В.В.МУШИНСКИЙ, Н.С.СОБАЛЬ, А.Л.ХОЛМЕЦКИЙ, С.А.ВОРОБЬЕВА, А.И.ЛЕСНИКОВИЧ

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III)

The comparative preparation of the magnetic magnetic liquids by the conventional and the novel methods are described and some characteristics of the obtained liquids are discussed. By contrast to the conventional method, according to novel method the oleic acid was prepared by the interaction of sodium oleate and hydrochloric acid coincidentally with the deposition of the magnetite. It was shown that disperse phase of the magnetic liquid, obtained by the novel method, contain Fe₃O₄ and paramagnetic iron oleate and is characterised by a larger dispersity as compared to the conventional method.

Традиционно магнитные жидкости на основе оксида железа (II,III) и минеральных масел получают в результате щелочного гидролиза солей двухи трехвалентного железа с последующей стабилизацией образовавшегося осадка Fe₃O₄ поверхностно-активным веществом [1]. В качестве поверхностноактивного вещества используют, как правило, олеиновую кислоту, которая обеспечивает эффективную гидрофобизацию поверхности Fe₃O₄. Обработка оксида железа (II,III) олеиновой кислотой является наиболее трудоемкой и важной стадией получения магнитной жидкости, в значительной степени определяющей ее эксплуатационные свойства. В связи с этим исследования, направленные на совершенствование методов получения магнитных жидкостей, представляются весьма важными с практической точки зрения.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитной жидкости, при получении которой олеиновая кислота не вводилась в состав магнитной жидкости в виде индивидуального соединения, а образовывалась одновременно с осаждением оксида железа (II,III) в результате обменного взаимодействия олеата натрия и соляной кислоты. При этом предполагалось, что олеиновая кислота в момент образования обеспечит эффективную стабилизацию частиц Fe₃O₄ на стадии роста, создав тем самым предпосылки для получения высококачественной магнитной жидкости.

Материал и методика

Магнитные жидкости получали двумя способами – традиционным [1] (первый способ) и разработанным авторами данной статьи (второй способ).

Первый способ. К 50 мл 25%-ного водного раствора аммиака при интенсивном перемешивании приливали 80 мл водного раствора, содержащего 13 г FeSO₄·7H₂O и 23 г FeCl₃·6H₂O. Полученный осадок Fe₃O₄ промывали дистиллированной водой до pH 7 и при нагревании обрабатывали 2 мл олейновой кислоты. Гидрофобизированный олейновой кислотой Fe₃O₄ диспергировали в декане при 100°C.

Второй способ. К 80 мл водного раствора, содержащего 13 г FeSO₄·7H₂O, 23 г FeCl₃·6H₂O и 2,2 мл концентрированной соляной кислоты в 80 мл воды, при нагревании до 95°C и интенсивном перемешивании приливали 100 мл водного раствора, содержащего 8 г олеата натрия и 14 г гидроксида натрия. Осадок отделяли декантацией, промывали дистиллированной водой до рН 7 и диспергировали в декане при 100°C.

Дисперсный и фазовый состав полученных магнитных жидкостей исследовали методами химического анализа, электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, мессбауэровской и ИК спектроскопии.

Содержание железа в образцах определяли фотоколориметрическим методом [2]. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭВМ-100ЛМ. Препарирование образцов осуществляли методом реплик с извлечением. Рентгенограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (СоК_а-излучение). Расчет областей когерентного рассеяния для кристаллографического направления (220) выполняли в оксиде железа (II, III) с использованием аппроксимирующей функции Коши. При этом с учетом условий получения коллоидных частиц оксида железа (II, III) предполагали, что микронапряжения в них отсутствуют. Для выделения дисперсной фазы растворитель (декан) отгоняли в ротационном испарителе при 55°С и остаточном давлении 20 мм рт. ст. ИК спектры запи-

сывали на спектрофотометре Specord-75 IR в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили прессованием с КВг. Для обеспечения однородного распределения исследуемого образца каплю магнитной жидкости добавляли к порошкообразному КВг и тщательно перемешивали. Измерение мессбауэровских спектров образцов магнитных жидкостей проводили в трансмиссионном варианте с использованием детектора YAIO₃:Се при температуре –100°С и –196°С (при комнатной температуре величина резонансного эффекта была близкой к нулю). Получаемые спектры обрабатывали по программе «NORMOS».

Результаты и их обсуждение

Согласно данным ренгенофазового анализа, дисперсная фаза обоих образцов содержит оксид железа (II, III). Характерная особенность рентгенограмм – уширение линий, что является следствием высокой дисперсности Fe₃O₄. Размер областей когерентного рассеяния для образцов, полученных первым и вторым методами, составил 8 и 5 нм соответственно.



Рис.1. Кривые распределения частиц по размерам дисперсной фазы магнитных жидкостей, полученных: 1 -- традиционным и 2 - разработанным авторами способом По данным электронно-микроскопических наблюдений дисперсная фаза обоих образцов магнитных жидкостей образована сферическими частицами Fe₃O₄. Кривые распределения по размерам частиц оксида железа (II,III) представлены на рис.1: для магнитных жидкостей, полученных первым и вторым способами, кривые распределения по размерам имеют максимумы в области 9,6 нм и 4,3 нм соответственно. При этом дисперсная фаза магнитной жидкости, полученной вторым способом, характеризуется более узким распределением частиц по размерам.

Мессбауэровский спектр магнитной жидкости, полученной традиционным методом, при температуре образца t = -100°С содержит группу из двух близко расположенных секстетов с разрешенной

магнитной сверхтонкой структурой (МСТС) и широкую линию с неразрешенной МСТС, отвечающей фракции ультрамалых частиц Fe₃O₄ (рис.2а). Наличие двух, а не трех секстетов разрешенной МСТС объясняется быстрым электронным обменом между ионами Fe³⁺ и Fe²⁺ в октаэдрическом положении (для массивного образца Fe₃O₄ этот процесс существенен при температуре >20°C [3]). Поэтому в спектре остаются только два секстета, отвечающие тетраэдрическому и октаэдрическому положению атомов железа соответственно. Параметры секстетов:

I – Н_{аф}=437±5 кЭ; ∆=0,27±0,02 мм/с; ∆υ=0,62±0,02 мм/с;

II – Н_{эф}=399±10 кЭ; ∆=0,38±0,02 мм/с; ∆υ=0,88±0,02 мм/с,

где H_{эф} – эффективное магнитное поле на ядре Fe; Δ – изомерный химический сдвиг линий относительно α-Fe; Δυ – ширина линий.

Полученные значения $H_{s\phi}$ заметно меньше, а ширины Δv существенно больше, чем для массивного образца Fe_3O_4 ($H_{s\phi}$ =450–510 кЭ; $\Delta v \approx 0,50$ мм/с [4,5]). Это может быть связано с релаксационными эффектами в малых частицах при данной температуре исследуемого образца.

Неразрешенная МСТС отвечает такому суперпарамагнитному поведению ультрамалых частиц, когда время релаксации магнитного поля на ядре т сравнимо или меньше времени жизни возбужденного состояния ядра Fe т_р. В результате за время жизни ядро "чувствует" некоторое усредненное распределение эффективного магнитного поля на ядре H_{эф}: линии сдвигаются к центру, уширяются и образуют широкий неразрешенный спектр. Время релаксации т экспоненциально уменьшается с уменьшением объема частиц и (или) с ростом температуры образца. В пределе т<т_р (для очень малых частиц) магнитная СТС полностью исчезает.



Рис.2. Мессбауэровские спектры ферромагнитных жидкостей, полученных: а,б – традиционным методом и в,г – разработанным авторами методом при –100°С (а,в) и –196°С (б,е).

При t=-196°С (рис.2*б*) мессбауэровский спектр магнитной жидкости, полученной традиционным методом, аналогичен соответствующему спектру для массивного Fe₃O₄ [4]. МСТС описывается тремя секстетами с параметрами;

$$\begin{split} &|-H_{\rm 3p}{=}518{\pm}5~{\rm k}{\Im};~{\Delta}{=}0{,}50{\pm}0{,}05~{\rm mm/c};~{\Delta}{\upsilon}{=}0{,}51{\pm}0{,}03~{\rm mm/c};\\ &||-H_{\rm 3p}{=}493{\pm}5~{\rm k}{\Im};~{\Delta}{=}0{,}41{\pm}0{,}05~{\rm mm/c};~{\Delta}{\upsilon}{=}0{,}60{\pm}0{,}03~{\rm mm/c};\\ &|||-H_{\rm 3p}{=}456{\pm}5~{\rm k}{\Im};~{\Delta}{=}0{,}54{\pm}0{,}05~{\rm mm/c};~{\Delta}{\upsilon}{=}0{,}95{\pm}0{,}03~{\rm mm/c}. \end{split}$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что релаксационные эффекты при этой температуре в частицах Fe₃O₄ пренебрежимо малы. В то же время ширина линий MCTC (0,5–0,95 мм/с) заметно превышает соответствующие ширины линий массивного Fe₃O₄ (≈0,5 мм/с). Уширение линий обусловлено скорее всего отклонениями от стехиометрии, а также несовершенством и дефектами структуры частиц Fe₃O₄.

Мессбауэровский спектр магнитной жидкости, полученной вторым способом. при температуре образца t = -100°С приведен на рис.2е. В этом спектре парциальные интенсивности разрешенной и неразрешенной МСТС сравнимы друг с другом (≈40%). Разрешенная МСТС описывается секстетом с усредненным значением Н_{эф}≔420±15кЭ, ∆=0,38±0,02 мм/с. Кроме того, в спектре присутствует интенсивный дублет линий в районе нуля скорости. Он может отвечать как трансформации МСТС в парамагнитный дублет (за счет релаксационного эффекта для фракции ультрамалых частиц), так и собственно парамагнитным соединениям железа. Сохранение дублета при t=-196°С (рис.2г) свидетельствует о том, что его происхождение не связано с релаксацией. Параметры дублета (квадрупольное расщепление $\Delta E_a=0.80\pm0.03$ мм/с; Δ =0,38 \pm 0,02 мм/с) указывают, что он относится к высокоспиновым соединениям железа (III). Меньшая величина изомерного химического сдвига Δ, по сравнению со значениями, характерными для ионных октаэдрических комплексов железа (0,51–0,57 мм/с), указывает на возрастание степени ковалентности связи железо (III) – лиганд в парамагнитном комплексе (возрастание плотности 4s-электронов на ядре железа). Это может иметь место, если в качестве лиганда выступают карбоксильные группы олеиновой кислоты, используемой для стабилизации магнитных жидкостей [6,7]. Парциальная интенсивность парамагнитного дублета 15,8±0,2% (в приближении равной вероятности эффекта Мессбауэра для всех соединений железа в исследуемом образце).

Температурная зависимость формы спектра парамагнитного железа намного слабее, чем для магнитной фазы. Действительно, градиент электрического поля на ядре создается главным образом зарядами решетки и мало зависит от температуры. Вклад в температурную зависимость для квадрупольного расщепления вносит ионный обмен [4]. В целом, однако, величина этого взаимодействия намного слабее зависит от температуры, чем эффективное магнитное поле на ядрах при наличии релаксационных процессов.

Параметры секстетов МСТС для спектра рис.2г:

I – Н_{эф}=472±5 кЭ; Δ=0,43±0,03 мм/с; Δυ=0,43±0,03 мм/с;

II – Н_{эф}=447±5 кЭ; ∆=0,39±0,03 мм/с; ∆υ=0,63±0,03 мм/с;

III – Н_{эф}=407±5 кЭ; ∆=0,54±0,05 мм/с; ∆υ=1,05±0,03 мм/с.

Возможно, наблюдаемое в данном случае снижение Н_{еф} по сравнению с массивным Fe₃O₄ (450–510 кЭ) объясняется некоторым влиянием релаксационных эффектов из-за меньшего размера частиц Fe₃O₄ по сравнению со спектром рис.2б. В то же время значительный разброс ∆υ для трех секстетов МСТС нельзя отнести только к релаксационным эффектам. По-видимому, он обусловлен нестехиометрией соединений железа в октаэдрическом окружении.

ИК спектры обоих образцов (рис. 3а, б) практически идентичны в областях 400–1400 см⁻¹ и 2800–4000 см⁻¹, где наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи Fe-O (596 см⁻¹), симметричными колебаниями группы СОО (1436 см-1), валентными колебаниями С=О связи свободной (несвязанной) олеиновой кислоты, симметричными и антисимметричными валентными С-Н колебаниями СН₂-групп (2854 и 2926 см⁻¹) и валентными колебаниями О-Н-групп, связанных водородной СВЯЗЬЮ (3450 см⁻¹). Различия в спектрах проявляются в области антисимметричных колебаний СОО⁻-групп (1500–1700 см⁻¹). В указанной области для образца, полученного первым способом, наблюдаются две полосы поглощения (1550 и 1630 см^{-т}), что по аналогии с солями многоосновных карбоновых кислот [8] может быть обусловлено неравноценностью карбоксильных групп, связанных с поверхностью оксида железа (II,III). Очевидно, как и в случае высокодисперсного алюминия [9], в результате взаимодействия олеиновой кислоты с поверхностью высокодисперсного Fe₃O₄ образуются как хемосорбированные, так и химически связанные карбоксил-ионы. В отличие от образца, полученного первым способом – в области 1500–1700 см⁻¹ ИК спектра образца, полученного вторым способом, наблюдается широкая полоса антисимметричных колебаний группы СОО⁻, максимум которой (1540 см⁻¹) смещен в сторону более низких частот, что с учетом условий получения магнитной жидкости вторым способом является, очевидно, результатом образования в растворе, а не на поверхности Fe₃O₄, олеата железа с более прочными химическими связями.



Анализ полученных данных позволяет сделать заключение, что дисперсная фаза магнитной жидкости, полученной разработанным способом, наряду с оксидом железа (II,III) содержит парамагнитное соединение – олеат железа (~15%) и характеризуется более высокой дисперсностью по сравнению с дисперсной фазой магнитной жидкости, полученной традиционным методом.

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М., 1993.

2. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1969. Ч.2.

3. Verwey E.I. // Nature. 1939. V.144. P.327.

4. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Р.Харбера. М., 1970.

5. Bauminger R. // Phys. Rev. 1961. V.122. P.1447.

6. Михайлик О.М., Повстугар В.И., Михайлова С.С.идр. // ЖПХ. 1988. №11. С.2414.

7. Багуров Р.М., Донцев А.Е. // Биофизика. 1986. Т.31. №6. С.1017.

8. Шевченко Л. Л. // Успехи химии. Вып.4. 1963. Т.32. С. 457.

9. Лесникович А.И., Шункевич Т.М., Воробьева С.А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1993. №2. С.7.

Поступила в редакцию 27.05.98.

УДК 541.183.2

С.А.МЕЧКОВСКИЙ, С.Ф.ПЕТРАШКЕВИЧ, Ю.В.ЗАНЕВСКАЯ, С.М.ПАНТЕЛЕЕВА

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФУНКЦИИ АФФИННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

It was investigated the influence of sodium, magnesium and calcium chlorides and nitrates on value and selectivity of signal of heavy metals concentration sensors, which action is based on the combination of affinity chromatography accumulation of testing microelement and solidphase photometry titration. It was found, that electrolyte influences on the signal at concentration more that 10⁻³ mol/l. Influence degree of background depend on sensors selectivity, pH solution, protolytic properties of testing microelement.

Аффинно-хроматографические системы находят все более широкое применение в качестве сенсорных элементов, используемых в следовом анализе [1]. Обусловлено это возможностью достижения высоких степеней концентрирования определяемых компонентов с помощью реагентов селективного действия, иммобилизованных на пористые носители, при проведении реакции в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии. Детектирование сигнала, генерируемого в данных условиях, возможно непоредственно измерением светопоглощения твердой стационарной фазы [2] или сочетанием фотометрии с микромасштабным титрованием [3]. Нашли применение и электрохимические методы детектирования [4]. Однако независимо от степени селективности применяемых реагентов и технического уровня измерения