

УДК 543.544.414.(17) + 544.023.223

© В. Д. Гладилович, А. В. Фёдорова, Е. П. Подольская

## МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ПОЛУЧЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Работа посвящена синтезу наноразмерных частиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом микроволнового синтеза и определению их удельной поверхности. Показана возможность использования их в качестве сорбентов для металл-аффинной хроматографии применительно к биологическим объектам.

*Кл. сл.:* микроволновый синтез, металл-аффинная хроматография, сорбент, оксид железа

### ВВЕДЕНИЕ

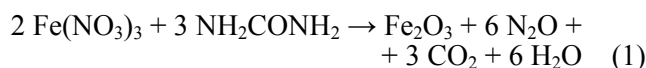
В настоящее время в металл-аффинной хроматографии активно применяют сорбенты, содержащие ионы переходных металлов, особенно при решении задач фосфопротеомики [1–3]. Ранее была показана возможность использования в качестве металл-аффинных сорбентов коллапсированных монослоев стеарата железа(III) [4]. Несмотря на то что описанная структура обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к фосфорилированным пептидам, возможность ее использования ограничивается сроком хранения, т. к. для подобных структур характерно слипание при длительном нахождении в жидкой фазе. В последние годы часто в качестве металл-аффинных сорбентов используют оксиды титана или циркония (металл-оксидные сорбенты, МОС). Недавно был предложен модифицированный золь-гель метод для синтеза наноразмерного пористого оксида циркония [5]. Было логично предположить, что данный метод позволяет синтезировать оксид железа(III), обладающий схожими структурными характеристиками, при этом подходящий для анализа фосфорилированных пептидов.

### ПОЛУЧЕНИЕ МОС Fe(III)

Для синтеза оксида железа был использован модифицированный золь-гель метод соосаждения аморфного прекурсора с дальнейшим самораспространяющимся синтезом, индуцированным микроволновой термообработкой с частотой 2.45 ГГц. Гомогенизация исходных компонентов происходит на атомном уровне и достигается за счет растворения солей металлов и низкомолекулярных органических соединений, выполняющих роль

восстановителей нитратной среды. Большой объем выделяющихся безвредных газообразных продуктов, высокая скорость самораспространяющегося синтеза позволяют проводить процесс в неравновесных условиях и предотвращать рост кристаллов оксида. Полная гомогенизация реагентов и высокая скорость процесса приводят к получению оксида металла в ультрадисперсном состоянии. В результате синтеза был получен препарат, легко распадающийся на мелкие частицы.

В качестве реагентов были использованы: нитрат железа(III) и карбамид. По предполагаемому уравнению реакции (1)



были рассчитаны необходимые количества исходных реактивов.

Как видно из уравнения реакции, при температуре синтеза (120–150 °С) все продукты реакции за исключением оксида металла являются газообразными и удаляются из реакционной смеси во время реакции. Получение искомого препарата в таких неравновесных условиях обеспечивает пористую структуру и малый размер образующихся частиц.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МОС Fe(III)

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенометрическое определение фазового состава сводилось к сопоставлению данных экспериментального набора межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  с такими же данными из картотеки Powder Diffraction File (*The*

*International Centre for Diffraction Data*) (PDF2 ICDD). Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что присутствуют только рефлексы отражений, соответствующие структуре  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что означает, что полученный в ходе синтеза препарат представляет собой чистый оксид железа(III).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОС Fe(III) МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА

Одной из основных характеристик наноматериалов является степень дисперсности, т. е. характерный размер структур, образующих данный материал, их пористость. Поэтому экспериментальные методы измерения степени дисперсности наноматериалов, оценки размеров отдельных частиц занимают центральное место при характеристике любого наноматериала. Измерения площади и объема пор образцов МОС Fe(III) проводили на порометре ASAP-2010N (*Micrometrics*, США) методом низкотемпературной адсорбции азота [6]. Метод основан на измерении изотерм адсорбции / десорбции азота при температуре жидкого азота. Расчет величины удельной поверхности БЭТ-методом производили по результатам измерений в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.0\text{--}1.0$  с использованием БЭТ-уравнения для полимолекулярной адсорбции (2):

$$S_{\text{уд}} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A_{\text{cs}}}{Mw}, \quad (2)$$

где  $W_m$  — вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой;  $N_A$  — число Авогадро;  $A_{\text{cs}}$  — площадь поперечного сечения молекулы азота ( $16.2 \text{ \AA}^2$ );  $M$  — молекулярная масса азота;  $w$  — масса сорбента.  $W_m$  был определен графически из линейного графика зависимости  $1/[W(P_0/P) - 1]$  от  $P/P_0$ , где  $P_0$  — давление насыщения азота,  $P$  — равновесное давление азота.

По результатам вычислений  $S_{\text{уд}} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если известно значение удельной поверхности и плотность оксида железа, то можно рассчитать линейные размеры получаемых частиц (3):

$$d_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (3)$$

где  $d_{\text{ср}}$  — диаметр частицы,  $\rho$  — плотность оксида железа(III) ( $5.24 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

По результатам вычислений  $d_{\text{ср}} = 20 \text{ нм}$ , что свидетельствует о наноразмерности сорбента.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МОС Fe(III)

Важнейшей характеристикой сорбента является его сорбционная емкость, поскольку именно она определяет значимость сорбента для практического применения. Металл-аффинная хроматография в основном применяется в биоорганическом анализе, а именно в такой области, как фосфопротеомика, где объектами исследования являются фосфорилированные пептиды с молекулярными массами от 500 до 3000 Да, полученные в результате ферментативного гидролиза белков. Поэтому в качестве модельного объекта был выбран фосфорилированный пептид с аминокислотной последовательностью SSNGHV(pY)GKLSSI и молекулярной массой 1500 Да. Анализ проводили в условиях, соответствующих классической металл-аффинной хроматографии: сорбция при pH 3 и десорбция при pH 11. Концентрацию несорбированного пептида определяли методом ВЭЖХ с УФ-детектированием (прибор *Shimadzu LC-20 "Prominence"*). Сорбционная емкость составила  $19.3 \pm 2.2 \text{ мкг}/\text{г}$ .

Таким образом, в результате работы был синтезирован и охарактеризован ультрадисперсный оксид железа(III), а также показана возможность его использования в качестве металл-аффинного сорбента в фосфопротеомном анализе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладилевич В.Д., Краснов И.А., Подольская Е.П. и др. Идентификация пептидов сывороточного альбумина, модифицированных фосфорорганическими соединениями, с применением методов хроматографии и масс-спектрометрии // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20, № 4. С. 84–92.
2. Andersson L., Porath J. Isolation of phosphoproteins by immobilized metal ( $\text{Fe}^{3+}$ ) affinity-chromatography // *Anal. Biochem.* 1986. V. 154. P. 250–254.
3. Qi D., Lu J., Deng C., Zhang X. Development of core-shell structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ta}_2\text{O}_5$  microspheres for selective enrichment of phosphopeptides for mass spectrometry analysis // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 5533–5539.
4. Кельцьева О.А., Гладилевич В.Д., Прусаков А.Н. и др. Регулярные мультимолекулярные сорбенты (РММС). Получение, изучение поверхностных и сорбционных свойств // *Научное приборостроение*. 2012. Т. 22, № 4. С. 50–55.
5. Селютин А.А., Колоницкий П.Д., Суходолов Н.Г. и др. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония // *Научное приборостроение*. 2013. Т.23, № 1. С. 115–122.
6. Определение удельной поверхности твердых тел газохроматографическим методом. Методические указания. СПбГТИ(ТУ), 1998. 24 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
г. Санкт-Петербург  
(Гладилов В.Д., Подольская Е.П.)*

Контакты: *Гладилов Владимир Дмитриевич,  
vdgladilovich@gmail.com*

*Институт токсикологии ФМБА России, г. Санкт-Петербург  
(Гладилов В.Д., Подольская Е.П.)*

*Санкт-Петербургский государственный университет  
(Фёдорова А.В.)*

Материал поступил в редакцию 30.10.2013

## **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BASED METAL-OXIDE SORBENT. SYNTHESIS, STUDY OF SURFACE AND SORPTION PROPERTIES**

**V. D. Gladilovich<sup>1,2</sup>, A. V. Fedorova<sup>3</sup>, E. P. Podolskaya<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

<sup>2</sup>*Institute of Toxicology of Federal Medico-Biological Agency, Saint-Petersburg*

<sup>3</sup>*Saint-Petersburg State University*

The work is devoted to the microwave synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and determination of their specific surface area, as well as the possibility of using them as sorbents for a metal affinity chromatography in relation to biological objects.

*Keywords:* microwave synthesis, metal-affinity chromatography, sorbent, iron oxide