

Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С., Сабыркулова А.Ж.

СИЛИКАГЕЛГЕ ОТУРГУЗУЛГАН НАНОДИСПЕРСТУУ МЕТАЛЛДАРДЫ ЭНЕРГОДИСПЕРСТИК РЕНТГЕНДИК СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТОДУ МЕНЕН АНЫКТОО

Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С., Сабыркулова А.Ж.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ ОСАЖДЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ МЕТОДОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

G.K. Nasirdinova, A.S. Satyvaldiev, A.Zh. Sabyrkulova

DETERMINATION OF THE CONTENT OF NANODISPERSED METALS DEPOSITED ON SILICA GEL USING ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY

УДК: 621.762

Наноматериалдардын курамындагы элементтердин санын аныктоо үчүн, үлгүлөр аркылуу өткөн электрондор дүүлүктүргөн мүнөздүү рентгендик нурлануунун энергетикалык спектрлерин каттоого жана анализдөөгө негизделген, энергодисперстик рентгендик спектроскопия методу кеңири колдонулат. Силикагелде адсорбцияланган жездин, никелдин жана күмүштүн иондорун калыбына келтиргенде силикагелдин бетинде нанодисперстүү металлдардын пайда болушу энергодисперстик рентгендик жана эмиссиялык спектроскопия методдору менен аныкталды. Рентгеноспектралдык микроанализ методу боюнча силикагелдин бетиндеги жездин саны 9,1%, ал эми никель менен күмүштүн саны 11,1% жана 21,3% түзөт. Эмиссиялык спектроскопия методу боюнча силикагелдеги жез менен күмүштүн саны 9,82 мг түзөт, бул металлдардын 98,2% чыгышына туура келет, ал эми никелдин чыгышы мындан бир аз төмөн болот жана 1 г силикагелдеги негизги металлдын саны 9,42 мг жана күмүштүн саны 0,17 мг түзөт.

Негизги сөздөр: нанодисперстүү металлдар, отургузуу, силикагель, энергодисперстик рентгендик спектроскопия, эмиссиялык спектроскопия.

В нанотехнологии для определения содержания элементов в составе наноматериалов широко используется метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, который основан на регистрации и анализе энергетических спектров характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого проходящими через образец электронами. Методами энергодисперсионной рентгеновской и эмиссионной спектроскопии установлено, что при восстановлении ионов меди, никеля и серебра, адсорбированных на силикагеле происходит осаждения нанодисперсных металлов на силикагеле. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа на поверхности силикагеля содержание меди составляет 9,1%, а никеля и серебра соответственно – 11,1% и 21,3%. По методу эмиссионной спектроскопии содержание меди и серебра на силикагеле составляет по 9,82 мг, что соответствует выходу металлов 98,2%, а вы-

ход никеля немного ниже и соответственно на 1 г силикагеле содержится 9,42 мг основного металла и 0,17 мг серебра.

Ключевые слова: нанодисперсные металлы, осаждение, силикагель, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, эмиссионная спектроскопия.

In nanotechnology, the method of energy dispersive X-ray spectroscopy, which is based on recording and analyzing the energy spectra of characteristic X-rays emitted by electrons passing through a sample, is widely used to determine the content of elements in the composition of nanomaterials. Using the methods of energy dispersive X-ray and emission spectroscopy, it has been established that during the reduction of copper, nickel and silver ions adsorbed on silica gel, nanodispersed metals are deposited on silica gel. According to X-ray microanalysis on the surface of silica gel, the copper content is 9.1%, and nickel and silver, respectively, 11.1% and 21.3%. By the method of emission spectroscopy, the content of copper and silver on silica gel is 9.82 mg, which corresponds to a metal yield of 98.2%, and the nickel yield is slightly lower and, accordingly, 9.42 mg of the base metal and 0.17 mg of silver are contained in 1 g of silica gel.

Key words: nanodispersed metals, precipitation, silica gel, energy dispersive X-ray spectroscopy, emission spectroscopy.

В работах [1-3] изучены возможности осаждения наноразмерного серебра и меди на силикагеле и на карбиде титана методом химического восстановления. Определенный интерес представляет определение количественного содержания нанодисперсных металлов на поверхности силикагеля.

Для определения концентрации элементов в составе наноматериалов находит активное применение энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, являющаяся одним из надежных методов аналитической электронной микроскопии. В методе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии регистрируются энергетические спектры характеристического

рентгеновского излучения, которая возбуждается при прохождении электронов через образец [4].

Энергии характеристического рентгеновского излучения измеряется в килоэлектронвольтах (keV) и каждый элемент имеет свой набор энергий рентгеновского излучения, который является характеристическим [5].

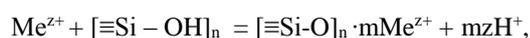
Поэтому для определения количество металлов, осажденных на силикагеле, использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Параллельно для определения количественного содержания металлов, находящихся на силикагеле, использован также метод эмиссионного спектрального анализа.

Спектрограммы снимались на низковакуумном растровом электронном микроскопе с системой энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Jeol JSM-6490 LA и на кварцевом призменном спектрографе ИСП-28.

Для получения продуктов осаждения металлов на силикагеле методом химического восстановления растворы металлов были приготовлены из гидросульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гидросульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и нитрата серебра AgNO_3 марки «хч».

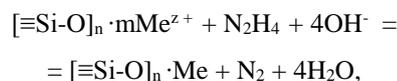
Схема осаждения нанодисперсных металлов на силикагеле методом химического восстановления состоит из двух стадий [1]:

1. Адсорбция ионов меди, никеля и серебра на силикагеле из раствора



где $[\equiv\text{Si} - \text{OH}]_n$ – силикагель.

2. Восстановление гидразином осажденных на силикагеле ионов соответствующих металлов

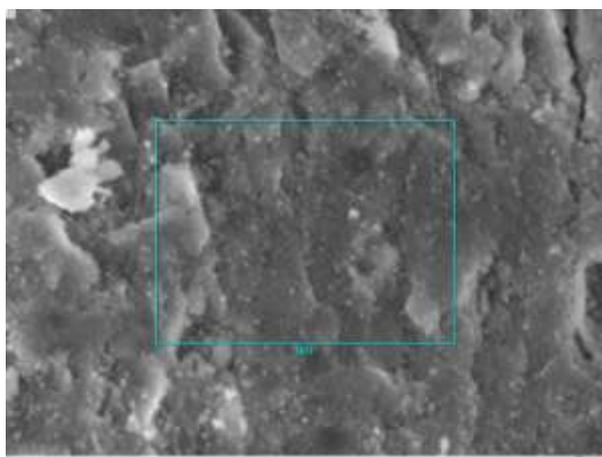


где $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n \cdot \text{Me}$ – силикагель с нуль валентным металлом.

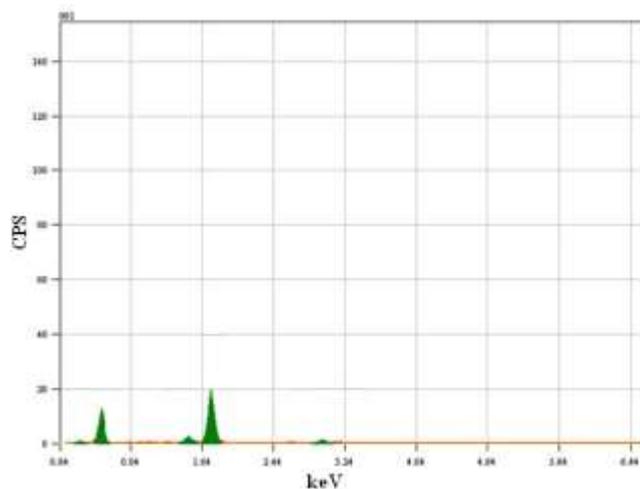
Было установлено, что адсорбируемость ионов металлов на силикагеле зависит от их формы, находящихся в растворе. Наибольшая адсорбция ионов меди, никеля и серебра на силикагеле происходит из аммиачных растворов соответствующих металлов. Поэтому ионы этих металлов были переведены на аммиачную форму ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) добавлением раствора аммиака до достижения $\text{pH}=11$. Восстановление никеля происходит не большим выходом, очень медленной скоростью и при значительном расходе гидразина, поэтому восстановление никеля проводили в присутствии ионов серебра, который играет роль катализатора реакции восстановления. Соотношение никеля и серебра в растворе составляет 100:1.

Для получения нанодисперсных металлов на поверхности силикагеля адсорбция ионов проводилась на 1 г силикагеле из растворов, содержащих 10 мг соответствующего металла. Для осаждения нанометаллов использован промышленный гранулированный силикагель марки ШСК следующими параметрами: плотность - 0,812 г/см³, удельная поверхность - 300 м²/г, диаметр гранул - 3-5 мм.

Электронные фотографии продуктов осаждения металлов на силикагеле и где проведено определение содержания металлов, а также их спектрограммы представлены на рисунках 1-3. Результаты анализа элементов приведены в таблице 1. На фотографиях в рамку взяты участки образцов, где проводился анализ.



а



б.

Рис. 1. Электронная фотография продукта осажденная наномеди на силикагеле (а) и его спектрограмма (б).

Осаждение металлов на поверхности силикагеля подтверждают результаты рентгеноспектрального микроанализа. На поверхности силикагеля содержится определенное количество меди, никеля и

серебра (табл.1). При химическом восстановлении на поверхности силикагеля содержание меди составляет 9,1%, а никеля и серебра соответственно – 11,1% и 21,3%.

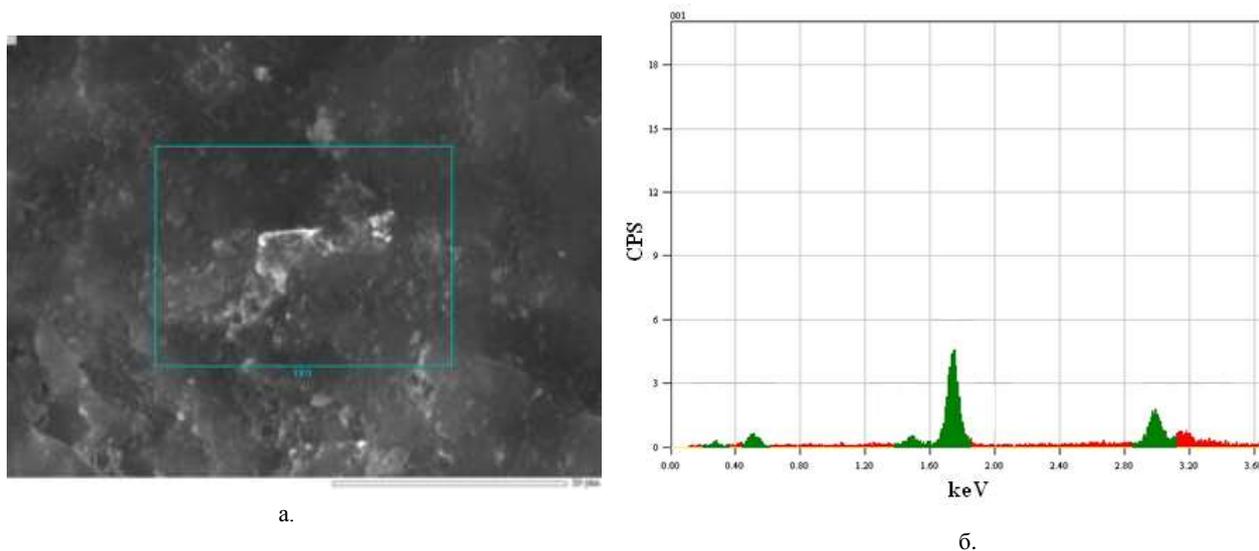


Рис. 2. Электронная фотография продукта осажденная наноникеля на силикагеле (а) и его спектрограмма (б).

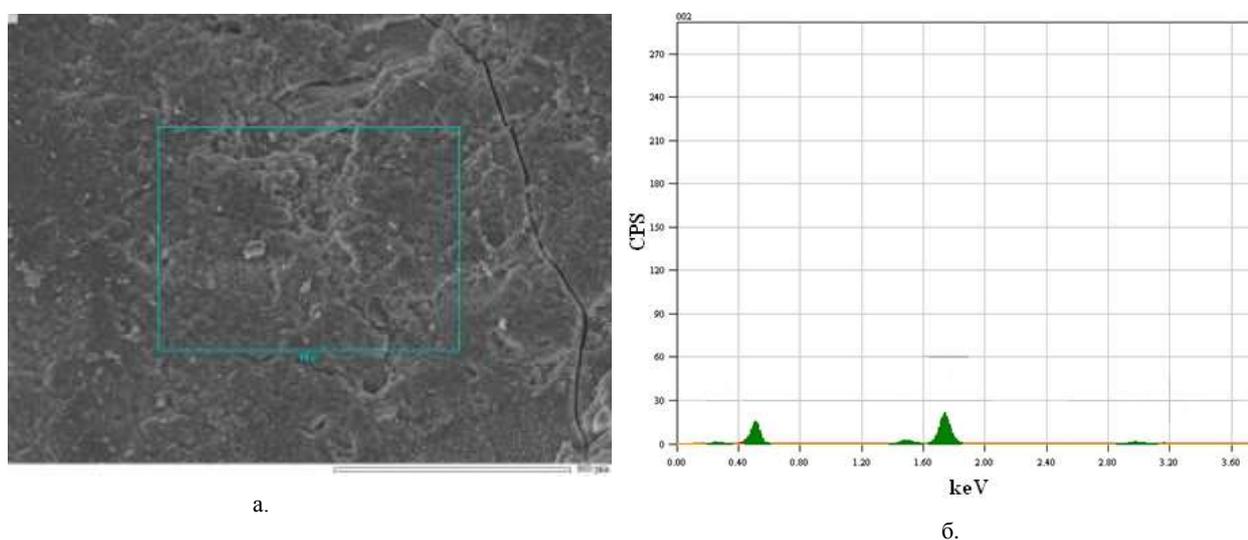


Рис. 3. Электронная фотография продукта осажденная наносеребра на силикагеле (а) и его спектрограмма (б).

Содержание металлов на силикагеле по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание металлов на силикагеле					
	Cu		Ni		Ag	
	keV	% (масс.)	keV	% (масс.)	keV	% (масс.)
Si	1,739	42,5	1,739	41,3	1,739	36,2
O	0,525	48,4	0,525	46,4	0,525	42,5
Cu	1,486	9,1	-	-	-	-
Ni	-	-	7,471	11,1	-	-
Ag	-	-	2,983	1,2	2,983	21,3

Как указано в методической части восстановление ионов никеля гидразином достаточно высокой скоростью протекает только в присутствии ионов серебра, поэтому на спектрограмме силикагеля с никелем появилась полоса, характерная и для серебра, а концентрация серебра на данном участке составляет 1,2%.

Методом эмиссионного спектрального анализа проведено определение содержания металлов, осажденных на силикагеле из растворов, где количество ионов металла составляло 10 мг (табл. 2).

Таблица 2

Результаты эмиссионного спектрального анализа

Силикагель с металлом	Количество металлов, мг		Выход металла, %
	в растворе	на 1 г силикагеле	
Cu	10	9,82	98,2
Ni	10	9,42(Ag-0,17)	94,2
Ag	10	9,82	98,2

Согласно результатам эмиссионного спектрального анализа количество меди и серебра на 1 г силикагеле составляет 9,82 мг, что указывает на 98,2% восстановление металлов. Выход никеля немного ниже и на 1 г силикагеле количество никеля составляет 9,42 мг, а концентрация серебра равна 0,17 мг.

Сравнение результатов анализов энергодисперсионной рентгеновской и эмиссионной спектроскопии показывает определенное отличие между данными полученными этими методами. Это отличие связано с методикой определения. В энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определение элемента проводится на поверхности образца, а в эмиссионной спектроскопии определение элемента проводится в объеме образца.

Таким образом, методами энергодисперсионной рентгеновской и эмиссионной спектроскопии установлено, что при восстановлении ионов меди, никеля и серебра, адсорбированных на силикагеле происходит осаждения нанодисперсных металлов на силикагеле. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждает содержание соответствующих металлов на поверхности силикагеля, а метод эмиссионной спектроскопии определяет общее количество металла в образце.

Литература:

1. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С. Получение ультрадисперсных металлов на силикагеле. // Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана», №4. - Бишкек, 2010. - С. 28-31.
2. Насирдинова Г.К., Макамбаева Ы.Ж., Эмил Омурзак, Тагаева Ф.М., Сатывалдиев А.С. Осаждение металлов на карбиде титана методом химического восстановления // Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана», №1. - Бишкек, 2016. - С. 81-83.
3. Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С., Насирдинова Г.К., Таалайбек у. Рахат Дисперсность металлов, осажденных на карбиде титана // Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана», №1. - Бишкек, 2018. - С. 63-65.
4. Применение метода энергодисперсионной микроспектроскопии для анализа наночастиц серебра, оксидов цинка, алюминия и церия в тканях животных и растений: Методические рекомендации. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012 - 43 с.
5. Акулинин С.А., Проскурина И.С., Наролина Т.С. Диагностика наноматериалов и наноструктур. - Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. - С. 103.

Рецензент: к.хим.н., доцент Жаснакунов Ж.К.