

О. В. Михайлов, Ю. Н. Осин

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СВИНЦА(II) В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ

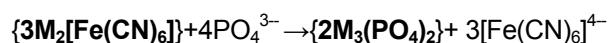
Ключевые слова: наночастицы, SEM, сульфид свинца(II), желатин-иммобилизованная матрица.

Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM) осуществлено электронно-микроскопическое исследование желатин-иммобилизованных матричных имплантатов, полученных в результате контакта желатин-иммобилизованного тетраоксофосфата(V) свинца(II) $Pb_3(PO_4)_2$ с водно-щелочным раствором этандитиоамида (дитиооксамида) $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$. Показано, что в соответствии с теоретическими ожиданиями здесь образуются наночастицы сульфида свинца(II) PbS с линейными размерами до 50 нм.

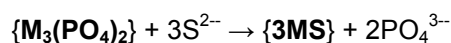
Keywords: nanoparticles, SEM, lead(II) sulphide, gelatin-immobilized matrix.

By scanning electron microscopy with high resolution (SEM), electron-microscopic research of gelatin-immobilized matrix implants obtained as a result of the contact of gelatin-immobilized lead(II)tetraoxophosphate(V) $Pb_3(PO_4)_2$ with water-alkaline solution of ethanedithioamide (dithiooxamide) $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$. It has been found that in harmony with theoretical expectations, nanoparticles of lead(II) sulphide PbS having linear sizes up to 50 nm, are formed here.

Как уже давно и хорошо известно, тонкопленочные системы на основе халькогенидов и в первую очередь сульфидов металлов (MS) и по сей день рассматриваются как простые по составу и получению и в то же время эффективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов. Известные системы подобного рода, однако, были получены в результате химического осаждения MS в виде микрокристаллических пленок на различные подложки, в частности на стекло [1], целлюлозу [2] или трицетатцеллюлозу [3] и являются микроструктурированными. Более перспективными в этом отношении могли бы быть желатин-иммобилизованные металлосульфидные матрицы, в которых MS имеют квазимолекулярную степень дисперсности. В конце прошлого столетия в работе [4] одним из авторов этих строк со своими соавторами был разработан весьма простой и достаточно универсальный способ получения желатин-иммобилизованных металлосульфидов *p*- и *d*-элементов исходя из соответствующих желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II), синтез которых в свою очередь описан в более ранней его работе [5]. В рамках способа [4] желатин-иммобилизованный гексацианоферрат(II) того или иного иона металла М вначале следует ввести в контакт с 10%-ным водным раствором тетраоксофосфата(V) натрия, калия или аммония, в результате чего он трансформируется в соответствующий тетраоксофосфат(V) по приведенной ниже брутто-схеме (жирным шрифтом в скобках {...} указаны иммобилизованные химические соединения)

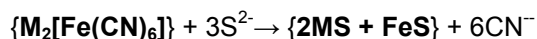


полученные при этом металлтетраоксофосфат(V)ные матрицы – в контакт с 10%-ными водными растворами сульфидов натрия, калия или аммония, в результате чего имеет место брутто-реакция

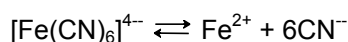


и образование целевых металлосульфидных желатин-иммобилизованных матриц. Следует отметить, что при контакте металлгексацианоферрат(II)ных

желатин-иммобилизованных матричных систем с вышеуказанными водными растворами, содержащими сульфид-анион, хотя и приводит к иммобилизации сульфидов металлов, но сопровождается осаждением наряду с MS также сульфида железа(II) в соответствии с брутто-схемой

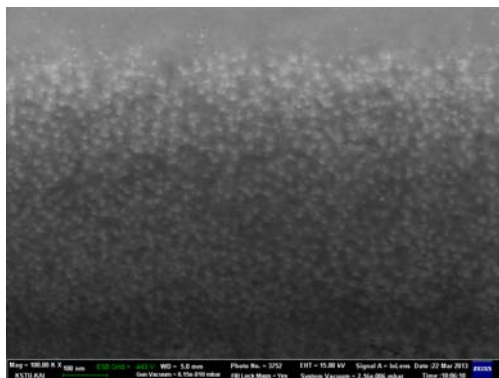


ибо концентрация ионов Fe(II), образующаяся в результате диссоциации аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ по схеме



при имеющейся в контактирующем с матрицей растворе концентрации сульфид-аниона достаточна для достижения константы растворимости (K_S) сульфида железа(II), равного $5.0 \cdot 10^{-18}$ [6]. Описанная технология получения желатин-иммобилизованного PbS , однако, имеет тот недостаток, что приходится использовать растворы, выделяющие при контакте с воздушной атмосферой весьма ядовитый газ – сероводород. В связи с этим для получения желатин-иммобилизованного сульфида свинца нами был найден более удобный способ, в рамках которого желатин-иммобилизованный гексацианоферрат(II) свинца(II) вводится в контакт с водно-щелочным раствором серосодержащего реагента – дитиооксамида (этандитиоамида) $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$. Детали этого процесса и природа образующихся в его результате конечных продуктов пока не выяснены, но очевидно, что вначале имеет место образование хелатного комплекса $Pb(II)$ с указанным органическим соединением и аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, затем – какое-то внутрисферное превращение дитиооксамидного лиганда в этом комплексе свинца(II), приводящее к образованию желатин-иммобилизованного PbS , причем все это происходит в рамках одностадийного (с технологической точки зрения) процесса. Который, естественно, более удобен по сравнению с двухстадийным, и, что еще более важно, не сопровождается выделением сероводорода. В процессе иммобилизации происходит изменение окраски желатинового слоя с желтовато-белой, присущей $Pb_2[Fe(CN)_6]$, на

темно-коричневую различных оттенков, характер-



ную для тонких слоев сульфида свинца(II).

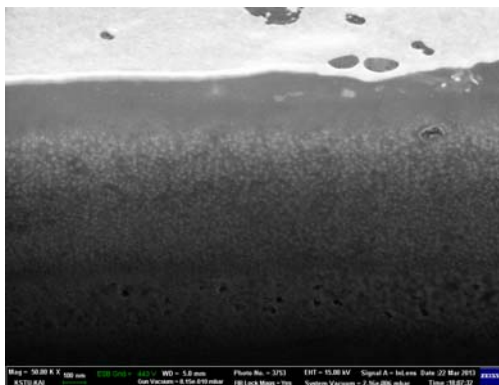


Рис. 1 - Наночастицы сульфида свинца(II) в PbS-желатин-иммобилизованной матрице

Полученные образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam компании CARL ZEISS, совмещенной с ионной колонной COBRA в режиме детектирования вторичных электронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2–5 мм, что позволяет получить оптимальную сохранность образца от воздействия электронов и наилучший контраст при данном режиме детектирования. Травление ионным пучком проводилось при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 50 пА, что давало возможность с минимальными повреждениями снимать верхние слои образца. Картирование проводилось детектором энергетической дисперсии INCA X-MAXS. Элементный анализ проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре M1 компании Bruker. Исследуемые образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов предварительно помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя 15 нм, затем помещались в камеру электронного микроскопа. Исследование проводилось с выбранного ровного участка на поверхности исследуемого образца.

С целью установления химического состава иммобилизованного вещества их выделяли из вышеуказанных матричных систем с использованием технологии, описанной в [7]. Для этого их выдерживали в 5% водном растворе трипсина или протеолитического фермента *Bazillus mesentericus* при 25–30°C, после чего обрабатывали горячей водой, отделяли образовавшиеся осадки иммобилизованных веществ от маточных растворов и высушивали их при комнатной температуре. Элементный анализ выделен-

ных веществ проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе VRA20L. Данные этого анализа соответствуют стехиометрическому составу PbS (найденно, %: Pb 86.3; S 13.7; вычислено для формулы PbS, %: Pb 86.60; S 13.40).

SEM-фотоснимки изучаемых нами PbS-желатин-иммобилизованных матриц представлены на Рис. 1. Как можно видеть, на них отчетливо видны частицы, размер которых варьируется в основном в диапазоне 20–30 нм, что позволяет в соответствии с принятыми нормативами [8,9] однозначно отнести их к объектам наноразмерного масштаба. Примечательно, что они весьма однородны по своим размерам и среди них не обнаруживается сколько-нибудь выраженных агрегатов. Проведенный нами микрозондовый элементный анализ в зоне образования этих наночастиц показал, что они содержат свинец и, следовательно, представляют собой именно частицы иммобилизованного в желатине сульфида свинца(II).

Литература

1. V. Pekarek, V. Vesely, *Talanta*, **19**, 11, 1273–1274 (1972)
2. В.П. Медведев, Н.Д. Бетенеков, Г.А. Китаев, *Радиохимия*, **23**, 1, 15–20 (1981)
3. R.A. Yusupov, R.F. Abzalov, V.S. Tsyvunin, In: *Int. Ecological Congress* (Voronezh, Russia, 1996). Abstracts of Posters. Voronezh, 1996. P. 26.
4. О.В. Михайлов, М.Р. Гафаров, Р.А. Юсупов, *Ж. общ. химии*, **70**, 11, 1933–1934 (2000)
5. О.В. Михайлов, *Ж. общ. химии*, **68**, 5, 874–875 (1998)
6. Ю.Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1979. С. 96.
7. O.V. Mikhailov, *Indian J. Chem. A*, **30**, 3, 252–254 (1991)
8. Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 1, 5–19 (2008)
9. В.Я. Шевченко, *Российские нанотехнологии*, **3**, 11/12, 36–44 (2008)