

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 544.77:544.032.13+544.032.72

**Е.Н. Лавриненко¹, В.И. Шостик², И.М. Астрелин²,
В.А. Прокопенко¹, Е.А. Маслова¹**

¹ Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03142

² Национальный технический университет Украины «КПИ»
г. Киев, проспект Победы, 37, Украина, 03056

ВЛИЯНИЕ ОРТОФОСФАТА НАТРИЯ, ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И ГУМИНОВОЙ КИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

Ключевые слова: ферримагнитные наноразмерные частицы, коллоидная устойчивость водных зольей, ЭДТА, гуминовая кислота, ортофосфат натрия, лепидокрокит γ -FeOОН, гетит α -FeOОН

Исследовано влияние ЭДТА, гуминовой кислоты и ортофосфата натрия на формирование в азрируемой системе стального электрода ферримагнитных частиц и устойчивость их водных зольей. Показано, что наибольшей устойчивостью обладают золи феррита кобальта $CoFe_2O_4$, а наименьшей – феррита меди $CuFe_2O_4$. По стабилизирующему влиянию на ферримагнитные частицы получен ряд ЭДТА $< GK < NaH_2PO_4$. Введение в дисперсионную среду растворов ЭДТА и NaH_2PO_4 приводит к формированию фазы лепидокрокита γ -FeOОН с примесью маггемита γ -Fe₂O₃, а введение гуминовой кислоты – фазы гетита α -FeOОН. Водные золи ферримагнитных частиц гомогенны, обладают коллоидной устойчивостью и могут использоваться при исследовании медико-биологических систем.

В настоящее время значительный интерес к структурам с нанометровыми размерами частиц, обладающих магнитными свойствами, связан с необходимостью создания функциональных материалов для радиоэлектроники, электротехники, биологии, медицины и многих других отраслей науки и техники [1–3]. Основными требованиями, предъявляемыми к ферримагнитным частицам, являются их высокая магнитная чувствительность, гомогенность (однородность), совместимость с биологическими объектами и наличие на поверхности активных центров, способных взаимодействовать с органическими полимерами, электроположительными по отношению к железу металлами, такими, как золото, платина, палладий, серебро, или оксидами, например SiO₂ или Al₂O₃ [4]. При этом ферримагнитные частицы должны оставаться стабильными и сохранять исходные физико-химические свойства при последующей

© Е.Н. ЛАВРИНЕНКО,
В.И. ШОСТИК,
И.М. АСТРЕЛИН,
В.А. ПРОКОПЕНКО,
Е.А. МАСЛОВА, 2010

обработке, например нанесении на их поверхность различных биоактивных молекул, в том числе молекул веществ, относящихся к лекарственным препаратам.

Сегодня получение наноразмерных ферромагнитных материалов осуществляют несколькими методами: совместным осаждением солей железа и 3d-металлов в слабощелочной дисперсионной среде с последующей термической обработкой осадка [5], методом микроэмульсий с отжигом аморфного осадка до образования оксидов железа [6–8], пиролизом аэрозолей [9–11], термической деструкцией солей [12], золь-гель-синтезом [13], электрохимическим синтезом на поверхности стальных (железных) [14] и инертных (золотых, серебряных, платиновых) [15] электродов.

В то же время, независимо от способов их получения, наноразмерные частицы оксидов и гидроксидов железа и их водные золи требуют для приобретения устойчивости дополнительной физико-химической обработки, которая проводится либо в процессе синтеза [16], либо после его окончания [17, 18]. Основными приемами обработки частиц являются: введение стабилизирующих добавок органической или неорганической природы [16, 19], формирование частиц в полимерных матрицах [20, 21], порах [22] или растворимых в воде микрокапсулах [23, 24], получение реверсивных мицелл в нанореакторах [25] и т. д.

Взаимодействие ферромагнитных частиц с органическими и неорганическими веществами на разных этапах их развития может не только способствовать стабилизации [26, 27] или коагуляции [28] водных зольей, но и влиять на ход фазовых трансформаций [29] и размер образующихся частиц [30], который в конечном счете определяет их функциональную пригодность для дальнейшего использования [31].

Цель данной работы – исследование влияния природы вводимых компонентов, а именно однозамещенного ортофосфата натрия, этилендиамина тетрауксусной (ЭДТА $C_{10}H_{16}N_2O_8$) и гуминовой (ГК) кислот, на формирование в аэрируемой воздухом системе стального вращаю-

щегося дискового электрода ферромагнитных частиц и устойчивость их водных зольей.

Объекты и методы исследования

Формирование железо-кислородных структур проводили на поверхности стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной средой в условиях свободного доступа воздуха без подачи потенциала [32]. Перед каждым экспериментом электрод обрабатывали 1 М раствором H_2SO_4 для удаления окисленного слоя и активирования поверхности [33]. Объектами исследования выбраны водные золи фаз маггемита $\gamma-Fe_2O_3$, композита на основе железо-кислородных структур морфологического γ -ряда и металлического серебра (<10%) – $\gamma-FeOON+\gamma-Fe_2O_3+Ag^0$ [34], ферритов кобальта $CoFe_2O_4$ и меди $CuFe_2O_4$ [35]. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, растворы ЭДТА в диапазоне концентраций $6,8 \cdot 10^{-7}$ – $1,7 \cdot 10^{-4}$ М, гуминовой кислоты (ГК, молярная масса 1300 г/моль) с концентрациями $1,5 \cdot 10^{-7}$ – $3,75 \cdot 10^{-5}$ М и однозамещенного ортофосфата натрия (NaH_2PO_4) с концентрациями $0,8 \cdot 10^{-3}$ – $0,42$ М.

Эксперимент проводили в два этапа: на первом раствору ЭДТА и ГК вводили в золи маггемита $\gamma-Fe_2O_3$, а растворы NaH_2PO_4 – в золи остальных ферромагнитных частиц ($\gamma-FeOON+\gamma-Fe_2O_3+Ag^0$, $CoFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$); на втором формирование железо-кислородных частиц изначально проходило в присутствии растворов данных реагентов.

Фазовый состав ферромагнитных частиц идентифицировали методом рентгенофазового анализа с использованием ДРОН-УМ1 с $CoK\alpha_{cp}$ -излучением и никелевым фильтром; морфологию поверхности частиц и тип их структуры изучали методами электронной просвечивающей микроскопии (Selmi) и электронографии (ЭМП-100) [36]. Коллоидную устойчивость водных зольей ферромагнетиков оценивали методом нефелометрии [37]. Химический анализ растворов и измерение значений pH проводили по стандартным аналитическим методикам [38].

Экспериментальная часть

Взаимодействие водных золь ферромагнитных частиц с растворами ЭДТА, гуминовой кислоты и ортофосфата натрия

Влияние ГК и ЭДТА на устойчивость водных золь оксидов железа исследовали на примере частиц маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных на поверхности стального электрода при насыщении системы кислородом воздуха [39]. На рис. 1а приведена дифрактограмма, а на рис. 2а – электронные микрофотографии частиц маггемита

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые представляют собой глобулы размером 20–40 нм, образующие агрегаты размером до 100 нм. Отделенные от поверхности электрода частицы были перенесены в дисперсионную среду и обработаны ультразвуком в течение 10 мин.

В пробы золь объемом 50 см³ вводили 1, 3, 5, 10, 25 см³ растворов ГК и ЭДТА с исходными концентрациями $7,6 \cdot 10^{-7}$ и $7,6 \cdot 10^{-6}$ М (ГК) и $3,4 \cdot 10^{-5}$ и $3,4 \cdot 10^{-4}$ М (ЭДТА). На рис. 3 представлены кинетические зависимости светопропускания (S/S_0) водных золь маггемита

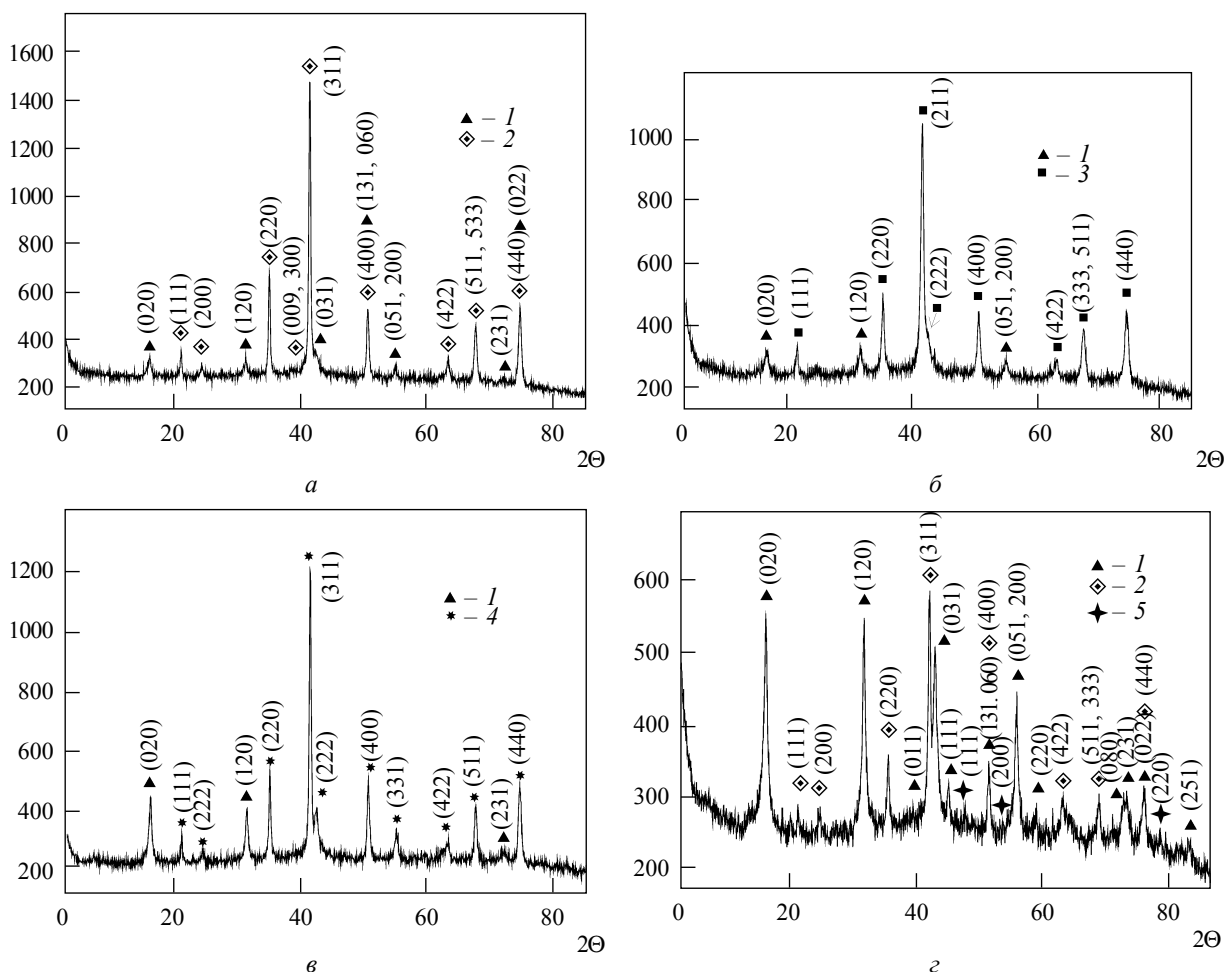


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ферромагнитных фаз, полученных в системе стального электрода: а – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – феррит кобальта CoFe_2O_4 ; в – феррит меди CuFe_2O_4 ; г – композит из фаз лепидокрокита, маггемита и серебра $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ag}^0$. Цифрами обозначены фазы: 1 – лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$; 2 – маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 – феррита кобальта CoFe_2O_4 ; 4 – феррита меди CuFe_2O_4 ; 5 – серебра Ag^0

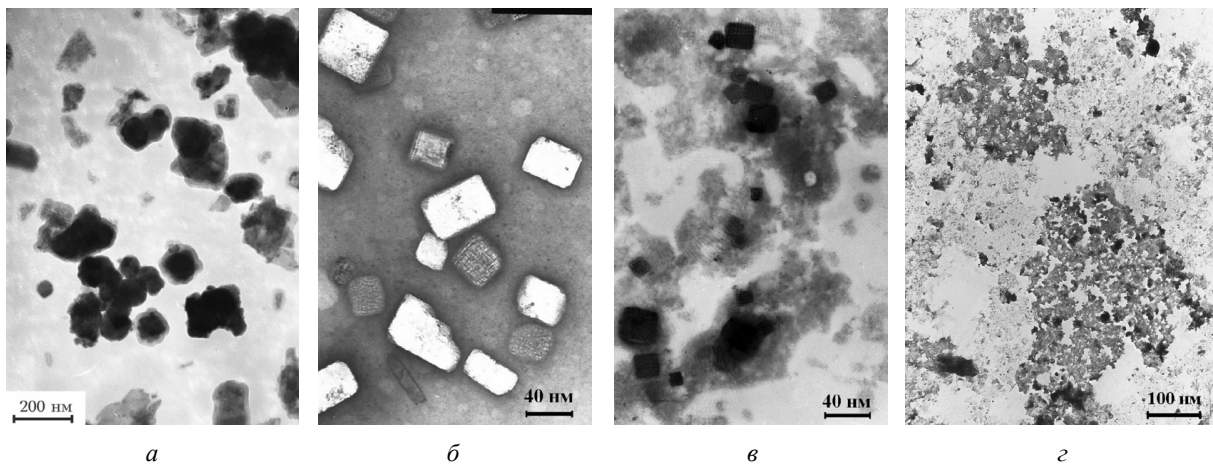


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц: а – маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – феррита кобальта CoFe_2O_4 ; в – феррита меди CuFe_2O_4 ; г – композита из фаз лепидокрокита, маггемита и серебра $\gamma\text{-FeOOH}+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Ag}^0$

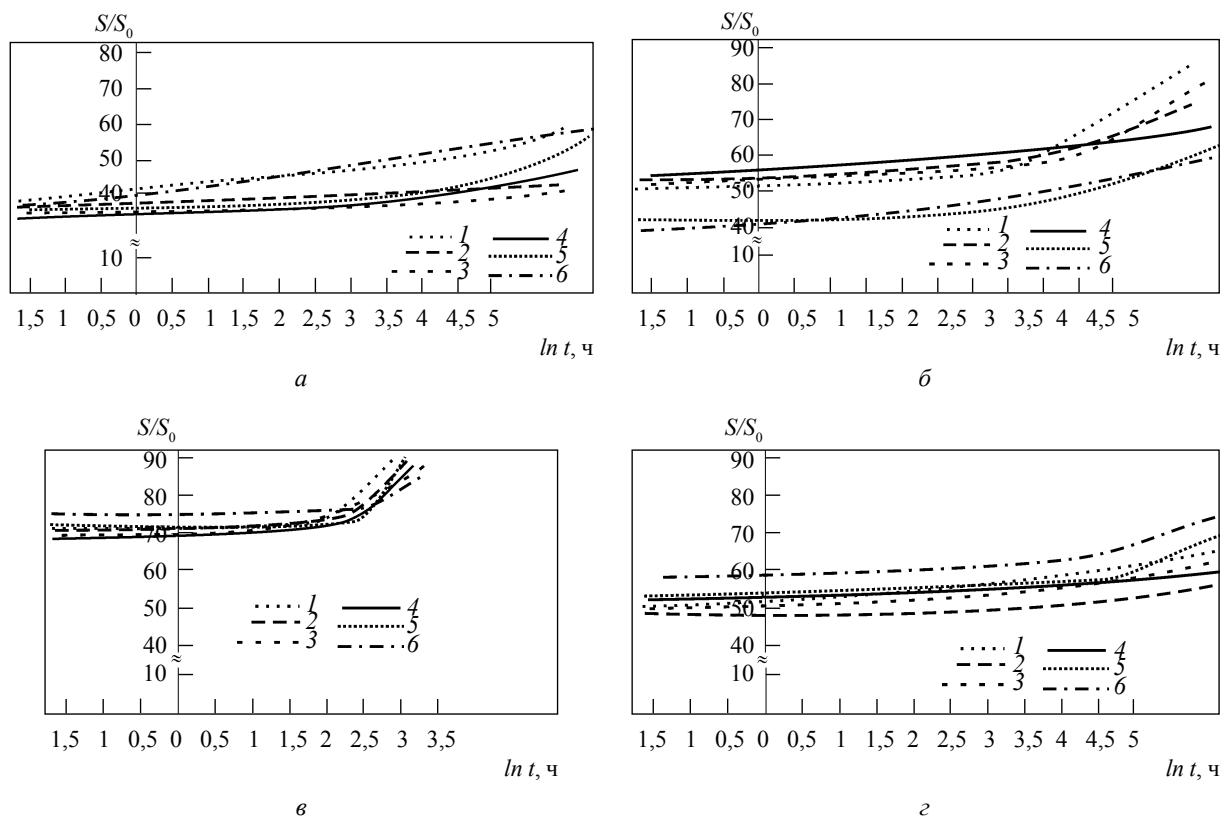


Рис. 3. Кинетика светопропускания водных золь наноразмерного маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при введении растворов ГК с концентрациями, М: а – $1,5 \cdot 10^{-7}$, б – $1,5 \cdot 10^{-6}$ и растворов ЭДТА с концентрациями, М: в – $6,8 \cdot 10^{-7}$, г – $6,8 \cdot 10^{-6}$. Цифрами обозначен объем введенного стабилизатора: 1 – исходный золь без введения; 2 – 1 см^3 ; 3 – 3 см^3 ; 4 – 5 см^3 ; 5 – 10 см^3 ; 6 – 25 см^3

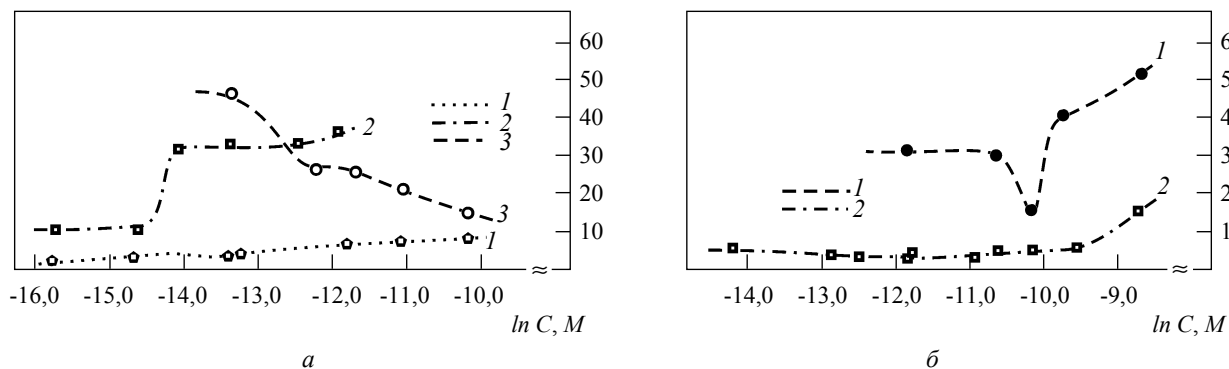


Рис. 4. Зависимость количества осевших частиц магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от логарифма молярной концентрации (М) введенного в золи раствора: а – гуминовой кислоты: 1 – одни сутки, 2 – 4 суток, 3 – 18 суток отстаивания золя; б – ЭДТА: 1 – 1,5 ч и 2 – сутки отстаивания золя

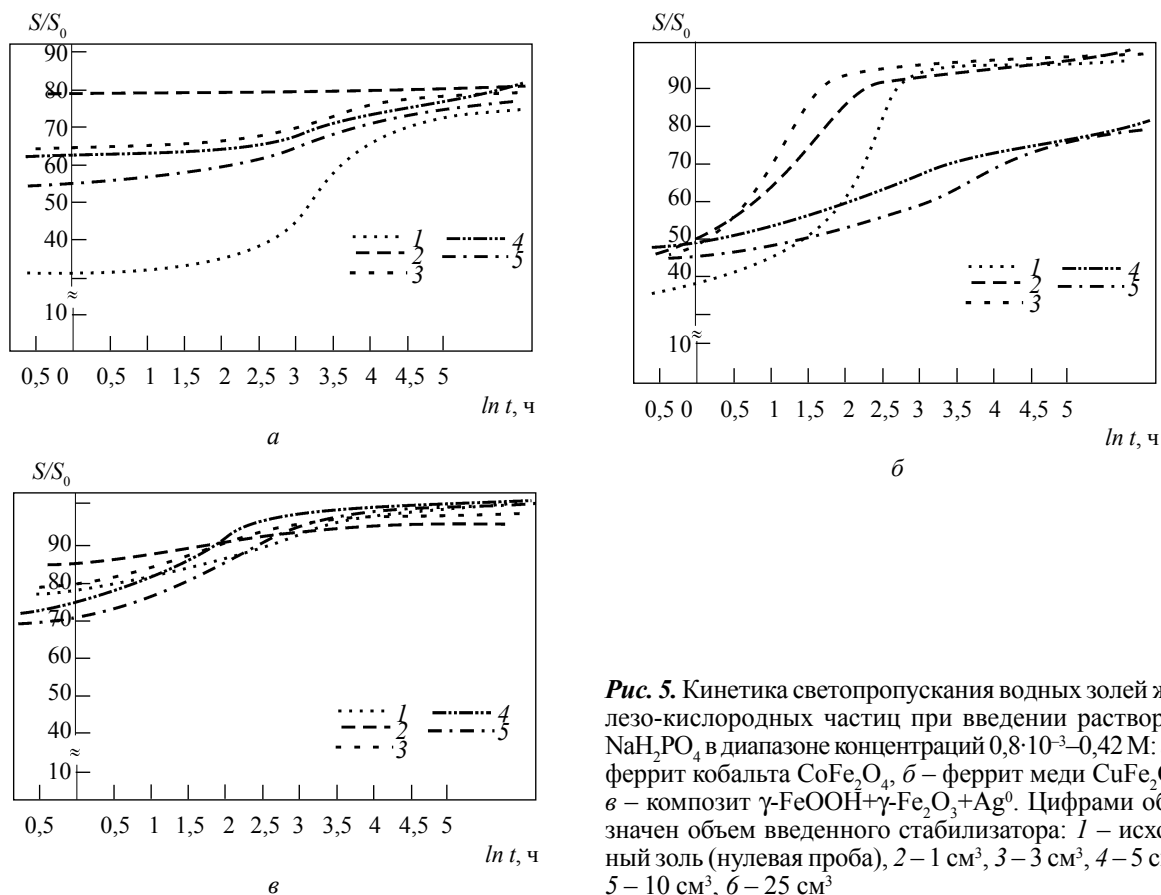


Рис. 5. Кинетика светопропускания водных золей железо-кислородных частиц при введении растворов NaH_2PO_4 в диапазоне концентраций $0,8 \cdot 10^{-3}$ – $0,42 \text{ M}$: а – феррит кобальта CoFe_2O_4 , б – феррит меди CuFe_2O_4 , в – композит $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ag}^0$. Цифрами обозначен объем введенного стабилизатора: 1 – исходный золь (нулевая проба), 2 – 1 cm^3 , 3 – 3 cm^3 , 4 – 5 cm^3 , 5 – 10 cm^3 , 6 – 25 cm^3

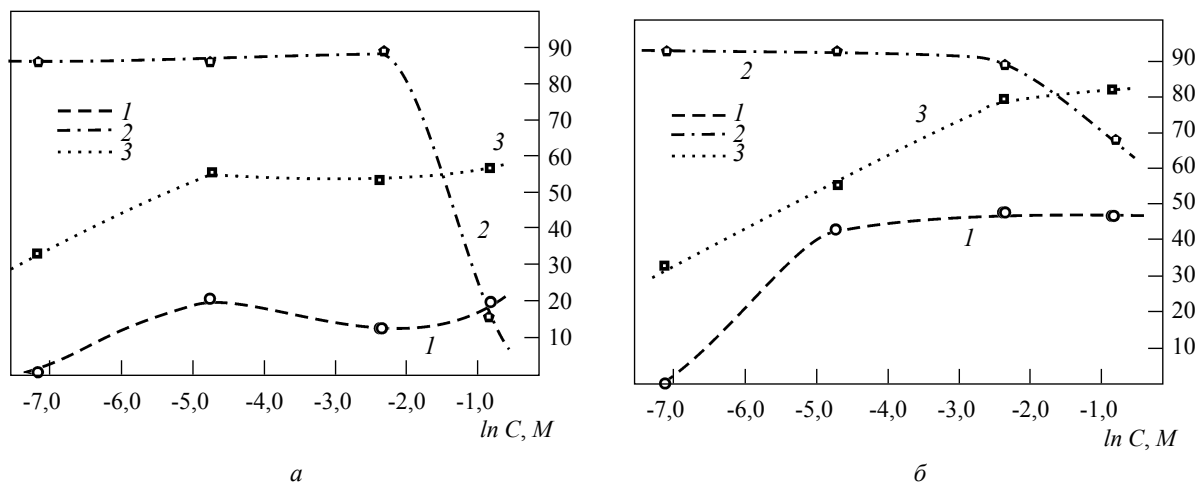


Рис. 6. Зависимость количества осевших частиц: 1 – феррита кобальта CoFe_2O_4 , 2 – феррита меди CuFe_2O_4 , 3 – композита $\gamma\text{-FeOOH}+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Ag}^0$ от логарифма молярной концентрации раствора NaH_2PO_4 , введенного в золь: *a* – после одних суток контакта, *б* – после 7 суток контакта

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от концентрации введенных реагентов. Согласно полученным данным, без введения реагентов полная коагуляция и седиментация золей происходят в течение нескольких суток, а введение стабилизирующих добавок существенно увеличивает их коллоидную устойчивость.

Анализ зависимости светопропускания водного золя маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от концентрации введенного в него раствора ГК указывает на то, что при добавлении $1,5 \cdot 10^{-7}$ – $4,6 \cdot 10^{-7}$ М ГК система приобретает относительную устойчивость. Увеличение концентрации ГК до $3,75 \cdot 10^{-6}$ М приводит к седиментации частиц и увеличению светопропускания S/S_0 на 30 единиц. Использование в качестве исходного раствора ГК с большей концентрацией способствует более интенсивному осаждению золя и возрастанию соотношения S/S_0 , которое в течение 18 суток достигает минимального значения при концентрации ГК $1,5 \cdot 10^{-6}$ М. Светопропускание в нестабилизированной системе в зависимости от исходной концентрации золя возрастает в течение 1 ч на 4,5–11,6 единицы; в течение одних суток – на 16,7–28,9 единицы, а в течение 18 суток – на 95 единиц. На рис. 4*a* приведена зависимость количества осевших частиц (масс.%)

от логарифма молярной концентрации введенной в систему гуминовой кислоты.

Согласно полученным данным, после суток контакта частиц с раствором ГК в золе оседает от 1 до 8 масс.% частиц, при этом наименьшее количество частиц оседает при введении $1,5 \cdot 10^{-7}$ – $4,6 \cdot 10^{-7}$ М ГК и их число увеличивается с возрастанием ее концентрации. В течение 4 суток при концентрациях ГК порядка 10^{-7} М устойчивость теряют ~11 масс.% частиц, в то время как минимальное количество осевших частиц (18–20 масс.%) после 18 суток отстаивания золя наблюдается только при более высоких концентрациях гуминовой кислоты ($1,5 \cdot 10^{-5}$ – $3,75 \cdot 10^{-5}$ М).

Использование для стабилизации водных золей маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ растворов ЭДТА с исходной концентрацией $6,8 \cdot 10^{-7}$ – $1,7 \cdot 10^{-5}$ М приводит к потере устойчивости водных золей в течение часа, а далее – в течение суток – к их полному осаждению. Увеличение исходной концентрации ЭДТА позволяет незначительно замедлить коагуляцию и осаждение частиц. В нестабилизированном золе в течение 1 ч светопропускание возрастает на 14 единиц, а в течение суток – на 30. На рис 4*б* представлены зависимости количества осевших частиц от логарифма концентрации ЭДТА.

Согласно полученным данным, при введении $6,8 \cdot 10^{-7}$ – $1,7 \cdot 10^{-5}$ М ЭДТА в течение 1 ч теряют устойчивость 2,2–7,1 масс.% частиц. В крайних точках концентраций ЭДТА в течение суток происходят коагуляция золя и осаждение до 30–50 масс.% частиц. Система остается наиболее устойчивой при концентрациях ЭДТА $2,6 \cdot 10^{-6}$ – $6,8 \cdot 10^{-6}$ М; так, при концентрации ЭДТА $3,4 \cdot 10^{-6}$ М за сутки оседает только 16,7 масс.% частиц маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исследование влияния ортофосфата натрия NaH_2PO_4 на устойчивость водных золей ферритмагнитных частиц проводили на фазах ферритов кобальта CoFe_2O_4 и меди CuFe_2O_4 и композита $\gamma\text{-FeOOH}+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Ag}^0$. Частицы были получены на поверхности стального электрода, контактирующего с дисперсионной средой, которая содержит катионы кобальта (10 мг/дм^3 при $\text{pH} = 2,5$), меди (10 мг/дм^3 при $\text{pH} = 4,5$) и серебра (10 мг/дм^3 при $\text{pH} = 5,8$).

Зерна феррита кобальта (рис. 1б) представляют собой призмы со средним размером $20 \times 40 \times 10 \text{ нм}$, в 1 дм^3 золя содержится $6,2 \cdot 10^{14}$ частиц CoFe_2O_4 . Зерна феррита меди (рис. 1в) имеют кубическую форму с размером грани порядка 40 нм , в 1 дм^3 золя содержится $4,8 \cdot 10^{17}$ частиц CuFe_2O_4 . Композит из структур морфологического γ -ряда и серебра представляет собой дендритовидную структуру с размером частиц 10 – 30 нм , в 1 дм^3 золя содержится $3,6 \cdot 10^{18}$ частиц композита $\gamma\text{-FeOOH}+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Ag}^0$.

На рис. 5 представлена зависимость светопропускания золей от концентрации введенного ортофосфата натрия и природы стабилизируемых частиц. На рис. 6 приведена зависимость количества осевших ферритмагнитных частиц от концентрации введенного раствора NaH_2PO_4 за период одни сутки и семь суток.

Эксперимент проводили следующим образом: как и при обработке частиц маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ферритмагнитные частицы отделяли с поверхности электрода и переносили в дистиллированную воду, обрабатывали ультразвуком и в 50 см^3 получившихся золей вводили по 5 см^3 раствора NaH_2PO_4 с исходными концентрациями $0,8 \cdot 10^{-2}$ – $4,2 \text{ М}$.

Согласно экспериментальным данным, устойчивость водных золей при введении ортофосфата натрия в значительной степени зависит от природы ферритмагнитных частиц. Так, наибольшей устойчивостью обладают золи феррита кобальта CoFe_2O_4 : при введении 5 мл раствора с исходной концентрацией $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ золя сохраняет стопроцентную устойчивость в течение 7 суток. При повышении концентрации контактирующего с частицами феррита раствора NaH_2PO_4 до $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ в течение суток оседает 13 – 21 масс.% частиц, а в течение 7 суток – 23 – 47 масс.% частиц. В то же время введение раствора NaH_2PO_4 в золи феррита меди, наоборот, дестабилизирует систему, приводя к осаждению до 90 масс.% частиц в течение суток. Для сравнения: без добавления реагента в течение суток оседает $76,2$ масс.% частиц CuFe_2O_4 , а в течение 7 суток – $87,3$ масс.%. Введение раствора NaH_2PO_4 в золи $\gamma\text{-FeOOH}+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Ag}^0$ тоже не дает позитивного эффекта, в течение суток оседает $33,3$ – $56,7$ масс.% частиц, а в течение 7 суток – более 90 масс.%.

Формирование железо-кислородных частиц в присутствии ЭДТА, гуминовой кислоты и однозамещенного ортофосфата натрия

Формирование ферритмагнитных частиц проводили при контакте стального электрода с водной дисперсионной средой, содержащей $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ЭДТА, $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ГК и $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ NaH_2PO_4 . Эксперимент был спланирован таким образом, что очищенный и активированный стальной электрод контактировал с растворами в течение 1 – 3 суток, после чего оценивали седиментационную устойчивость образовавшихся золей и фазовый состав входящих в них железо-кислородных структур.

При формировании железо-кислородных структур в присутствии ЭДТА образующийся золи неустойчив и по мере роста концентрации частиц коагулирует в течение суток. Рентгенофазовый анализ показал, что дисперсная фаза представлена частицами лепидокрокита

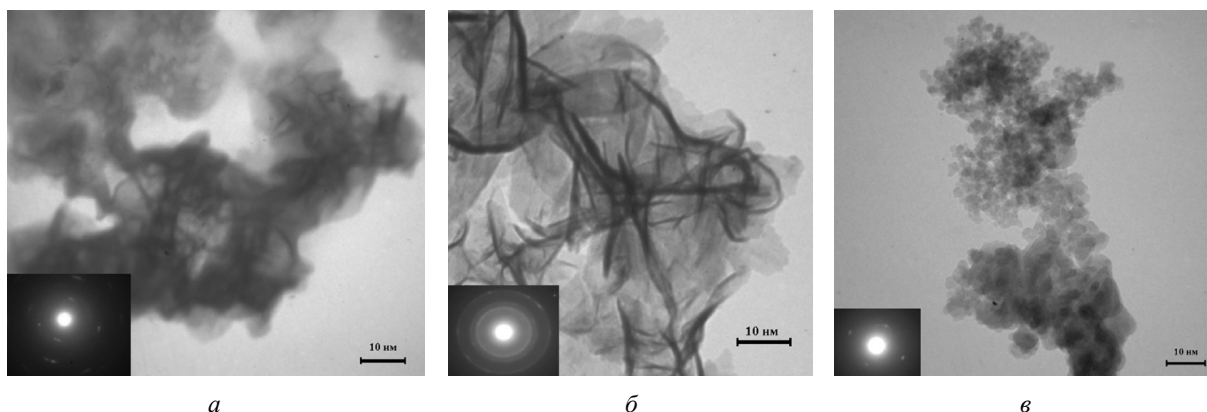


Рис. 7. Электронные микрофотографии частиц, сформировавшихся на поверхности стального электрода при его контакте с растворами: *а* – ЭДТА $3,4 \cdot 10^{-5}$ М (лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); *б* – NaH_2PO_4 $0,8 \cdot 10^{-2}$ М (лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); *в* – гуминовой кислоты $7,6 \cdot 10^{-6}$ М (гетит $\alpha\text{-FeOOH}$)

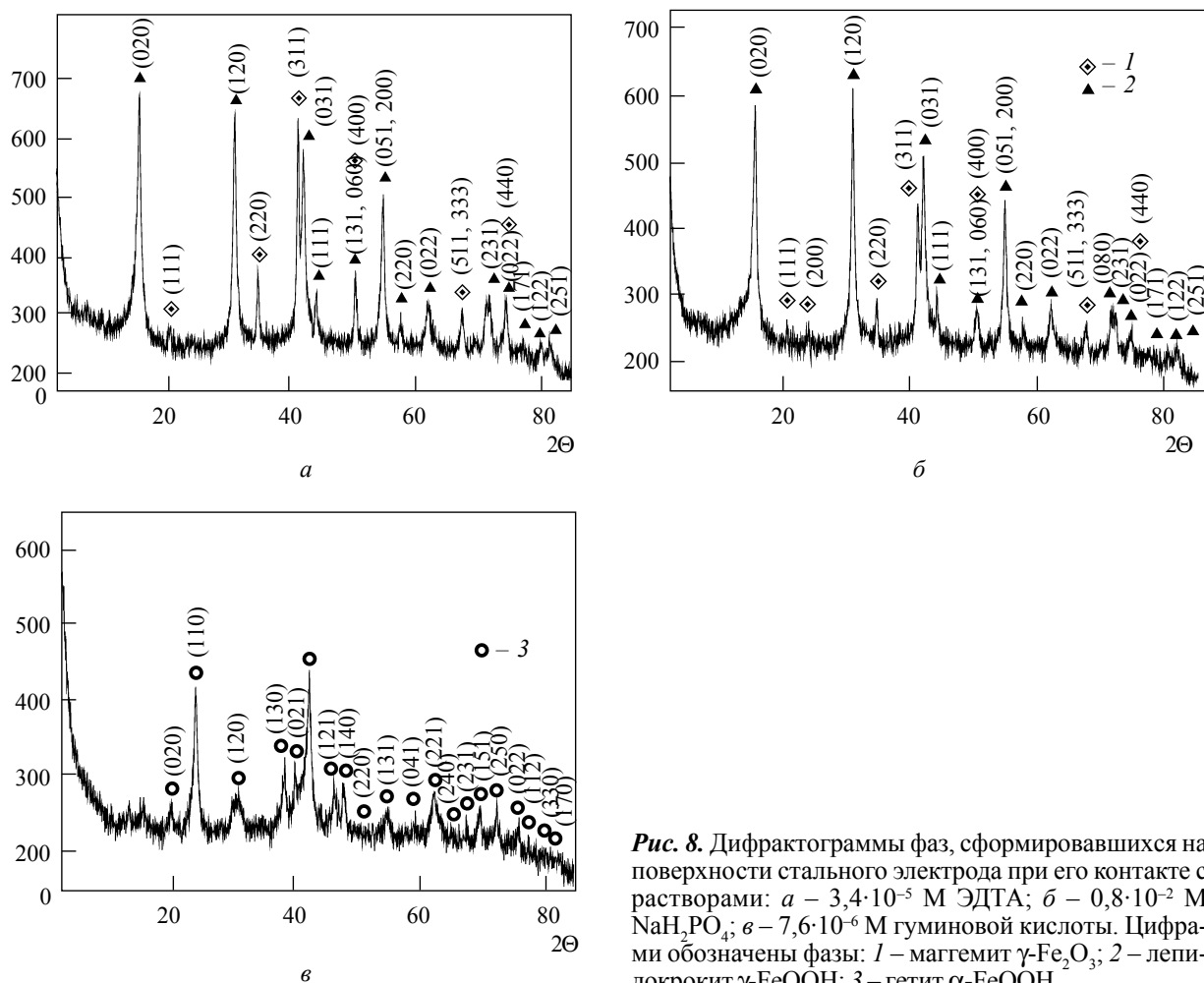


Рис. 8. Дифрактограммы фаз, сформировавшихся на поверхности стального электрода при его контакте с растворами: *а* – $3,4 \cdot 10^{-5}$ М ЭДТА; *б* – $0,8 \cdot 10^{-2}$ М NaH_2PO_4 ; *в* – $7,6 \cdot 10^{-6}$ М гуминовой кислоты. Цифрами обозначены фазы: 1 – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 2 – лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$; 3 – гетит $\alpha\text{-FeOOH}$

γ -FeOОН с примесью маггемита γ -Fe₂O₃, которые образуют агрегаты. На рис. 7а приведена электронная микрофотография продуктов фазообразования, а на рис. 8а – их дифрактограмма.

Согласно данным рентгенофазового анализа, при контакте стального электрода с раствором $0,8 \cdot 10^{-2}$ М NaH₂PO₄ на его поверхности в течение суток тоже происходит формирование фазы лепидокрокита γ -FeOОН с примесью маггемита γ -Fe₂O₃ (рис. 7б и 8б). При этом золь сохраняет относительную устойчивость: в течение 1 ч оседает примерно 2–3 масс.% частиц, а в течение 7 суток – менее 5–7 масс.% (рис. 9а).

При формировании железо-кислородных структур в присутствии ГК в системе образуется золь гетита α -FeOОН (рис. 7в и 8в). Частицы представляют собой глобулы размером 5–7 нм, формирующие агрегаты до 40–50 нм.

Оценку седиментационной устойчивости проводили для золь, отобранных после двух и трех суток с начала фазообразовательного процесса. Согласно полученным данным, в золе, отобранном после 2 суток формирования фазы (рис. 9б), за сутки отстаивания оседает до 1 масс.% частиц, а в течение 7 суток – 18–22 масс.%. В золе, отобранном после 3 суток формирования фазы (рис. 9в), в течение 1 ч оседает менее 1 масс.% частиц, а в течение 7 суток – 12–15 масс.%.
 При выборе реагентов для исследования процесса формирования ферритмагнитных частиц в аэрируемой воздухом системе стального электрода и стабилизации их водных золь руководствовались реакционной способностью вводимых веществ по отношению к железосодержащим фазам [16, 26–30] и совместимостью с биологическими системами [35]. Таким критерием

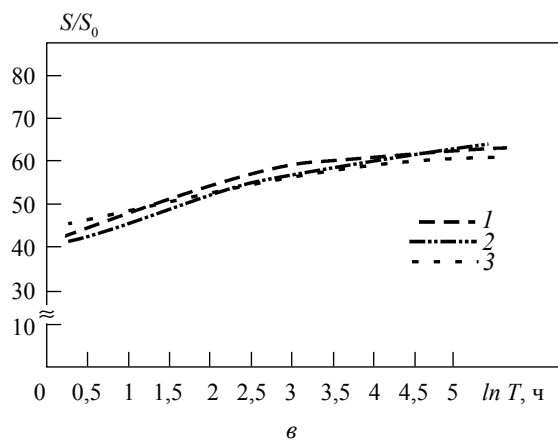
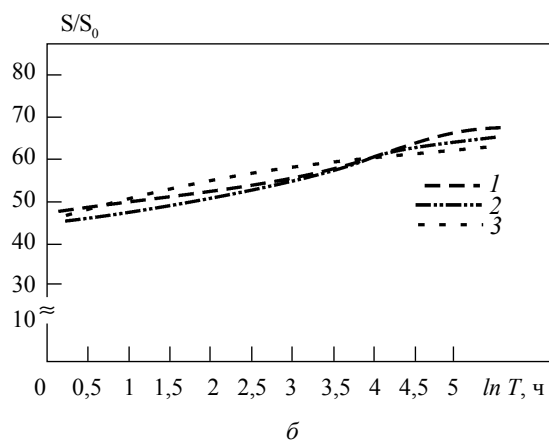
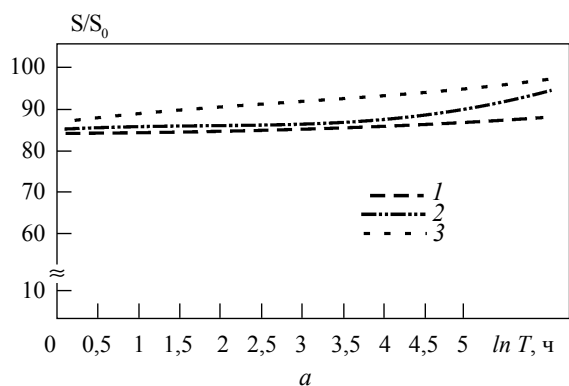


Рис. 9. Кинетика светопропускания золь, сформированных при контакте стального электрода с растворами: а – $8 \cdot 10^{-2}$ М NaH₂PO₄ после 2 суток контакта и $7,6 \cdot 10^{-6}$ М гуминовой кислоты после: б – 2 суток контакта; в – 3 суток контакта

риям соответствуют водные растворы ортофосфата натрия (NaH_2PO_4), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и гуминовой (ГК) кислот.

Механизм взаимодействия ортофосфатов с железо-кислородными фазами осуществляется за счет гидролиза (при $\text{pH} < 8$) и образования ряда гидроксокомплексов на их поверхности. Так, при растворении фазы магнетита Fe_3O_4 было идентифицировано 14 гидроксокомплексов Fe(II) и Fe(III) , среди которых: $\text{Fe(OH)(HPO}_4\text{)}^-$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{HPO}_4)^{2-}$, $\text{Fe(OH)}_3(\text{HPO}_4)^{2-}$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{PO}_4)^{3-}$, $\text{Fe(OH)}_4(\text{HPO}_4)^{3-}$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ и $\text{Fe(OH)}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3-}$ [40]. Комплексообразование приводит к растворению (деструкции) оксидов железа, сопровождается фазовыми трансформациями и переходом системы в устойчивое состояние. Введение в дисперсионную среду ортофосфата натрия (Na_2HPO_4) до начала фазовых трансформаций железо-кислородных структур определяет направленность данного процесса. Например, взаимодействие раствора Na_2HPO_4 с водной суспензией гидроксикарбонатного green rust $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ приводит к адсорбции ортофосфата на поверхности и в межслоевом пространстве структуры и подавлению каталитического влияния катионов Fe(III) на окисление Fe(II) . Это препятствует трансформации фазы ферригидрита $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ как первичного продукта окисления $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ в оксигидроксид железа – гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ [29].

Рассматривая нашу систему, можно обнаружить некую аналогию, которая заключается в том, что развитие железо-кислородных структур в ряду green rust \rightarrow лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ \rightarrow маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 9а) или магнетит Fe_3O_4 , характерное для коррозии сталей в присутствии окислителя, тоже осуществляется не до конца [41, 42]. При введении ортофосфата натрия процесс формирования фаз останавливается на стадии развития лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ (рис. 8). По-видимому, и в этом случае стабилизация системы является следствием адсорбции оксигидроксидами железа анионов ортофосфата и комплексообразованием на их поверхности. Как следует из экспериментальных данных, на устойчивость системы влияет не только концентрация введенного раствора NaH_2PO_4 , но и тип

ферритмагнитных частиц, с которыми взаимодействуют ионы ортофосфата.

Например, полная стабилизация золя феррита кобальта CoFe_2O_4 наблюдается только при концентрации раствора NaH_2PO_4 $0,8 \cdot 10^{-3}$ М; повышение концентрации приводит к потере системой устойчивости. Контакт частиц феррита меди CuFe_2O_4 и композита $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ag}^0$ с растворами NaH_2PO_4 в широком диапазоне концентраций ($0,8 \cdot 10^{-3}$ – $0,42$ М), как было показано выше, наоборот, приводит к коагуляции и седиментации зольей. Таким образом, использование ортофосфата натрия в качестве стабилизатора для водных зольей ферритмагнетиков возможно только для отдельных фаз, например феррита кобальта CoFe_2O_4 , и при строго заданных (малых) концентрациях введенного стабилизатора.

Контакт фаз оксигидроксилов и оксидов железа с растворами этилендиаминтетрауксусной кислоты приводит к адсорбции на поверхности дисперсной фазы анионов ЭДТА [43, 44] и образованию ряда специфических комплексов: $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Y-Fe}^{\text{II}}$ (где Y – анион ЭДТА), $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Y}\cdots\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}$, $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Y}$ и $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Y-Fe}^{\text{II}}$ [45]. Состав поверхностных комплексов зависит от значения pH дисперсионной среды и концентрации введенного раствора ЭДТА.

Как и при введении в систему ортофосфата натрия, образование комплексов на поверхности дисперсных фаз оксидов и оксигидроксилов железа способствует их деструкции (растворению) [28, 44, 46, 47]. При формировании фаз на поверхности стали в присутствии $3,4 \cdot 10^{-5}$ М раствора ЭДТА идентифицируется фаза лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ с незначительной примесью фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие двух предшественников железо-кислородного морфологического γ -ряда может быть связано как с разрушением структуры маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и с замедлением фазообразовательного процесса на стадии формирования оксигидроксида железа – лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ и началом его трансформации в фазу оксида – маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные структуры в достаточной степени гомогенны, но не обладают устойчивостью и коагулируют в течение малого промежутка времени.

Введение растворов ЭДТА в золи других ферромагнитных частиц при концентрации $\sim 10^{-6}$ М позволяет лишь несколько снизить скорость коагуляции и седиментации частиц, а не стабилизировать золь.

Гуминовые кислоты, растворяясь в воде, становятся полианионами, образуя молекулярные органические ассоциаты, насыщенные кислотными функциональными группами. Адсорбируясь на активных центрах ферромагнитных частиц, они координируются с катионами железа, изменяя их поверхностный заряд, при этом ГК способны покрывать ферромагнитные частицы целиком и поглощать их своей разветвленной высокомолекулярной структурой, влияя, таким образом, на их коллоидную устойчивость. Гуминовые кислоты как поверхностно-активные вещества способны гидрофилизировать ферромагнитные частицы и повысить их устойчивость в физиологических жидкостях. В общем случае в результате адсорбции происходит формирование комплексов между органическими лигандами и поверхностными центрами ферромагнитных фаз. Факторами, влияющими на коллоидную устойчивость зольей ферромагнетиков, являются значение pH и концентрация гуминовой кислоты [27]. Исследование влияния гуминовой кислоты на устойчивость водных зольей маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что рост концентраций гуматов от 10^{-7} до 10^{-5} М снижает устойчивость системы и приводит к коагуляции золя. При формировании железо-кислородных фаз на поверхности электрода, контактирующего с $7,6 \cdot 10^{-6}$ М раствором ГК, ход фазообразовательного процесса принципиально меняется – в системе образуется устойчивый золь наноразмерных частиц гетита $\alpha\text{-FeOOH}$.

Выводы

1. Взаимодействие ферромагнитных частиц с растворами ортофосфата натрия, ЭДТА и ГК в широком диапазоне концентраций влияет на устойчивость водных зольей маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ферритов кобальта CoFe_2O_4 и меди CuFe_2O_4 и композита на основе фаз лепидокрокита, маггемита и серебра $\gamma\text{-FeOOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ag}^0$. Ос-

новными параметрами, определяющими степень такого влияния, наряду со значением pH дисперсионной среды являются концентрация вводимого раствора стабилизатора и тип стабилизируемых частиц. В ходе исследования было показано, что наибольшей устойчивостью обладают золи феррита кобальта CoFe_2O_4 при введении в водную дисперсионную среду $0,8 \cdot 10^{-2}$ М раствора NaH_2PO_4 , а наименьшей в аналогичных условиях – золи феррита меди CuFe_2O_4 . По стабилизирующему влиянию на водные золи ферромагнитных частиц, образуется ряд ЭДТА < гуминовая кислота < ортофосфат натрия.

2. Механизм взаимодействия ортофосфата натрия, ЭДТА и гуминовой кислоты с поверхностью ферромагнитных частиц во всех случаях связан с адсорбцией и образованием поверхностных комплексов Fe(II) и Fe(III) разной природы, что либо препятствует фазовым трансформациям железо-кислородных структур, либо направляет фазообразовательный процесс по пути развития структур морфологического α - или γ -ряда.

3. При контакте стального электрода с аэрируемыми растворами ортофосфата натрия и ЭДТА на его поверхности происходит формирование частиц лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ с примесью маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при контакте с раствором гуминовой кислоты – частиц гетита $\alpha\text{-FeOOH}$. В работе показано, что введение добавок NaH_2PO_4 и ГК позволяет получать устойчивые золи наноразмерных частиц оксигидроксидов железа, которые могут быть использованы при проведении медико-биологических исследований.

Досліджено вплив ЕДТА, гумінової кислоти та ортофосфату натрію на формування в аерованій системі сталевго електрода феримагнітних частинок і стійкість їхніх водних зольів. Показано, що найстійкішими є золи фериту кобальту CoFe_2O_4 , а найменшу стійкість мають золи фериту міді CuFe_2O_4 . За стабілізувальним впливом на феримагнітні частинки отримано ряд ЕДТА < ГК < NaH_2PO_4 . Додавання до дисперсійного середовища розчинів ЕДТА та NaH_2PO_4 призводить до утворення фази лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ з домішкою магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а додавання гумінової кислоти – фази гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$. Водні золи феримагнітних частинок гомогенні, мають колоїдну стійкість, і їх може бути використано при дослідженні медико-біологічних систем.

Ключові слова: ферромагнітні нанорозмірні частинки, колоїдна стійкість водних золей, ЕДТА, гумінова кислота, ортофосфат натрію, лепідокрокит γ -FeOOH, гетит α -FeOOH

The effect of EDTA, humic acid and natrium orthophosphate on the formation the ferromagnetic particles in water aerated system of steel electrode and stability of their water sols have been studied. It was shown that the stablest properties had the sols of cobalt ferrite CoFe_2O_4 and the least stable had sols of cuprum ferrite CuFe_2O_4 . As for stabilization effect on ferromagnetic particles there was found the row $\text{EDTA} < \text{HA} < \text{NaH}_2\text{PO}_4$. The addition of EDTA and NaH_2PO_4 in dispersion medium the solution results in formation of the phase lepidocrocite γ -FeOOH with addition maghemite γ - Fe_2O_3 , and addition of the humic acid results in formation of the phase goethite α -FeOOH. Water sols of the ferromagnetic particles are homogeneous, possess colloidal stability and may be used for investigation of medicobiologic systems.

Key words: ferromagnetic nanosized particles, colloidal stability of water sols, EDTA, humic acid, natrium orthophosphate, lepidocrocite γ -FeOOH, goethite α -FeOOH

- Zhong W., Du Y. Magnetic Liquids, in: Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials / Kluwer Academic/Plenum – New York, 2002, vol. 4. – P. 337–373 (Chapter 8).
- Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – 36. – P. R167–R181.
- Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications / Tartaj P., Morales M.P., Gonzalez-Carreno T. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – 290–291. – P. 28–34.
- Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // Biomaterials. – 2005. – 26. – P. 3995–4021.
- Schwertmann U., Cornell R.M. The iron oxides in the laboratory, preparation and characterization – 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000. – 186 p.
- Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process / Deng Y., Wang L., Yang W. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – 257, N 1. – P. 69–78.
- Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of non-ionic surfactants / Santra S., Tapeç R., Theodoropoulou N. et al. // Langmuir. – 2001. – 17. – P. 2900–2906.
- Оксиды железа в нанокластерном состоянии. Методы синтеза, структура и свойства / Суздаев И.П., Максимова Ю.В., Имшенник В.К. и др. // Российские нанотехнологии. – 2007. – 2, № 5–6. – С. 73–84.
- Kodas T.T., Hampden-Smith M. Aerosol processing of materials. New York: Wiley-VCH, 1999. – 492 p.
- Tartaj P., Gonzalez-Carreno T., Serna C.J. Synthesis of nanomagnets dispersed in colloidal silica cages with applications in chemical separation // Langmuir. – 2002. – 18. – P. 4556–4558.
- Tartaj P., Gonzalez-Carreno T., Serna C.J. Single-step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties // Adv. Mater. – 2001. – 13. – P. 1620–1624.
- Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts // W.W. Yu, J.C. Falkner, C.T. Yavuz, V.L. Colvin // Chem. Commun. – 2004. – P. 2306–2307.
- Electrochemical formation of a new Fe(II)–Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology / Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A. et al. // Electrochimica Acta. – 2001. – 46, N 12. – P. 1815–1822.
- Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies / Tillotson T.M., Gash A.E., Simpson R.L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2001 – 285. – P. 335–338.
- Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour / S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // Electrochimica Acta. – 2004. – 49. – P. 2891–2899.
- Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. – 703 p.
- Nanostructure array fabrication with temperature-controlled self-assembly techniques / V. Ng, Y.V. Lee, B.T. Chen, A.O. Adeyeye // Nanotechnology. – 2002. – 13. – P. 554–558.
- Coating of amorphous iron nanoparticles by long-chain alcohols / G. Kataby, A. Ulman, R. Prozorov, A. Gedanken // Langmuir. – 1998. – 14. – P. 1512–1515.
- Maity D., Agrawal D.C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – 308. – P. 46–55.
- Synthesis and magnetic properties of concentrated α - Fe_2O_3 nanoparticles in a silica matrix / Tadic M., Markovic D., Spasojevic V. et al. // J. of Alloys and Compounds. – 2007. – 441, № 1–2. – P. 291–296.
- Matrix mediated synthesis of γ - Fe_2O_3 : a new optically transparent magnetic material / Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A. et al. // Science. – 1992. – 257. – P. 219–223.
- Structured materials synthesis in a self-assembled surfactant mesophase / Li S., Irwin G., Simmons B. et al. // Colloids and Surfaces A. – 2000. – 174, N 1–2. – P. 275–281.

23. *Stolnik S., Illum L., Davis S.S.* Long circulating micro-particulate drug carriers / *Adv. Drug Del. Rev.* – 1995. – 16. – P. 195–214.
24. *Чеканова А.Е.* Биосовместимые магнитные наноматериалы на основе оксида железа (III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.21 / МГУ. – М., 2008. – 23 с.
25. *Сарек I.* Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier // *Adv. Colloid Interf. Sci.* – 2001. – **92**, N 1–3. – P. 195–233.
26. *Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: a comparison with fatty acids / Sahoo Y., Pizem H., Fried T. et al.* // *Langmuir.* – 2001. – **17**. – P. 7907–7911.
27. *Illes E., Tombacz E.* The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2006. – **295**. – P. 115–123.
28. *Ryzkowski J.* IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides // *Applied Surface Science.* – 2005. – **252**. – P. 813–822.
29. *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite / O. Benali, M. Abdelmoula, Ph. Refait, J.-M.R. Génin* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2001. – **65**, N 11. – P. 1715–1726.
30. *The effect of adding phosphate on the size of extremely fine needle-like lepidocrocite particles prepared by oxidizing an aqueous suspension of ferrous hydroxide / Mihara N., Kawasaki H., Kumazawa H. et al.* // *Can. J. Chem. Eng.* – 2002. – **80**, N 4. – P. 764–768.
31. *Lee C.S., Lee H., Westervelt R.M.* Microelectromagnets for the control of magnetic nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – **79**, N 20. – P. 3308–3310.
32. *Лавриненко О. М.* Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо–вуглець (кокс) у водному середовищі: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11 / ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАНУ. – К., 2002. – 18 с.
33. *Лавриненко О.М., Мамуня С.В.* Вплив складу активуючого розчину на процес цементації міді // Тези VIII міжнар. наук.-практ. конф. «Екологія. Людина. Суспільство». – К., 2005. – С. 108.
34. *Лавриненко Е.Н., Нетреба С.В.* Формирование наноразмерных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-AgNO}_3$ // *Наноструктурное материаловедение.* – 2009. – № 2. – С. 9–24.
35. *Каталитическая активность наноразмерных феррошпинелей кобальта и меди в фосфолипидной модельной системе / Долинский Г.А., Лавриненко Е.Н., Тодор И.Н. и др.* // *Наноструктурное материаловедение.* – 2010. – № 1. – С. 59–68.
36. *Горшков В.С., Тимошов В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вязжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
37. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии / Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П. и др.* – М.: Химия, 1964. – 331 с.
38. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
39. *Лавриненко Е.Н.* Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ и $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$ // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2007. – **5**, спецвып. 1. – С. 141–159.
40. *Ziemniak S.E., Jones M.E., Combs K.E.S.* Magnetite Solubility and Phase Stability in Alkaline Media at Elevated Temperatures // *Journal of Solution Chemistry.* – 1995. – **24**, N 9. – P. 837–877.
41. *Ex-situ and ex-situ X-ray diffraction of corrosion products freshly formed on the surface of an iron-silicon alloy / Suzuki S., Matsubara E., Komatsu T. et al.* // *Corrosion Science.* – 2007. – **49**. – P. 1081–1096.
42. *Лавриненко Е.Н.* Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2008. – **6**, спецвып. 2. – С. 529–550.
43. *Nowack B., Sigg L.* Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1996. – **177**. – P. 106–121.
44. *Adsorption of EDTA and iron-EDTA complexes on magnetite and the mechanism of dissolution of magnetite by EDTA / M.A. Blesa, E.B. Borghi, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni* // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1984. – **98**, N 2. – P. 295–305.
45. *Ballesteros M.C., Rueda E.H., Blesa M.A.* The Influence of Iron (II) and (III) on the Kinetics of Goethite Dissolution by EDTA // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1998. – **201**, N 1. – P. 13–19.
46. *Nowack B., Sigg L.* Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides by metal-EDTA complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – **61**, N 5. – P. 951–963.
47. *Rubio J., Matijevic E.* Interactions of Metal Hydrated Oxides with Chelating Agents. P. I. $\beta\text{-FeOOH-EDTA}$ // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1979. – **68**, N 3. – P. 408–421.