. Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубицином и плазмой крови // Перспективные материалы. - 2010. - № 4. - С. 49-55.
2. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. - 2007. - Т. 75. - № 5. - С. 474-500.
3. ДаниленкоН.Б., ГалановА.И., Корнев Я.И. Применение импульсных электрических разрядов для получения наноматериалов и их использование для очистки воды //Нанотехника.-2006.-№4(8).-С.81-91
4. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. - 2004. - Т. 38. - № 3. - С. 35-38.
5. 5. Arguebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo Ibarra M., Santamaria J. Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // Chemical Materials. - 2006. - V. 18. - P. 1911-1919.