



## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта победителя I степени

**Название работы – Адсорбенты на основе суперпарамагнитных наночастиц.**

**Автор – Баранникова Лада Владимировна (10 класс, ГБОУ Лицей № 1568, г. Москва).**

**Руководитель – Дзубан Александр Владимирович, м.н.с. химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.**

### Основная идея работы, цели, задачи

В нашей работе мы осуществили синтез магнитной жидкости и использовали ее для очистки воды от тяжёлых металлов.

*Цель работы* – изучить адсорбционные свойства модифицированных суперпарамагнитных наночастиц магнетита в водных растворах, содержащих ионы тяжёлых металлов.

### Задачи:

- синтезировать магнитную жидкость на основе наночастиц магнетита, стабилизированных гуминовой кислотой;
- охарактеризовать полученный коллоидный раствор и, в частности, диспергированные наночастицы;
- приготовить растворы солей тяжёлых металлов (Co, Ni, Cu, Hg, Pb) различной концентрации;
- провести адсорбцию солей тяжёлых металлов из водных растворов с помощью магнитной жидкости;
- сделать вывод об эффективности использования магнитной жидкости для очистки водных растворов от примесей тяжёлых металлов.

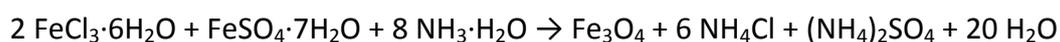
### Новизна работы

В нашей работе мы использовали суперпарамагнитные наночастицы, стабилизированные гуминовой кислотой, как средство очистки воды от тяжёлых металлов; показали зависимость степени извлечения катионов тяжелых металлов от концентрации наночастиц в растворе, выявили металлы, для которых сорбция проходит с большей эффективностью.

### Основные результаты

В ходе изучения теоретических вопросов и подготовки к проведению экспериментальной части я изучила понятие [2,5], структуру [8,12] и свойства магнитной жидкости [1,3,8]; особенности ферромагнетиков [6], явление магнитного гистерезиса и коэрцитивной силы [7], суперпарамагнитное состояние наночастиц [13], теорию ДЛФО [9], методы получения и исследования наночастиц [8,11], явление адсорбции [4,10].

В ходе экспериментальной части был проведен синтез магнитной жидкости методом соосаждения солей Fe(II) и Fe(III) избытком концентрированного NH<sub>3</sub> в термостате при 87°C.



В качестве жидкости-основы использовалась дистиллированная вода. Полученную суспензию разделили на 2 части, в одну из которых добавили гуминовую кислоту для стабилизации наночастиц магнетита. Синтезированные магнитные жидкости промыли до нейтральной pH-среды. Для этого использовали воронку Бюхнера с вакуумным фильтрованием и декантирование, отделяя частицы магнетита от воды магнитом и убирая воду дозатором.

Первичную характеристику наночастиц проводили методом рентгенофазового анализа, который показал, что полученные образцы представляют собой магнетит с незначительной примесью хлорида аммония.

Для определения размера частиц мы оценили область когерентного рассеяния полученных образцов по формуле Шеррера, по которой был рассчитан диаметр частиц немодифицированного магнетита 24 нм, а для стабилизированного гуминовой кислотой – 15,5 нм.

При помощи ИК-спектроскопии мы получили подтверждение связывания гуминовой кислоты с поверхностью магнетита.

Размер наночастиц дополнительно оценивали методом ДСР. Оказалось, что частицы нестабилизированного магнетита оказались очень крупными 490 нм. Добавление гуминовой кислоты в процессе синтеза приводит к росту не очень крупных частиц магнетита 90 нм. Измерением дзета-потенциала позволило оценить устойчивость наночастиц в водном растворе. Согласно теории ДЛФО устойчивыми считаются коллоидные растворы со значением  $\zeta$ -потенциала, превышающим по модулю 30 мВ. Анализ показал, что частицы магнетита нестабильны в растворе, их  $\zeta$ -потенциал = +9,4 мВ; а магнетит, стабилизированный гуминовой кислотой, образует весьма стабильный раствор в воде с  $\zeta$ -потенциалом, равным – 35,5 мВ.

На фотографиях, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, можно видеть, что размер стабилизированных наночастиц равен 15-20 нм (рис. 1). Наночастицы образуют агрегаты большего размера, но не превышающего 50 нм. На микрофотографии на большом увеличении можно оценить толщину покрытия наночастиц гуминовой кислотой: она варьируется от 2 до 5 нм (рис.2).

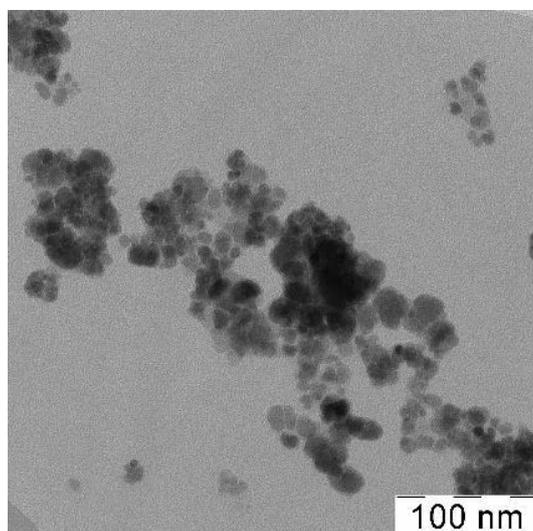


Рис.1

На электронограммах расположение колец образцов со стабилизированным магнетитом говорит о том, что они имеют структуру обратной шпинели.

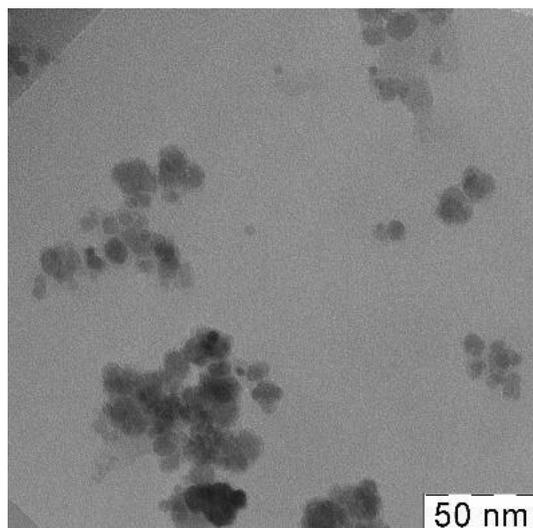


Рис.2

Результаты измерений на магнитометре «Весы Фарадея» говорят о том, что все синтезированные образцы суперпарамагнитны, коэрцитивная сила равна нулю. Намагниченность насыщения в случае стабилизированного магнетита несколько меньше по сравнению с чистым, что связано с меньшим процентным содержанием магнитного материала в пробе (рис.3).

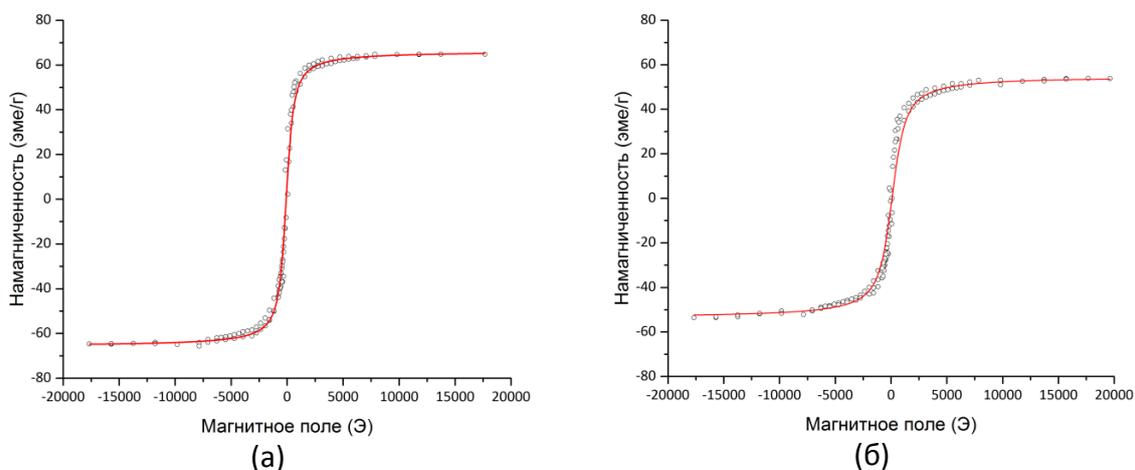


Рис.3. Магнитные характеристики порошков частиц  $Fe_3O_4$  (а) и  $Fe_3O_4/HA$  (б)

Для изучения сорбционных свойств стабилизированных суперпарамагнитных наночастиц мы смешали магнитную жидкость с растворами нитратов Co, Ni, Cu, Hg, Pb. Концентрация коллоидного раствора магнитной жидкости составляла 2 массовых процента. Для каждого металла мы взяли 4 пробирки с одинаковым количеством растворов солей этого металла, но разным количеством магнитной жидкости: один, половина, четверть и одна десятая мл. Пробирки взбалтывали на шейкере 30 минут для связывания катионов тяжелых металлов на поверхности наночастиц. А затем провели магнитную сепарацию.

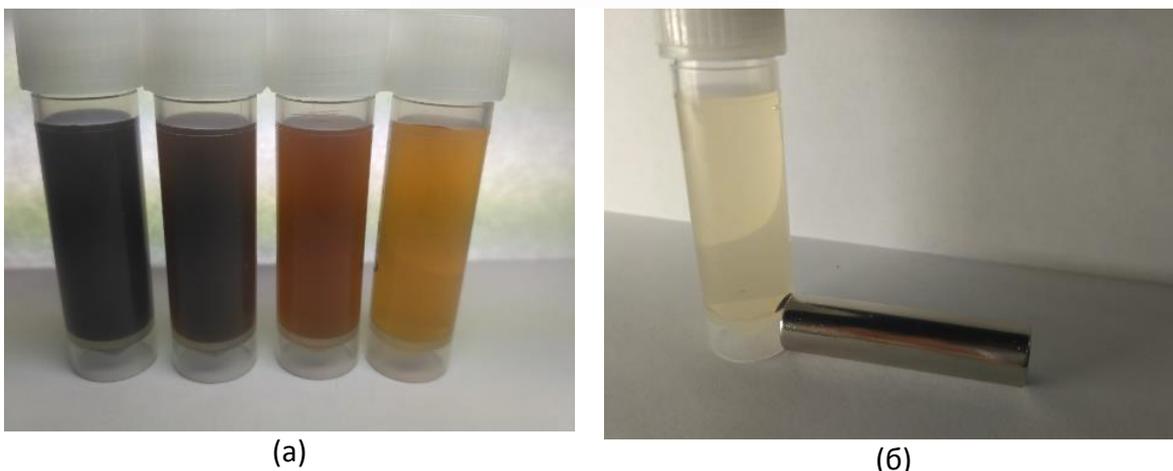
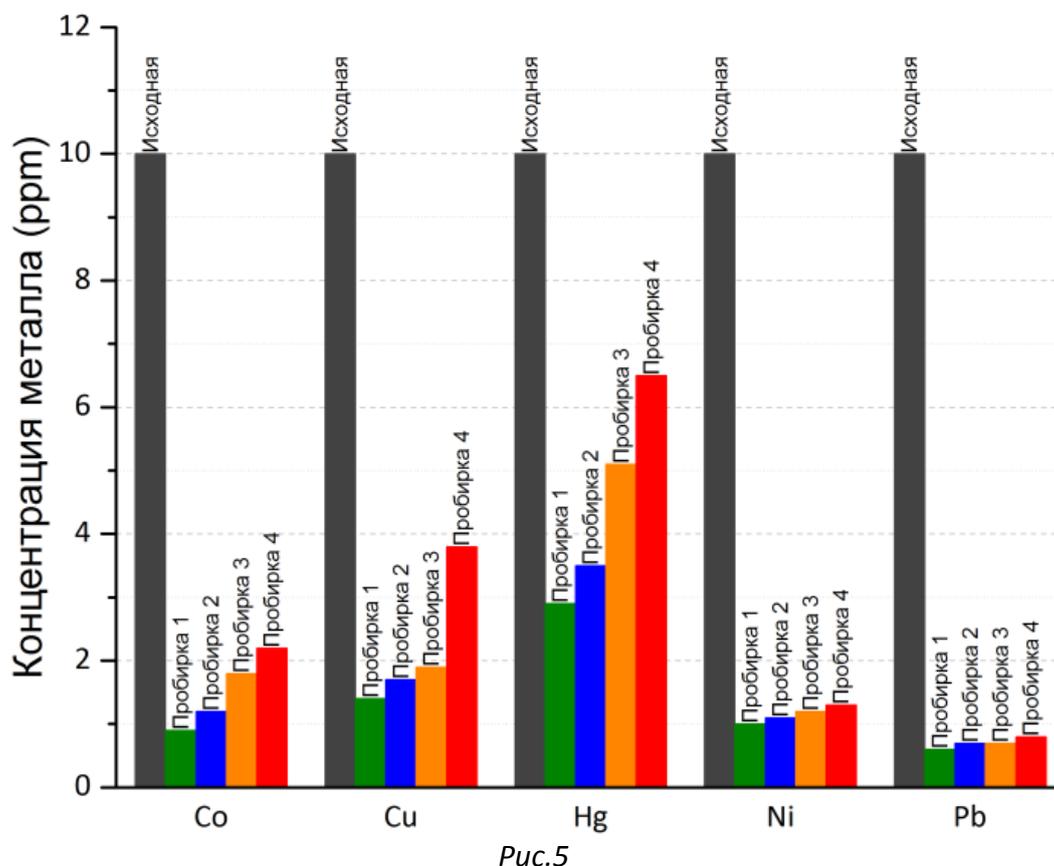


Рис.4. Фотографии пробирок с образцами воды с примесью тяжёлых металлов и различным содержанием наночастиц  $Fe_3O_4/HA$  (табл. 1) до магнитной сепарации (а) и после (б)

Анализ полученных образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показал, что эффективность связывания катионов тяжелых металлов с поверхностью стабилизированных наночастиц довольно высока. На диаграмме (рис.5) видно, что концентрация ионов тяжелых металлов, в отличие от исходной, значительно уменьшилась.



В таблице 1 представлена степень извлечения в процентах.

Таблица 1

Co				Ni				Cu			
Пробирка №1	Пробирка №2	Пробирка №3	Пробирка №4	Пробирка №1	Пробирка №2	Пробирка №3	Пробирка №4	Пробирка №1	Пробирка №2	Пробирка №3	Пробирка №4
91%	88%	82%	78%	90%	89%	88%	87%	86%	83%	81%	62%
Hg				Pb							
Пробирка №1	Пробирка №2	Пробирка №3	Пробирка №4	Пробирка №1	Пробирка №2	Пробирка №3	Пробирка №4				
71%	65%	49%	35%	94%	93%	93%	92%				

Лучше всего из растворов извлекается свинец (II), хуже всего – ртуть (II). В целом же можно достичь степени извлечения не ниже 70%.

#### Выводы, заключение, перспективы

- Простым соосаждением железа (II) и (III) из водного раствора аммиаком при нагревании можно получить суперпарамагнитные частицы  $Fe_3O_4$ .
- Добавление в процессе синтеза такого стабилизатора поверхности как гуминовая кислота позволяет ограничить рост зародышей и получить наночастицы магнетита (диаметром ~20 нм).
- Наночастицы  $Fe_3O_4$ , покрытые гуминовой кислотой, образуют стабильные водные коллоидные растворы, устойчивые в течение долгого времени.
- Сорбция катионов тяжёлых металлов из водных растворов на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$ /НА зависит от концентрации последних и проходит с большей эффективностью для свинца (II) и никеля (II). Минимальная степень извлечения при высоком содержании суперпарамагнитных наночастиц в растворе составила 71%.

В дальнейшем мы планируем продолжить исследования адсорбционных свойств магнитной жидкости по отношению к другим металлам, являющимися канцерогенными для человека и окружающей среды; а также синтезировать суперпарамагнитные наночастицы, стабилизированные различными поверхностно активными веществами, и провести сравнительный анализ их свойств.

#### Список цитированных источников

1. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. – 2005. – №74 (6). – С.539-574.
2. Магнитные жидкости / Б.М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков. – М.: Химия,

1989. – 240 с.
3. Сенатская, И. Магнитная жидкость / Сенатская, И., Байбуртский Ф. // Наука и жизнь. - 2002. - №11. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru/archive/articles/4971/> (дата обращения 08.01.2017)
  4. Мечковский, С. А. Высокодисперсные магнитоизвлекаемые сорбенты / Мечковский С. А., Лесникович А.И., Воробьева С.А., Заневская Ю.В., Козыревская А.Л., Молоток Е.В. // Вестн. Белорус. Гос. Ун-та. Сер.2. – 1998. – №3. – С. 13-16, 79.
  5. Сучилин, В.А. Применение магнитной жидкости в технологиях сервиса транспортных средств / Сучилин В.А., Грибут И.Э., Голиков С.А. // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2011. – №4. – Т.7. – С.41-45.
  6. Глебов. А.Н. Магнетохимия: магнитные свойства и строения веществ / Глебов А.Н., Буданов А.Р. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №7. – С.44-51.
  7. Казин, П.Е. Методы исследования магнитных свойств материалов: Методическая разработка / Казин П.Е., Кульбакин И.В.. – М., 2011. – 34 с.
  8. Фертман В.Е. Магнитные жидкости: Справ. пособие. – Мн.: Выш. шк., 1988. – 184 с.
  9. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов / Е.Д.Щукин, А.В.Перцев, Е.А.Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
  10. Никифоров И.А. Адсорбционные методы в экологии. – Саратовский госуниверситет. – 48 с. Режим доступа: [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/174.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/174.pdf) (дата обращения 08.01.2017)
  11. Байбуртский, Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения / Байбуртский, Ф.С.// Химия и химики. - 2002. - № 3. - 24 с.
  12. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1: А-Дарзана/Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред. ) и др. – М.: Сов. энцикл. , 1988. – 623 с.
  13. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.