

PACS numbers: 81.05.ug, 81.07.Wx, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.65.+r, 87.85.jj

Адсорбенты для биологических сред на основе наноалмазных поликристаллических порошков

Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

В современной биологии и медицине широко применяются углеродсодержащие адсорбенты. Целью настоящей работы явилось исследование адсорбционной активности алмазных наноструктурных поликристаллических адсорбентов к токсичным веществам органического и неорганического происхождения. Показано, что на модифицированной поверхности наноструктурных поликристаллических порошков наблюдается селективный механизм адсорбции. Модифицирование поверхности алмазных наноструктурных поликристаллов осуществлялось термическим и электрохимическим методами. Установлен селективный механизм адсорбции токсинов на поверхности наноструктурных алмазных поликристаллических порошков: на гидрофобной поверхности преимущественно адсорбируются ионы тяжелых металлов, а на гидрофильной — токсины органического происхождения. Для органических веществ адсорбционная активность адсорбентов уменьшается в следующем порядке: фенол, белок, этиловый спирт, ацетон и глюкоза. На основе алмазных наноструктурных поликристаллических порошков с модифицированной поверхностью разработана марка адсорбента АРН-Б.

У сучасній біології та медицині широко застосовують вуглецевмісні адсорбенти. Метою цієї роботи було дослідження адсорбційної активності діамантових наноструктурних полікристалічних адсорбентів до токсичних сполук органічного і неорганічного походження. Показано, що на модифікованій поверхні наноструктурних полікристалічних порошків спостерігається селективний механізм адсорбції. Модифікування поверхні діамантових наноструктурних полікристалів виконували термічною та електрохімічною методами. Встановлено селективний механізм адсорбції токсинів на поверхні наноструктурних діамантових полікристалічних порошків: на гідрофобній поверхні переважно адсорбуються йони важких металів, а на гідрофільній — токсини органічного походження. Для органічних сполук адсорбційна активність адсорбентів зменшується у наступній послідовності: фенол, білок, етиловий спирт, ацетон і глюкоза. На

основі діамантових наноструктурних полікристалічних порошків з модифікованою поверхнею розроблено адсорбент марки АРН-Б.

Carbon-containing adsorbents are widely used in modern biology and medicine. The aim of this work is to investigate adsorption activity of diamond polycrystalline adsorbents to organic and inorganic toxins. As observed, the selective mechanism of adsorption takes place on modified surface of nanostructured polycrystalline powders. To modify the nanodiamond polycrystalline adsorbent surface, thermal and electrochemical methods are used. The selective mechanism of adsorption manifests itself in the fact that ions of heavy metals are mainly adsorbed by hydrophobic surface, while organic toxins are adsorbed by hydrophilic surface. The adsorption activity of adsorbents in the case of organic substances under investigation decreases in the following sequence: phenol, albumin, ethyl alcohol, acetone, and glucose. On the base of nanodiamond polycrystalline powders with modified surface, the ARN-B grade adsorbent is developed.

Ключевые слова: алмазные наноструктурные поликристаллические порошки, адсорбционная активность, адсорбенты, модифицирование поверхности, токсичные вещества, гидрофильно-гидрофобный баланс.

(Получено 23 листопада 2007 р.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной биологии и медицины является удаление токсичных продуктов различного происхождения при помощи адсорбентов. Особое место среди адсорбентов занимают углеродсодержащие адсорбенты [1–3]. Наряду с высокой адсорбционной активностью и селективностью данные углеродсодержащие адсорбенты имеют ряд недостатков, таких как механическая хрупкость и невозможность регенерации их поверхности. В последние годы появился новый класс адсорбентов — алмазные нанопорошки, обладающие высокой адсорбционной селективностью, прочностью и возможностью регенерации [4–7]. Однако практическое использование наноалмазных дисперсий в качестве адсорбентов затруднено из-за их агрегатного состояния, приводящего, в первую очередь, к комкованию.

В связи с этим проводились поиски таких форм наноалмазных дисперсий, в которых они были бы удобны в использовании и сохраняли при этом адсорбционную активность. Таким образом, объектом исследования явились алмазные наноструктурные поликристаллические порошки [8, 9]. Модифицирование поверхности алмазных наноструктурных поликристаллических порошков позволило создать новый класс адсорбентов.

Целью настоящей работы явилось исследование адсорбционной активности алмазных наноструктурных поликристаллических ад-

сорбентов к токсичным веществам органического и неорганического происхождения.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на алмазных нанодисперсных порошках и алмазных наноструктурных поликристаллических порошках зернистостью 1/0 с исходной и модифицированной поверхностью.

Адсорбционные исследования проводились двумя методами:

- низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (БЭТ);
- по изменению электрохимической адсорбции водорода.

Адсорбционно-структурные характеристики алмазных поликристаллических порошков оценивали методом БЭТ на приборе «Акусорб-2100» [10]. Были рассчитаны величины удельной поверхности алмазных наноструктурных поликристаллических порошков $S_{уд}$ (m^2/g), адсорбционный A (Дж/г) и удельный адсорбционный A' (Дж/ m^2) потенциалы.

Электрохимическую адсорбцию водорода на поверхности нанодисперсных порошков и поликристаллических порошков на их основе оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов, заключающемся в оценке изменения количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода из фонового раствора [11]. Фоновым раствором был выбран физиологический раствор (0,9% раствор хлористого натрия). Исследования процесса адсорбции ионов металлов на поверхности наноструктурных поликристаллов проводили из растворов солей одноименных металлов в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л.

Степень заполнения (θ) поверхности порошков наноструктурных поликристаллов ионами металлов и органических добавок определяли по изменению параметров электрохимической адсорбции водорода и рассчитывали по формуле.

$$\theta = (Q_1 - Q_2) \cdot 100 / Q_1,$$

где Q_1 — количество электричества, пошедшее на адсорбцию водорода из исходного раствора; Q_2 — количество электричества, пошедшее на адсорбцию водорода из раствора, содержащего ионы металла или органического вещества.

В качестве токсических веществ исследовали ионы тяжелых металлов (хрома, железа, никеля, кадмия, свинца), а также органические вещества: фенол, этиловый спирт, глюкоза, ацетон, белок.

Термодесорбционные спектры алмазных нанопорошков снимали на масс-спектрометре МИ 1201 со скоростью нагрева 30 град/мин в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ в интервале температур 20–600°C [12].

Модифицирование поверхности алмазных наноструктурных по-

ликристаллических порошков осуществлялось их термообработкой в аргоне, термохимической обработкой и электрохимическим методом, позволяющим получать на аноде активные молекулы кислорода, хлора и ионов ClO^- [13–15].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом БЭТ были определены значения адсорбционно-структурных характеристик исходных наноалмазных порошков и поликристаллов на их основе. Установлено, что величина удельной поверхности исходных алмазных нанопорошков и поликристаллических зернистостью 1/0 составили 170–175 м²/г.

Сопоставление значений удельного адсорбционного потенциала (A^1) и (Q_n), характеризующего количество электричества, затрачиваемого на электрохимическую адсорбцию водорода показало, что они близки по значениям. Величины адсорбционного и удельного адсорбционного потенциалов несколько ниже.

При комнатных температурах на поверхности поликристаллов присутствуют адсорбированные вода, атомарный кислород, монооксид и диоксид углерода. На рисунке 1, *a* сопоставлены термодесорбционные спектры воды, полученные на алмазном нанопорошке (кривая 1) и поликристаллическом наноструктурном порошке зернистостью 1/0 (кривая 2). Из рисунка следует, что на обеих кривых

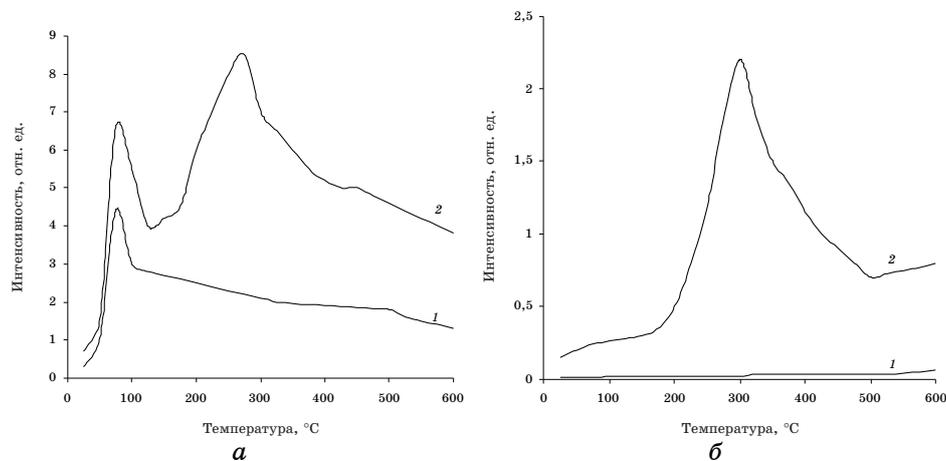


Рис. 1. *a* — термодесорбционные спектры паров воды, полученные на дисперсных алмазных нанопорошках (1) и порошках наноструктурных поликристаллических зернистостью 1/0 (2); *б* — термодесорбционные спектры атомарного кислорода, полученные на дисперсных алмазных нанопорошках (1) и порошках наноструктурных поликристаллических зернистостью 1/0 (2).

при температуре 75°C наблюдается максимум, характеризующий присутствие физически адсорбированных паров воды. На поликристаллических материалах при температуре 275°C наблюдается второй максимум, свидетельствующий о связи паров воды с поверхностью по химическому механизму. Как видно из рисунка, количество химически адсорбированной воды с поверхности алмазных поликристаллов в три раза выше, чем с поверхности исходных алмазных нанопорошков. Количество десорбируемого молекулярного кислорода очень мало.

На рисунке 1, б сопоставлены термодесорбционные спектры атомарного кислорода, десорбируемого с поверхности алмазного нанопорошка и порошка наноструктурного поликристаллического. Из рисунка следует, что на поверхности поликристаллических порошков присутствует большое количество атомарного кислорода.

Максимум десорбции атомарного кислорода наблюдается при 275°C, что свидетельствует о существовании химической связи атомарного кислорода с поверхностью. На поверхности нанопорошка атомарный кислород практически отсутствует. Все эти данные свидетельствуют о более высокой адсорбционной активности поверхности поликристаллического наноструктурного порошка, чем исходного нанопорошка.

Для осуществления избирательности адсорбционного процесса проводилось модифицирование поверхности поликристаллических порошков.

На рисунке 2 представлены основные варианты модифицирования поверхности порошков наноструктурных поликристаллических. Установлено, что применение термической обработки в инертной атмосфере позволяет придать наноалмазной поверхности гидрофобные свойства. Химико-термическая и электрохимические обработки способствуют гидрофилизации наноалмазной поверхности.

Было получено ряд катодных потенциодинамических кривых на поверхности исходных поликристаллических порошков и термообработанных в среде аргона. Снимались катодные кривые из исходного физиологического раствора и из раствора, содержащего ионы тяжелых металлов. При этом ионы тяжелых металлов при контакте с поверхностью поликристаллов адсорбируются на активных центрах. Затем при дальнейшем проведении процесса адсорбция водорода осуществляется на активных центрах поверхности порошков, не занятой адсорбированными ионами тяжелых металлов.

На рисунке 3 приведены зависимости скорости процесса электрохимической адсорбции водорода от потенциала электрода на поверхности порошка поликристаллического зернистостью 1/0, полученные из исходного раствора и из растворов, содержащих ионы железа (а) и ионы шестивалентного хрома (б) в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л.

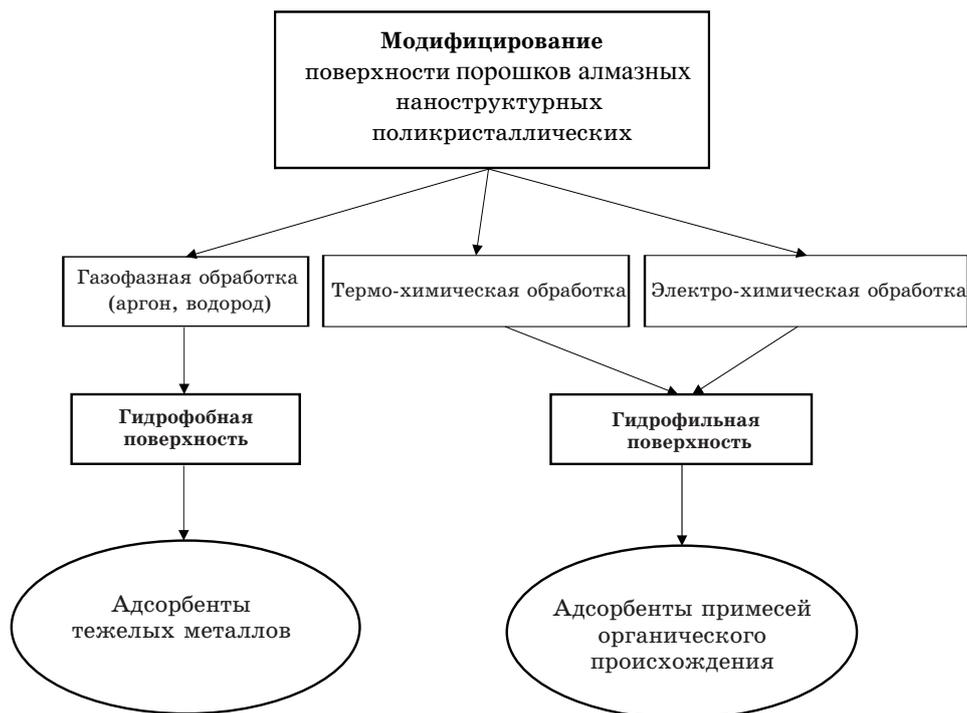


Рис. 2. Методы модифицирования поверхности порошков алмазных поликристаллических наноструктурных.

Из приведенных рисунков следует, что с ростом концентрации

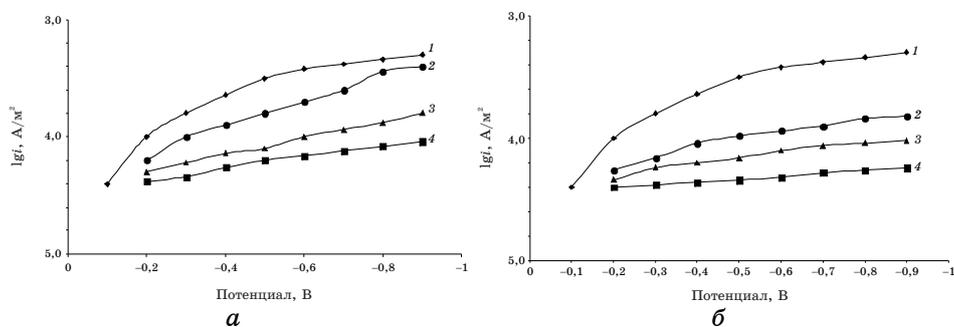


Рис. 3. *a* — зависимости скорости процесса электрохимической адсорбции водорода от потенциала электрода в исходном физиологическом растворе (1) и с добавками ионов железа в концентрациях (г-моль/л): $1 \cdot 10^{-6}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3) и $1 \cdot 10^{-2}$ (4); *б* — зависимости скорости процесса электрохимической адсорбции водорода от потенциала электрода в исходном физиологическом растворе (1) и с добавками ионов шестивалентного хрома в концентрациях (г-моль/л): $1 \cdot 10^{-6}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3) и $1 \cdot 10^{-2}$ (4).

солей тяжелых металлов, вводимых в раствор, кривые располагаются ближе к оси абсцисс, что свидетельствует об уменьшении количества адсорбированного водорода. По формуле (1) была рассчитана степень заполнения гидрофобной поверхности порошка алмазного наноструктурного поликристаллического зернистости 1/0 ионами тяжелых металлов.

На рисунке 4 сопоставлены степени заполнения поверхности по-

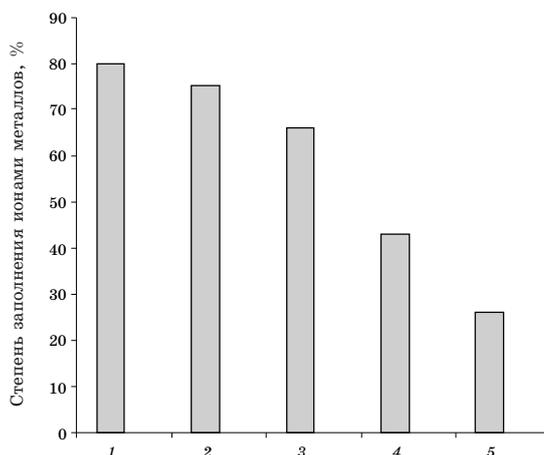


Рис. 4. Степень заполнения гидрофобной поверхности порошков наноструктурных поликристаллических зернистостью 1/0 ионами железа (1), никеля (2), хрома (3), свинца (4) и кадмия (5).

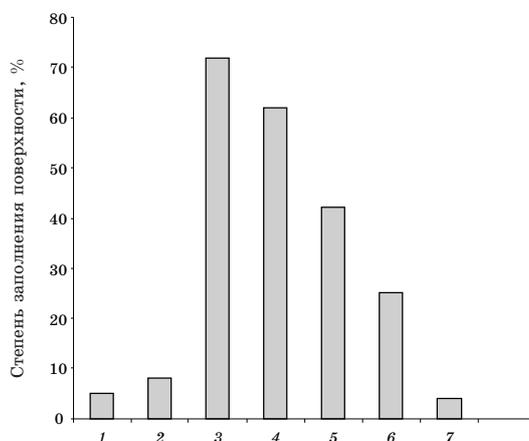


Рис. 5. Степень заполнения гидрофильной поверхности порошков наноструктурных поликристаллических зернистостью 1/0 веществами: 1 — хлорид натрия, 2 — хлорид калия, 3 — фенол, 4 — белок, 5 — этиловый спирт, 6 — ацетон, 7 — глюкоза.

рошка поликристаллического зернистости 1/0 ионами различных тяжелых металлов из растворов одноименных солей при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л. По величине адсорбционной активности поверхности порошков алмазных поликристаллических ионы тяжелых металлов располагаются в следующем ряду:

железо > никель > шестивалентный хром > свинец > кадмий.

Адсорбция органических веществ происходит на гидрофильной поверхности порошков наноструктурных поликристаллических. По величине адсорбционной активности поверхности порошков алмазных поликристаллических (рис. 5) органические вещества располагаются в следующем ряду:

фенол > белок > этиловый спирт > ацетон > глюкоза.

При этом заполнение поверхности ионами натрия и калия, присутствующими в биологических средах, минимально. Это позволило предположить, что поликристаллы являются эффективными адсорбентами для очистки различных биологических сред, например плазмы крови.

На рисунке 6 сопоставлены степени заполнения поверхности модифицированных порошков поликристаллических зернистости 1/0 молекулами белка (а) и ионами шестивалентного хрома (б) в зависимости от изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности модифицированного порошка: 1 — исходный порошок, 2 — порошок с гидрофильной поверхностью, 3 — порошок с гидрофобной поверхностью.

Из рисунка видно, что на гидрофобной поверхности поликристаллического порошка преимущественно адсорбируются ионы

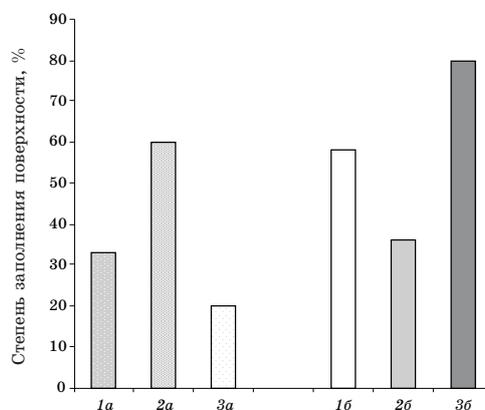


Рис. 6. Влияние изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности порошков наноструктурных поликристаллических зернистостью 1/0 на их адсорбционную активность к ионам шестивалентного хрома (а) и молекуле белка (б): 1 — порошок исходный, 2 — порошок с гидрофильной поверхностью, 3 — порошок с гидрофобной поверхностью.

ТАБЛИЦА. Значения адсорбционной емкости и удельной адсорбционной емкости по отношению к ионам железа и никеля на порошке алмазном наноструктурном поликристаллическом и на активированном угле марки БАУ.

Наименование адсорбента	$S_{уд.},$ м ² /г	$C,$ мг/г, железа	$C_{уд.},$ мг/г, железа	$C,$ мг/г, никеля	$C_{уд.},$ мг/г, никеля
Порошок алмазный наноструктурный поликристаллический зернистостью 1/0	172,0	11,0	0,06	9,2	0,055
Активированный уголь марки БАУ	700,0	17,0	0,024	18,2	0,025

тяжелых металлов, а на гидрофильной — органические молекулы.

Адсорбционная активность порошков алмазных наноструктурных поликристаллических сопоставлена с адсорбционной активностью активированного угля марки БАУ. Были введены такие параметры, как адсорбционная (C) и удельная адсорбционная ($C_{уд.}$) емкости. Адсорбционная емкость представляла собой отношение массы адсорбированного вещества к массе адсорбента.

Удельная адсорбционная емкость представляла собой отношение массы адсорбированного вещества к массе адсорбента и удельной поверхности адсорбента. В таблице приведены значения адсорбционной емкости и удельной адсорбционной емкости по отношению к ионам железа и никеля на порошке алмазном наноструктурном поликристаллическом 1/0 и на активированном угле марки БАУ.

Как следует из приведенных данных, адсорбционная емкость активированного угля выше, чем у поликристаллического порошка. Однако значение удельной адсорбционной емкости поликристаллического порошка выше в 2–2,5 раза, чем у активированного угля.

По результатам проведенных исследований разработана марка адсорбентов АРН-Б на основе алмазных наноструктурных поликристаллических порошков с модифицированной поверхностью.

4. ВЫВОДЫ

1. Показано, что на модифицированной поверхности наноструктурных поликристаллических порошков наблюдается селективный механизм адсорбции.

При переходе от гидрофильной поверхности поликристаллических порошков к гидрофобной степень заполнения ионами металла возрастает почти в два раза. При переходе от гидрофобной поверхности к гидрофильной адсорбционная активность поверхности к молекулам белка возрастает почти в три раза.

2. По величине адсорбционной активности гидрофобной поверхно-

сти порошков поликристаллических ионы тяжелых металлов располагаются в следующем ряду:

железо > никель > шестивалентный хром > свинец > кадмий.

3. По величине адсорбционной активности гидрофильной поверхности порошков поликристаллических органические вещества располагаются в следующем ряду:

фенол > белок > этиловый спирт > ацетон > глюкоза.

4. Разработаны технические условия на порошки алмазные наноструктурные поликристаллические как адсорбенты для биологических сред марки АРН-Б (ТУ У 26.8-05417377-178:2007).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Тарасевич, *Природные сорбенты в процессах очистки воды* (Киев: Наукова думка: 1981).
2. К. Е. Махорин, А. П. Маслюков, В. Н. Александров, *Химическая технология*, № 6: 27 (1991).
3. И. А. Тарковский, *Тысяча профессий угля* (Киев: Наукова думка: 1990).
4. G. P. Bogatyreva and M. A. Marinich, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, No. 12: 2002 (2000).
5. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Е. В. Ищенко, Г. А. Базалий и др., *Структура, свойства СТМ. Методы исследования* (Киев: 2004), с. 112.
6. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Е. В. Ищенко и др., *Сверхтверд. материалы*, № 6: 10 (2001).
7. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, N. A. Oleynik, and G. A. Bazaliy, *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Application* (Eds. Y. G. Gogotsi and I. V. Uvarova) (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers: 2003), p. 111.
8. Г. П. Богатырева, М. Н. Волошин, М. А. Маринич и др., *Сверхтверд. материалы*, № 6: 42 (1999).
9. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, and V. L. Gvyazdovskaya, *An International Technical Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and Their Applications—INTERTECH'2003 (28 July–1 August, 2003, Vancouver, British Columbia, Canada)*, p. 48.
10. *Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ* (Ред. Г. П. Богатырева) (Киев: ИСМ НАН Украины: 1992).
11. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, V. L. Gvyazdovskaya, and V. S. Gavrilova, *Papers of the 7th Europ. Conf. on Applications of Surface and Interface Analysis* (Göteborg–New York: John Wiley&Sons: 1997), p. 263.
12. Г. П. Богатырева, Е. В. Ищенко, М. А. Маринич и др., *Сверхтверд. материалы*, № 2: 72 (2000).
13. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская, *Тр. II Укр. электрохим. с'езда* (Днепропетровск: Днепр. гос. ун-т: 1999), с. 48.
14. Г. П. Богатырева, *ЖФХ*, **67**, № 10: 2078 (1993).
15. М. В. Новіков, Г. П. Богатирьова, М. А. Марініч, Г. А. Базалій, *Спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів* (Пат. 36552 Україна, С01В31/06. Опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3).