



УДК 541.544+541.183

Обращённо-фазовая ВЭЖХ наночастиц железа

Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Боровикова С.А.,
Ульянова Е.В., Пономарёв К.В., Большакова А.Н.

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

Суворова О.В.

Лаборатория нанокompозитных материалов «Ланакон», Москва

Поступила в редакцию 19.01.2011 г.

Аннотация

Высокоэффективная жидкостная хроматография использована для исследования формирования наночастиц железа (НЧ Fe) и их превращений при высушивании и последующем растворении осадка в различных растворителях. Наноразмерные частицы получены в обратно-мицеллярных растворах в результате химического восстановления ионов Fe (II) природным пигментом кверцетином. Показана возможность детектирования НЧ Fe методом обращенно-фазовой хроматографии и получения новых данных по физико-химическим характеристикам обратно-мицеллярных растворов и по поведению таких систем.

Ключевые слова: наночастицы, ВЭЖХ, мицеллярные растворы

High-performance liquid chromatography is used for investigation of formation and transformation of iron nanoparticles received by reduction of Fe (II) with natural pigment quercetin in reverse-micelle solutions. Nanoparticles after drying-out their solutions were redissolved in different solvents and again were detected by HPLC. There was shown of the perspectives of reversed-phase chromatography application for Fe NP detection, physico-chemical investigation of these micellar solutions and receiving the new data on such systems behavior.

Keywords: nanoparticles, HPLC, micellar solutions

Введение

Одним из методов синтеза наночастиц металлов (НЧ) является восстановление ионов и формирование НЧ металлов в обратных мицеллах [1-3]. При этом удаётся варьировать как размер, так и форму получаемых НЧ. Однако при этом мы получаем достаточно сложную смесь, содержащую в себе как целевые НЧ, так и среду, в которой они синтезированы, а именно, неполярный растворитель, ПАВ, полярную среду (вода) и молекулы восстановителя - кверцетина (Qr). Метод хроматографии позволяет получать сложный хроматографический профиль подобных растворов [4,5]. Целью данного исследования является изучение обратно-мицеллярных растворов наночастиц железа методом ОФ ВЭЖХ и исследование

поведения раствора НЧ после высушивания, перевода НЧ в твердую фазу и последующей смены дисперсионной среды НЧ.

Эксперимент

Наночастицы железа были получены химическим методом [3] в обратно-мицеллярных растворах $\text{H}_2\text{O}/0,15\text{M АОТ}/\text{изооктан}$ с различным мольным соотношением ω (в диапазоне от 1,0 до 5,0), равным отношению $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ в присутствии 200 мкМ Qг. Вместо воды в раствор 0,15M АОТ/изооктан /Qг вводили водный 0,3 М раствор соли Мора, содержащий ионы Fe(II) в соответствии с заданными значениями ω , т.е. концентрация ионов Fe(II) в рабочих растворах пропорциональна значениям ω . Для хроматографического анализа растворов были выбраны оптимальные условия ВЭЖХ разделения НЧ. С целью установления устойчивости НЧ при переводе их из растворов в твердое состояние растворы с НЧ высушивали на воздухе в темноте в течение суток, затем осадок растворяли в изооктане или соответствующем растворителе до исходного объёма и анализировали НЧ в растворах методом ВЭЖХ. Полученные хроматограммы сравнивали с хроматограммами исходных растворов.

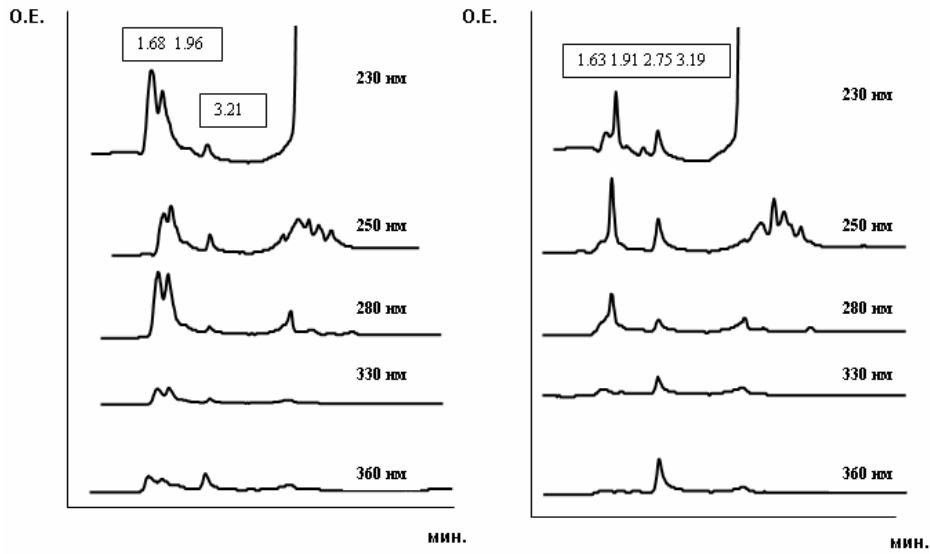
Измерения проводили на хроматографе Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором, позволяющим осуществлять многоволновое спектрофотометрическое детектирование в области 190-360 нм. Для проведения эксперимента использовали ВЭЖХ колонку из нержавеющей стали диаметром 2 мм и длиной 75 мм, заполненную обращено-фазовым сорбентом Prontosil. Детектирование НЧ Fe проводилось на длинах волн 230, 254, 280, 330 и 360 нм.

Обсуждение результатов

Разделение пробы наночастиц железа осуществляли в градиентном режиме в системе: вода с фосфорной кислотой при $\text{pH} = 4$ ацетонитрил. Были выбраны следующие условия: скорость подвижной фазы 100 мкл/мин, регенерация 800 мкл раствора ацетонитрил/вода (40:60), затем линейное повышение содержания ацетонитрила до 100% в течение 10 минут.

В выбранных условиях проводили анализ свежеприготовленных растворов наночастиц железа с разными значениями мольного соотношения $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$, а также этих же растворов спустя неделю после синтеза. Хорошая воспроизводимость результатов хроматографического анализа подтвердила устойчивость НЧ в условиях градиентного элюирования.

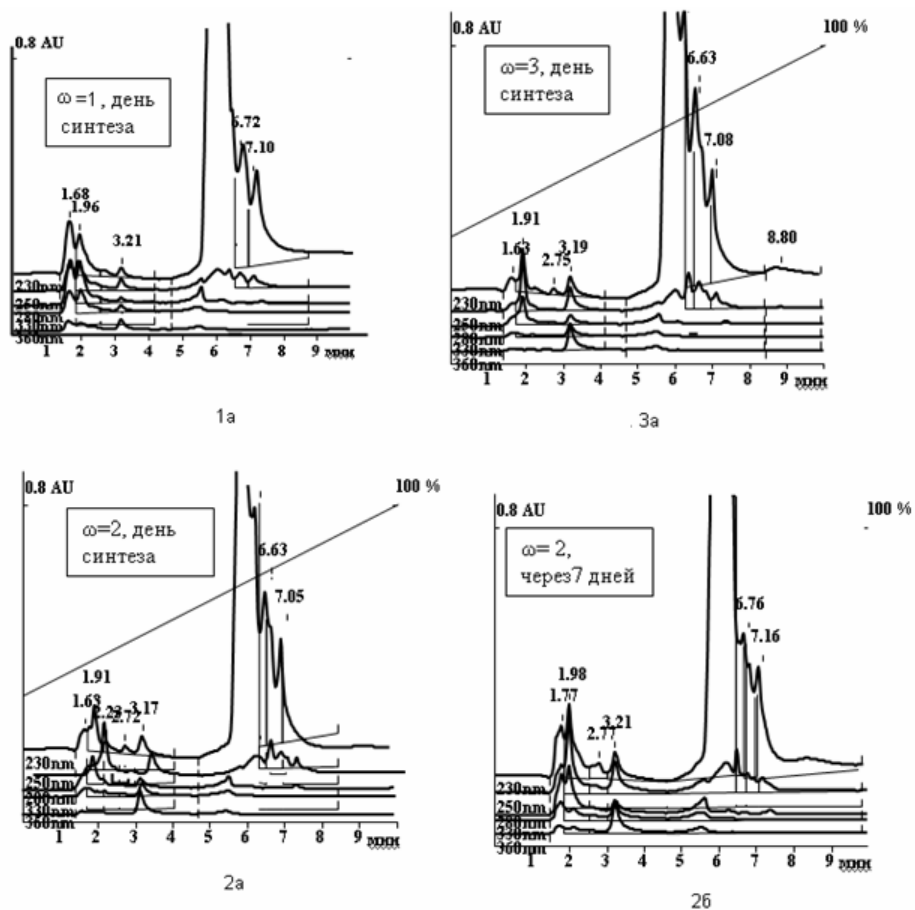
Влияние значения ω мицеллярных растворов и времени выдерживания образцов НЧ после синтеза можно проследить по различиям хроматограмм, представленных на рис. 2. Условия анализа: скорость потока 100 мкл/мин, длины волн (снизу вверх) 360, 330, 280, 250, 230 нм. Регенерация: 800 мкл раствора ацетонитрил/вода (40:60), линейный градиент до 100% ацетонитрила, что соответствует 2000 мкл.



в день синтеза

через 7 дней после синтеза

Рис. 1. Хроматограммы мицеллярных растворов НЧ железа (начальные участки), измеренные в день синтеза и через 7 дней после синтеза наночастиц. (около пиков показаны значения t_R), $\omega = 1$



1а

3а

2а

26

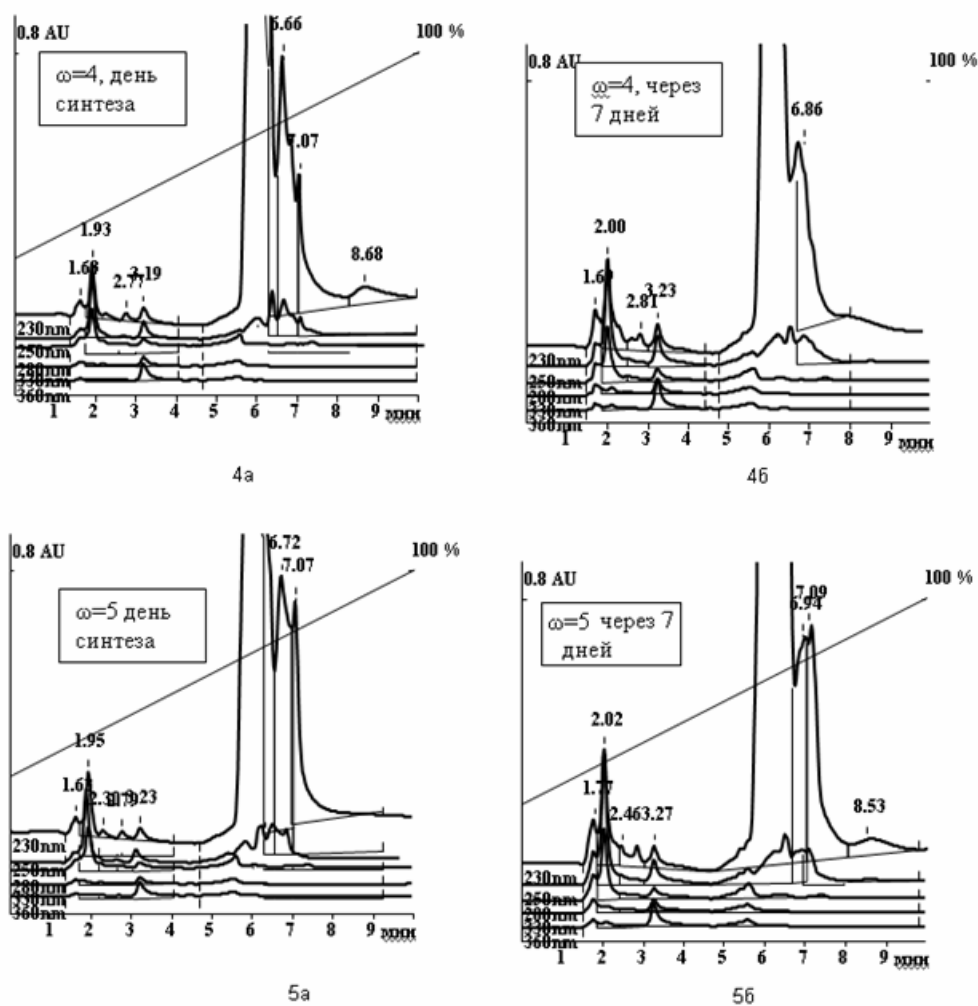


Рис. 2. Хроматограммы мицеллярных растворов НЧ железа, измеренные в день синтеза (1а, 2а, 3а, 4а, 5а) и через 7 дней после синтеза наночастиц (2б, 4б, 5б). $\omega = 1$ (1а), $\omega = 2$ (2а, 2б), $\omega = 3$ (3а), $\omega = 4$ (4а, 4б) $\omega = 5$ (5а, 5б).

Около пиков показаны значения t_R

Чтобы проследить влияние величины ω на образование НЧ, сравним хроматограммы 1а и 3а на рис. 2, полученные в день синтеза. Видно, что хроматограммы частиц, синтезированных при разных ω , различаются как по интенсивности пиков, так и по значению t_R . При этом наблюдаются отличия как для пиков в начальной области хроматограмм (t_R 1-4 мин), так и для пиков в области $t_R \sim 5 - 8$ мин. Следует обратить внимание, что на всех хроматограммах наблюдается пик при t_R 3,2 мин., соответствующий кверцетину. На всех длинах волн форма и высота пика изменяется, что особенно наглядно видно при сравнении хроматограмм 1а и 3а. Это свидетельствует о том, что в условиях при разных ω образуются продукты разного состава, а интенсивность пика возрастает пропорционально увеличению ω . При обсуждении полученных данных следует отметить, что в области t_R 5 - 8 мин наблюдается большой пик, который мы первоначально связывали с наличием в системе АОТ, спектр поглощения которого может накладываться на спектр поглощения НЧ. Однако этот пик меняется в зависимости от ω и от времени хранения растворов. Видимо, такие изменения вида хроматограмм нужно связывать с присутствием пиков поглощения наночастиц железа. В работе [4, 5] было показано, что в условиях использования нормально-фазовой хроматографии НЧ железа могут

быть частично разделены на несколько фракций, причем их количество и соотношение зависит от ω .

На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения синтезированных НЧ железа в мицеллярных растворах со значением ω от 1 до 5. Растворы НЧ железа были получены химическим методом синтеза [3]. Видно, что поглощению НЧ железа отвечает полоса в области 230-530 нм. В этой области АОТ не поглощает. Кроме того, раствором сравнения были растворы 0,15М АОТ в изооктане. Поэтому можно предположить, что пики на хроматограммах принадлежат НЧ железа, которые различаются или размерами или формой. Со временем хранения образцов НЧ увеличивается интенсивность поглощения и несколько смещается положение «пиков». Видно, что для всех ω не только начальные участки хроматограмм, но и пики в области t_R 5-8 отличаются, что еще раз подтверждает вывод о зависимости свойств НЧ от ω . Сравнивая хроматограммы, полученные в день синтеза, с измеренными через неделю, можно видеть изменения хроматограмм за счет изменения свойств наночастиц за этот промежуток времени. Увеличивается интенсивность пиков в области t_R 1,5-2,8, особенно для длин волн λ 250-280 нм. Для пиков в области t_R 5-8 наиболее заметные изменения наблюдаются для $\lambda=230$ нм. Такие же различия между спектральными характеристиками обнаружены для НЧ, полученных в растворах с разными ω (рис. 3). Изменение спектров оптического поглощения НЧ Fe со временем хранения образцов свидетельствует об изменениях в свойствах наноструктурных частиц, что подтверждается данными ВЭЖХ (хроматограммы 2б, 4б, 5б на рис. 2).

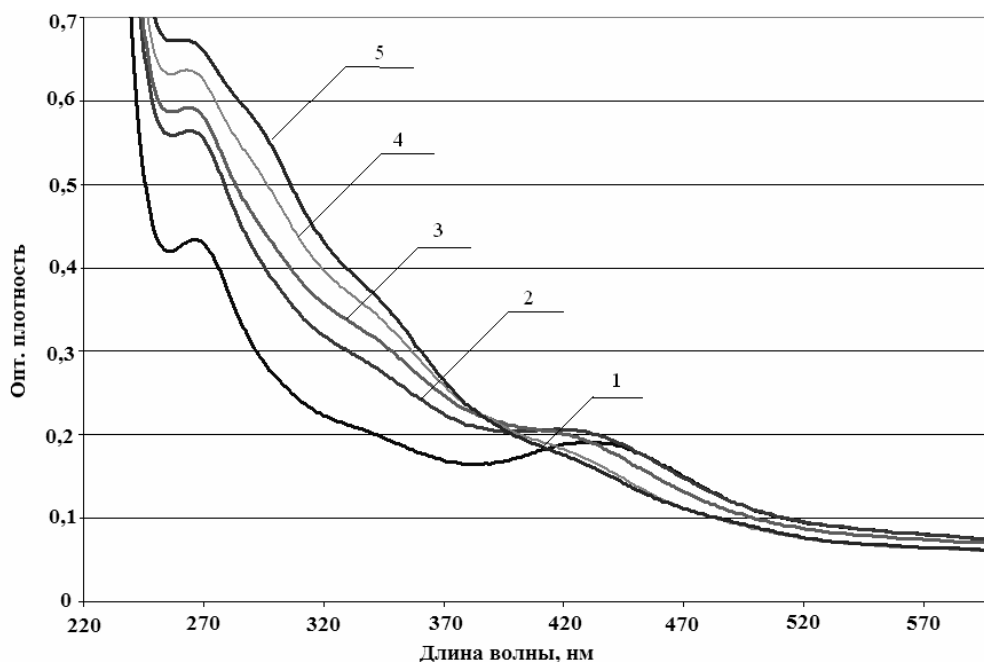


Рис. 3. Спектры оптического поглощения исходных мицеллярных растворов НЧ железа при разных значениях ω : спектр 1-1,0; спектр 2-2,0; спектр 3-3,0; спектр 4-4,0; спектр 5-5,0

Высушивание мицеллярных растворов НЧ, растворение НЧ в разных растворителях и ВЭЖХ анализ растворов НЧ

Для проверки возможности перевода НЧ в твердую фазу высушиванием мицеллярных растворов в пробирку заливали исходный раствор НЧ, предварительно сделав ВЭЖХ анализ, и оставляли раствор до полного испарения изооктана. Затем в

пробирку с НЧ в твердом состоянии добавляли чистый изооктан в количестве, необходимом для создания концентрации исходного раствора, и вновь хроматографировали. После растворения НЧ в изооктане хроматограмма полностью совпадала с хроматограммой НЧ в исходном растворе. Можно сделать вывод, что в твердой фазе НЧ стабилизируются остающимися в системе молекулами АОТ и, возможно, молекулами воды.

При замене изооктана толуолом хроматограмма меняется, что видно из сопоставления рис. 2(1а) и рис. 4. Наряду с появлением пика толуола ($t_R \sim 8,8$) появляются пики при t_R 3,6 и 5,2, меняется интенсивность и форма пиков с t_R 6-8. Пик кверцетина с t_R 3,2 смещается и появляется пик при t_R 3,6. В настоящее время нет другого объяснения этих изменений, кроме того, что молекулы кверцетина, возможно, по-разному сольватируются молекулами растворителей. Можно констатировать, что хроматографические данные позволяют зафиксировать такие изменения.

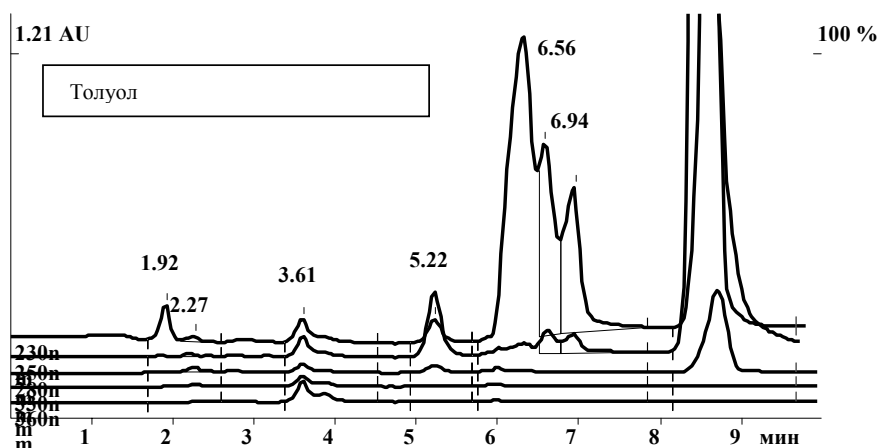


Рис. 4. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа после высушивания и замены растворителя на толуол

На рис. 5 приведена хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и растворенных в дихлорметане (ДХМ). Хроматограмма существенно отличается от хроматограммы НЧ в исходном растворе АОТ/изооктан (рис.2(1а)). Поскольку используемые растворители не поглощают при $\lambda > 230$ нм, то вновь появившиеся пики или их изменения связаны с появлением в системе новых соединений. Можно предположить, что ДХМ заменяет в оболочке мицелл изооктан, мицеллы становятся более полярными, и время их удерживания уменьшается. Пик с t_R 7,0 принадлежит АОТ и элюируется с прежним временем.

Добавление перед растворением к ДХМ ацетонитрила (рис. 6) в количестве, достаточном для создания необходимой растворимости осадка, приводит к изменению вида хроматограммы, но “основной” пик элюируется с прежним временем удерживания $t_R \sim 4$ мин.

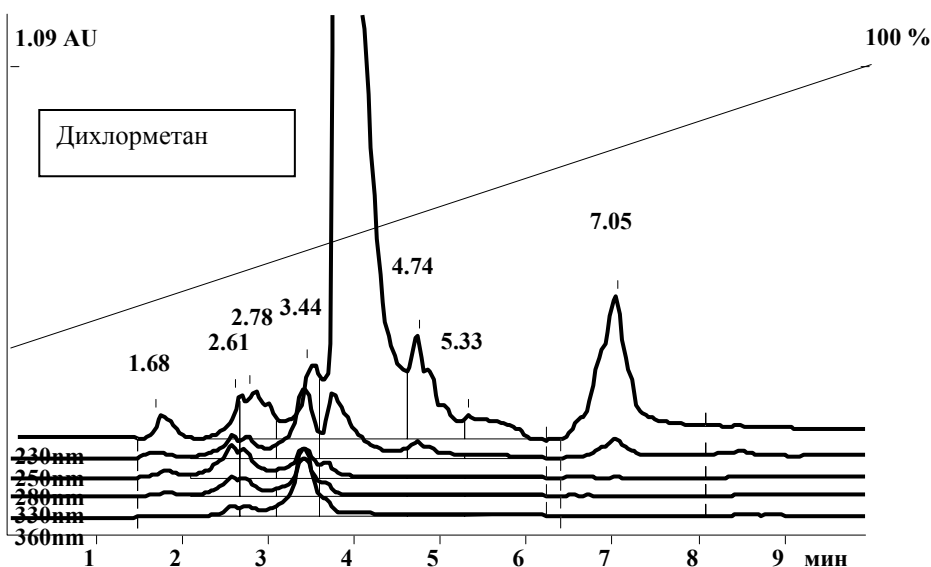


Рис. 5. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа после высушивания и замены растворителя на дихлорметан

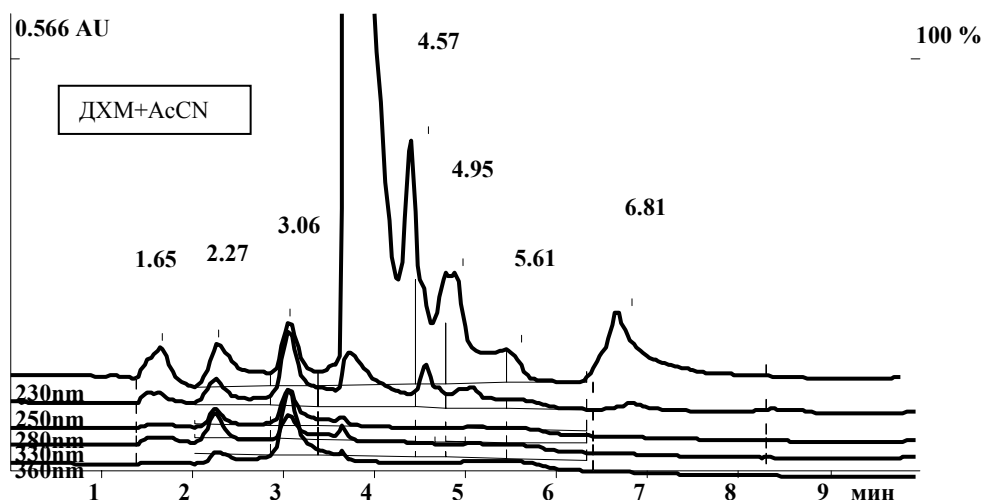


Рис. 6. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ после высушивания и замены растворителя на ДХМ с добавлением ацетонитрила

На рис. 7 приведена хроматограмма водного экстракта высушенного мицеллярного раствора НЧ железа. Как видно из рис.7, вид хроматограммы существенно изменился. Помимо пика с t_R 7,0, который скорее всего принадлежит АОТ, регистрируются два хорошо разрешенных пика.

На рис.8 приведена хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и растворенных в смеси ДХМ+додецилсульфат натрия+вода. Интересно отметить, что время удерживания «основного» пика опять смещается в область t_R 6,0. Поскольку додецилсульфат натрия (ДДСН) не поглощает в области $\lambda \sim 230$ нм, то можно предположить, что произошла только частичная замена АОТ на ДДСН, поскольку пик, t_R 6,6-7, приписываемый АОТ остался.

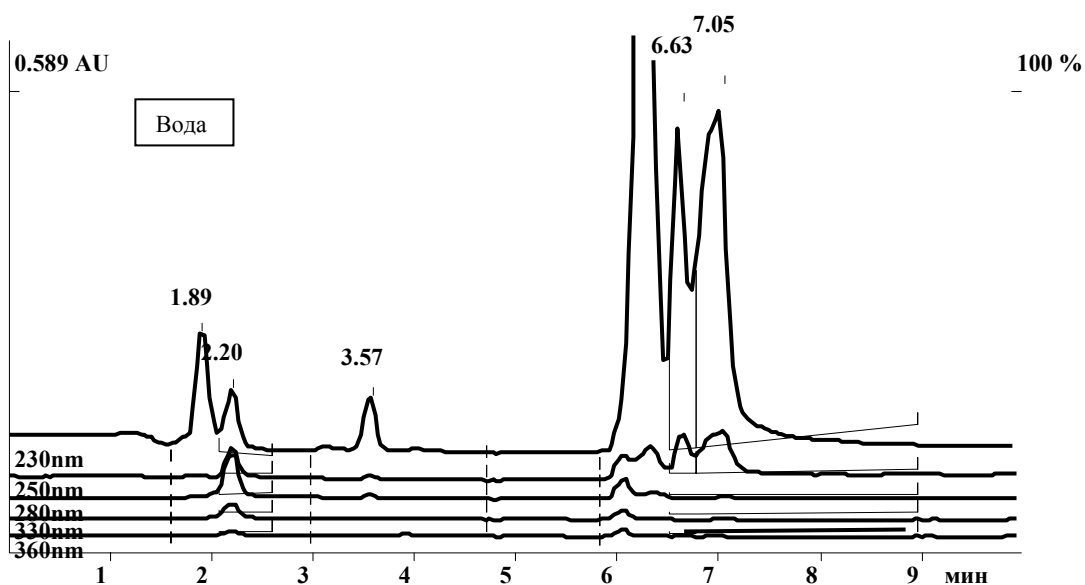


Рис. 7. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и экстрагированных водой

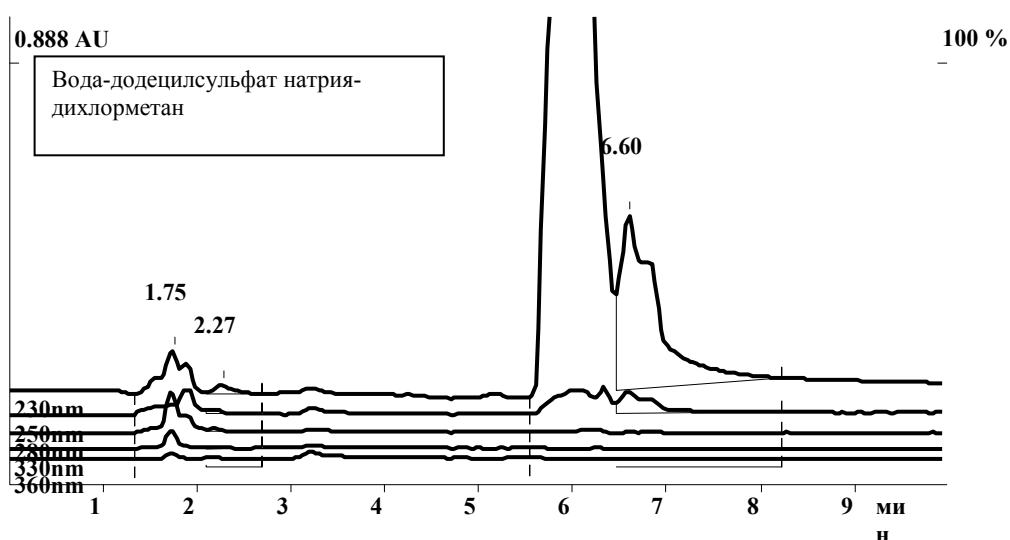


Рис. 8. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и растворенных в ДХМ с добавлением додецилсульфата натрия и воды

На рис.9 приведена хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и растворенных в диэтиламине. Видно, что «основной» пик сжимается и смещается в область времен удерживания t_R 2,5-4 мин. Пик с t_R 6-7 мин., приписываемый АОТ, остается. Можно предположить, что так же, как в случае ДХМ, оболочка мицелл меняется на более полярную, что приводит к уменьшению времен удерживания мицеллярных НЧ.

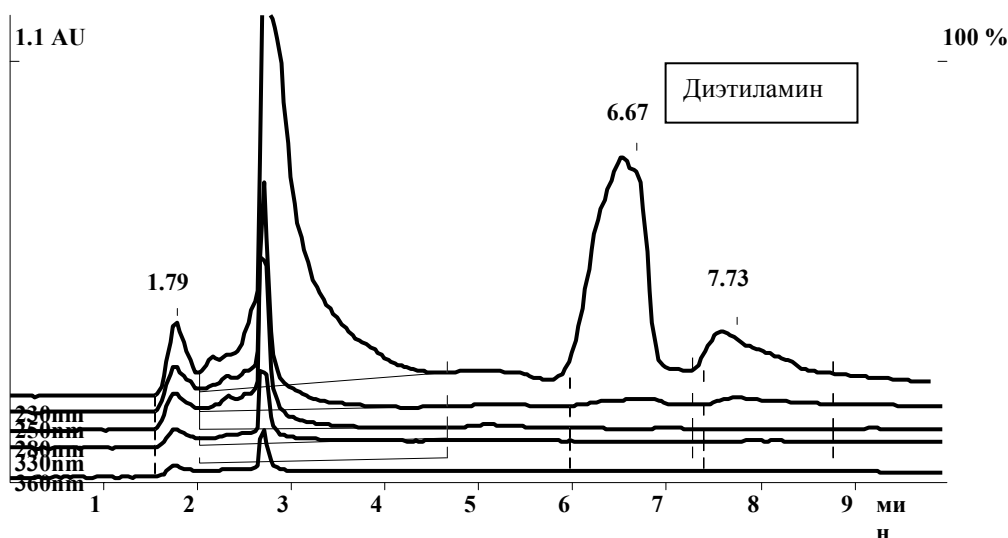


Рис. 9. Хроматограмма мицеллярного раствора НЧ железа, высушенных и растворенных в диэтиламине

Заключение

Хроматографическое исследование мицеллярных растворов НЧ железа, синтезированных химическим восстановлением ионов Fe(II) кверцетином, позволило показать, что свойства и поведение наночастиц зависят от состава мицеллярного раствора, значения $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$. Со временем протекает эволюция НЧ Fe, что видно из соответствующих хроматограмм и спектральных характеристик оптического поглощения.

Высушивание мицеллярного раствора и последующее растворение осадка в исходном растворителе не приводит к изменению хроматограммы НЧ в растворе. Полученные результаты позволяют сделать важный вывод о том, что стабильные НЧ железа в мицеллярном растворе после концентрирования их в твердом состоянии, можно перевести в раствор для дальнейшего применения.

Растворение осадка НЧ в других растворителях, видимо, позволяет регулировать структуру внешней оболочки НЧ для изменения их времен удерживания. В случае подтверждения этого эффекта, появляется возможность влиять на адсорбционные свойства НЧ металлов.

Список литературы

1. Fendler J.H. Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 877-899.
2. Egorova E.M., Revina A.A., Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin.// Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 168. P. 87.
3. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ их получения. Патент РФ № 2312741. 20.12.2007. Бюл. № 35.
4. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств

наноразмерных частиц металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып. 6. С. 689-700.

5. 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.

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

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

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

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

Боровикова Светлана Александровна – аспирант, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Ульянова Екатерина Владимировна – науч. сотр. ИФХЭ РАН, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Пономарёв Кирилл Валерьевич – аспирант, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Суворова Ольга Валентиновна – генеральный директор ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», Москва

Большакова Александра Николаевна – науч. сотр. ИФХЭ РАН, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

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

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

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

Borovikova Svetlana A. – the post graduate student of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

Ulyanova Ekaterena V. – scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

Ponomaryov Kirill V. – the post graduate student of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

Suvorova Olga V. – General Director, LLC “Nanocomposite Materials Laboratory”, Moscow

Bol'shakova Alexandra N. – scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow