

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г.П. Богатырева, д-р техн. наук, М.А. Маринич, канд. хим. наук, Г.А. Базалий

Применение наноуглеродных материалов для очистки биологических сред

В современной биологии и медицине широко применяются углеродсодержащие материалы в качестве адсорбентов. Целью настоящей работы явилось исследование процесса очистки биологических растворов от органических и неорганических токсинов на поверхности модифицированных порошков наноуглеродных материалов.

Показано, что на модифицированной поверхности наноуглеродных материалов наблюдается селективный механизм адсорбции: 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,acetон и глюкоза.

На основе алмазных наноструктурных поликристаллических порошков с модифицированной поверхностью разработана марка АРН-Б для очистки биологических сред.

Carbon-containing adsorbents are widely used in biology and medicine. Our present work has been aimed to developing modified nanocarbon materials for cleanse biological solution of both organic and inorganic toxins. The selective nature of adsorption implies that cations of heavy metals are, mainly, adsorbed by a hydrogenated surface, while organic substances are adsorbed by a hydrated surface. The adsorption activity of adsorbents for organic substances under study decreases in the following series: phenol, albumin, ethyl alcohol, acetone, and glucose.

Specifications for the special grades of nano-diamond polycrystalline adsorbents of APН –B have been developed.

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]. 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 – наноуглеродные материалы, обладающие высокой адсорбционной селективностью, прочностью и возможностью регенерации [2]. Такие материалы удобны в использовании и сохраняют при этом адсорбционную активность. Таким образом, объектом исследования явились алмазные нанодисперсные порошки, алмазные наноструктурные поликристаллические порошки и углеродные нанотрубки [3,4]. Модифицирование поверхности таких наноуглеродных материалов позволило создать новый класс адсорбентов [5].

Целью настоящей работы явилось исследование адсорбционной активности наноуглеродных материалов к токсичным веществам органического и неорганического происхождения.

Методика эксперимента

Исследования проводились на углеродных нанотрубках марки «Таунит» (УНТ) [4], алмазных нанодисперсных порошках марки АСУД-50 и АСУД-99, алмазных наноструктурных поликристаллических порошках марки АРН зернистостью 1/0, с исходной и модифицированной поверхностью.

Адсорбционные исследования проводились двумя методами:

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

Адсорбционно-структурные характеристики образцов наноуглеродных материалов оценивали методом БЭТ на приборе “Акусорб-2100”, были рассчитаны величины их удельной площади поверхности $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), адсорбционный A (Дж/г) и удельный адсорбционный A' (Дж/м^2) потенциалы.

Электрохимическую адсорбцию водорода на поверхности оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов, заключающемся в оценке изменения количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода из фонового раствора [6]. Фоновым раствором был выбран физиологический раствор (0,9 % раствор хлористого натрия). Исследования процесса адсорбции ионов металлов на поверхности образцов 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 образцов иона-

ми металлов и органических добавок определяли по изменению параметров электрохимической адсорбции водорода (Q_h).

В качестве токсических веществ исследовали ионы тяжелых металлов (хрома, железа, никеля, кадмия, свинца), а также органические вещества: фенол, этиловый спирт, глюкоза, ацетон, белок. Модифицирование поверхности образцов наноуглеродных материалов осуществлялось методами [7,8].

Результаты и обсуждение

Методом БЭТ были определены значения адсорбционно-структурных характеристик исходных наноуглеродных материалов: алмазных нанопорошков марок АСУД-50 и АСУД-99, порошков наноструктурных поликристаллических марки АРН на их основе и углеродных нанотрубок марки "Таунит" (УНТ). В таблице 1 приведены адсорбционно-структурные характеристики, степень гидрофильности и электрохимический потенциал исходных наноуглеродных материалов.

Из таблицы видно, что величины удельной поверхности исходных образцов наноуглеродных материалов находятся в пределах 138 – 220 м²/г. Электрохимический потенциал имеет положительное значение у алмазных нанопорошков в связи с наличием на их поверхности H_3O^+ или катионов, а отрицательное значение на поверхности углеродных нанотрубок связано с наличием адсорбированных анионов и OH-групп.

При исследовании алмазных нанопорошков марок АСУД-50 и АСУД-99 установлено, что величина адсорбционного потенциала и удельной поверхности выше на АСУД-50, так как в этих порошках находится более активная углеродная фаза sp²-гибридизации.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики исходных наноуглеродных материалов

Наименование характеристики	Наименование материала			
	АСУД-50	АСУД-99	АРН	УНТ
Удельная поверхность, м ² /г	220	178	170	138
Адсорбционный потенциал, Дж/г	820	640	950	470
Удельный адсорбционный потенциал, Дж/м ²	3,7	3,3	5,6	3,4
Степень гидрофильности, Дж/г·моль	100	60	---	37
Электрохимический потенциал, мВ	+0,020	+0,025	+0,035	-0,817

Таблица 2. Значения адсорбционной емкости по отношению к ионам железа и никеля на четырех образцах наноуглеродных материалов

Наименование материала	$S_{уд.}$, м ² /г	С железа, мг/г	С никеля, мг/г
АСУД-99	220	6,5	6,0
АСУД-50	178	8,1	9,2
АРН 1/0	180,0	11,0	9,2
УНТ	138,0	5,7	5,2

На исходных алмазных нанопорошках марок АСУД-99 и АСУД-50 проведено исследование степени заполнения поверхности (θ , %) ионами железа, никеля и шестивалентного хрома (рис.1) при концентрации их $1 \cdot 10^{-4}$ г·моль/л в одноименных растворах.

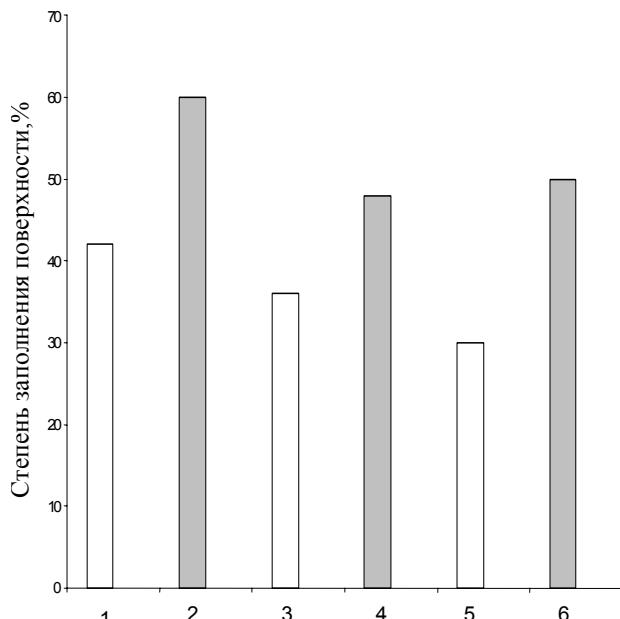


Рис. 1. Степень заполнения поверхности (θ , %) ионами железа (1,2), никеля (3,4) и шестивалентного хрома (5,6) на алмазных нанопорошках марок АСУД-99 (1,3,5) и АСУД-50 (2,4,6)

Исследования показали, что адсорбционная активность к ионам тяжелых металлов выше на исходных алмазных нанопорошках марки АСУД-50, чем на АСУД-99.

В таблице 2 приведены значения адсорбционной емкости (C , мг/г) по отношению к ионам железа и никеля на четырех образцах наноуглеродных материалов: АСУД-50, АСУД-99, АРН 1/0, УНТ.

Как следует из приведенных данных, адсорбционная емкость АСУД-50 и АРН значительно выше, чем у АСУД-99 и УНТ, и максимальна на АРН 1/0.

Для повышения адсорбционной активности и осуществления селективного механизма адсорбции проводилось модифицирование поверхности АСУД-99 и АРН. Установлено, что применение термической обработки в инертной атмосфере позволяет придать поверхности науглеродного материала гидрофобные свойства, а химико-термическая и электрохимические обработки способствуют гидрофилизации поверхности.

На рис. 2 сопоставлены степени заполнения гидрофобной поверхности порошка алмазного поликристаллического наноструктурного 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 АРН 1/0 ионы тяжелых металлов располагаются в следующем ряду:

Железо > никель > шестивалентный хром > свинец > кадмий.

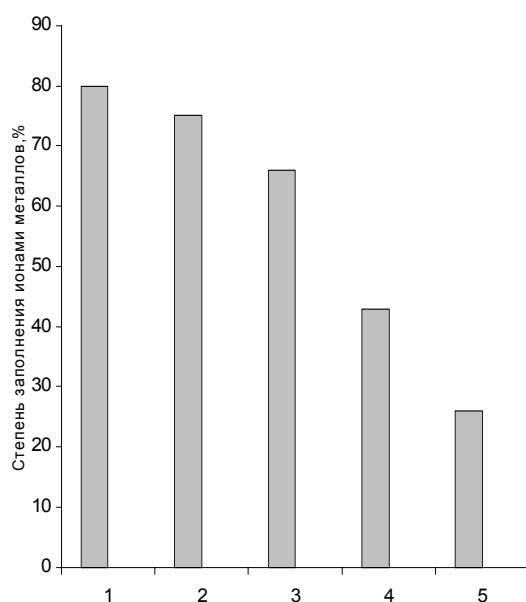


Рис. 2. Степень заполнения (θ , %) гидрофобной поверхности порошков АРН 1/0 ионами: железа (1), никеля (2), хрома (3), свинца (4) и кадмия (5)

Адсорбция органических веществ происходит на гидрофильной поверхности порошков АРН. По величине адсорбционной активности к поверхности порошков алмазных поликристаллических (рис. 3) органические вещества располагаются в следующем ряду:

Фенол > белок > этиловый спирт > ацетон > глюкоза.

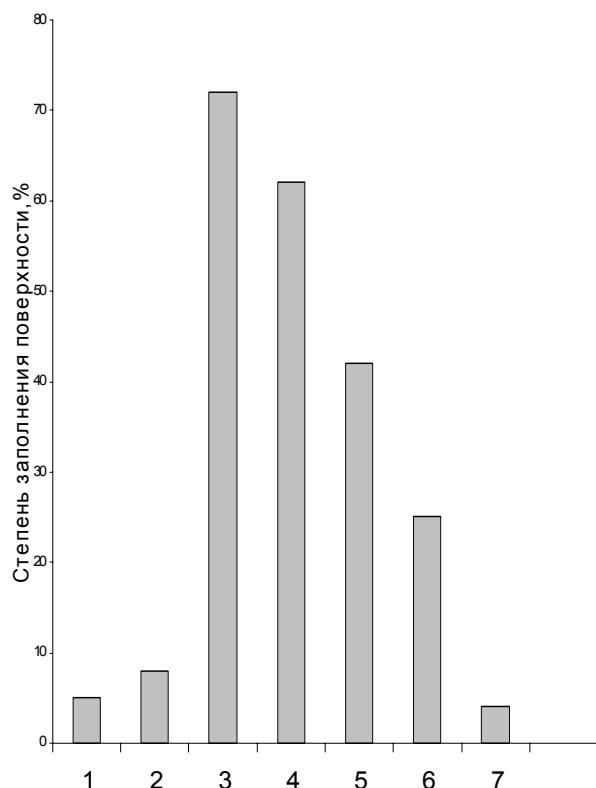


Рис. 3. Степень заполнения (θ , %) гидрофильной поверхности порошков АРН 1/0 веществами: 1 – хлорид натрия, 2 – хлорид калия, 3 – фенол, 4 – белок, 5 – этиловый спирт, 6 – ацетон, 7 – глюкоза

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 рис. 4 сопоставлены степени заполнения поверхности исходных и модифицированных порошков алмазных наноструктурных поликристаллических зернистости 1/0 молекулами белка и ионами шестивалентного хрома в зависимости от изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности модифицированного порошка.

Из рисунка видно, что на гидрофобной поверхности поликристаллического порошка преимущественно адсорбируются ионы тяжелых металлов, а на гидрофильной – органические молекулы.

На основании проведенных исследований разработаны технические условия на модифицированные порошки алмазные наноструктурные поликристаллические для очистки биологических сред марки АРН-Б [9].

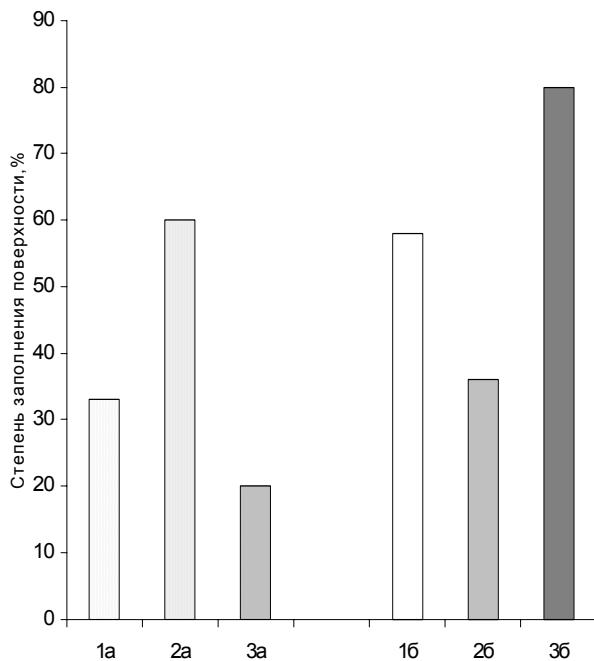


Рис. 4. Влияние изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности порошков АРН 1/0 на их адсорбционную активность (θ, %) к ионам шестивалентного хрома (а) и молекуле белка (б): 1 – порошок исходный; 2 – порошок с гидрофильной поверхностью; 3 - порошок с гидрофобной поверхностью

Выводы

Сопоставление адсорбционной активности исследованных материалов показало, что наибольшей адсорбционной активностью обладают модифицированные алмазные наноструктурные поликристаллические порошки.

Показано, что на модифицированной поверхности наноструктурных поликристаллических порошков наблюдается селективный механизм адсорбции. При переходе от гидрофильной поверхности 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.

По величине адсорбционной активности гидрофобной поверхности порошков поликристаллических ионы тяжелых металлов располагаются в следующем ряду:

Железо > никель > шестивалентный хром > свинец > кадмий.

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

Фенол > белок > этиловый спирт > ацетон > глюкоза.

Разработаны технические условия на порошки алмазные наноструктурные поликристаллические марки АРН-Б для очистки биологических сред.

Литература

1. Тарковский И.А. Тысяча профессий угля. - Киев, "Наукова думка", 1990, 191с.
2. Bogatyreva G.P., Marinich M.A. Diamond an adsorbent of a new type // Diamond Relat. Mater. - 2000. - 9. N 12. - p.p. 2002-2005
3. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др. Физико-химические свойства нанопорошков алмазов. Кн."Структура свойства СТМ. Методы исследования"-К: 2004, С.112-126.
4. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. —М: Машиностроение, 2007.-315с.
5. Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Oleynik N.A., Bazaliy G.A.. Nanodispersed Diamond Adsorbents for Biological Solution Cleaning // Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Application. Edited by Y.G.Gogotsi and Irina V.Uvarova – Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht - Boston – London, 2003. – p.p. 111-118.
6. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А., Гвоздовская В.Л. Исследование влияния электрохимических обработок на адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков // Тр. II Укр. электрохим. съезда. – Днепропетровск: Днепр.гос.ун-т, 1999.–С.48–50.
7. Пат. 36552 Україна, С01В31/06. Спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів / Новіков М.В., Богатирьова Г.П., Марініч М.А., Базалій Г.А. – Опубл.16.04.2001, Бюл.№3.
8. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А. и др. Формирование энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков при их изготовлении // Физика твердого тела.— Т.46.—№4. 2004.— С. 649—651.
9. ТУ У 26.8-05417377-178:2007 Порошки алмазные поликристаллические наноструктурные. Технические условия. – К.: Укрметртестстандарт, 27.09.2007.–9 с.