

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ НАНОЧАСТИНОК ЦИНКОЗАМІЩЕНОГО МАГНЕТИТУ

© І. О. Ведерникова, А. О. Коваль, А. В. Фаталієва

Національний фармацевтичний університет, Харків

Резюме: вивчено кристалічну структуру та склад синтезованих зразків цинк ферум (II) фериту. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що наночастинки мають структуру змішаної шпінелі з катіонами цинку в тетраедричних позиціях. Розроблені умови синтезу дозволяють одержати однофазний зразок із вмістом основної речовини 97,5 % при повній відповідності стехіометричного складу з мінімумом домішок.

Ключові слова: цинкозаміщений магнетит, шпінельна структура, склад.

Вступ. Позитивний досвід використання нанотехнологій у техніці мотивує подальший розвиток цього напрямку в фармацевтичній науці. Застосування наночастинок для створення фармацевтичних засобів відкриває кардинально нові підходи до їх використання, виводить фармацію на надклітинний рівень, що суттєво збільшує безпечність ліків та ефективність лікування. У разі застосування наночастинок з магнітними властивостями (синтетичні частинки феритів) з'являється можливість створити "розумні", магнітокеровані ліки [11, 13]. Використання лікарських засобів з магнітними (магнітокерованими) властивостями відзначається направленістю їх ефекту порівняно з традиційними лікарськими формами – можлива доставка до "органа-мішені" під дією магнітного поля, меншою токсичністю, а також більшою тривалістю терапевтичного ефекту, що диктує зменшення дози речовини, яку вводять [12]. Крім магнітних властивостей носіїв, їх використовують як самостійні терапевтичні засоби. Розробкою та виробництвом магнітних мікро- та наночастинок у промисловому об'ємі займаються зарубіжні американські та європейські фірми "Bangs Laboratories", "Polysciences Inc. Magforce Nanotechnologies AG".

Серед феритів найбільш вивченим є магнетит (FeFe_2O_4), який доволі часто використовують як магнітний наповнювач у лікарських засобах. Заміщення катіона феруму (II) іншим двовалентним катіоном металу призводить до утворення часток феритів нового складу, структури та до зміни їх властивостей. Магнітні матеріали з катіоном цинку в складі мають високі значення магнітних характеристик та широко застосовуються в техніці [8]. З іншого боку, катіон цинку відіграє важливу роль у регулюванні та врівноважуванні рівня цукру в організмі, бере участь у

синтезі білків, копіюванні генетичного матеріалу, кровотворенні, функціонуванні імунної та ендокринної систем.

Розроблено умови синтезу частинок цинк ферум (II) фериту, який можна розглядати як цинкозаміщений магнетит (40 % катіонів феруму (II) були заміщені катіоном цинку). Магнетит має структуру зворотної шпінелі: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. При заміщенні у структурі магнетиту іонів Fe^{2+} іонами Zn^{2+} на 40 % утворюється змішана шпінель: $\text{Zn}^{2+}_{0,4}\text{Fe}^{3+}_{0,6}[\text{Fe}^{2+}_{0,6}\text{Fe}^{3+}_{1,4}]\text{O}_4$. Можна припустити, що в результаті синтезу було одержано кристалічні зразки фериту стехіометричного складу $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ з параметрами кристалічної решітки, які відповідають шпінельній структурі.

Метою даної роботи було провести дослідження з підтвердження складу одержаних зразків цинкозаміщеного магнетиту зі структурою шпінелі стехіометричної формули $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$.

Методи дослідження. Наночастинки цинкозаміщеного магнетиту одержували шляхом сумісного осадження катіонів цинку (II), феруму (II) та (III) з водних розчинів їх солей натрію гідроксидом.

Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили на енергодисперсійному аналізаторі "Quan X" ("TN Spectrace", США), кристалодифракційному скануючому рентгенофлуоресцентному аналізаторі "Спектроскан" ("Буревестник", Санкт-Петербург) із Li-F 2000 кристалоаналізатором за відомою методикою [4]. Близько 0,025 г цинк фериту (точна наважка) поміщають у пробофіксуючу вимірювальну кювету аналізатора. Визначають інтенсивність характеристичного випромінювання зразка в геометрії під кутом 45° зверху-вниз. Реєструють кванти в діапазоні 2÷25 кеВ. Час експозиції одного зразка – не більше 100 с. Розрахунок масових часток феруму, цинку та інших елементів проводять методом фундаментальних

параметрів за допомогою програми аналітичного комплексу "Quan X". Межі встановленої похибки вимірювання відповідають ДОСТ 27384-87 [2].

Рентгенофазовий аналіз [1] виконували на порошковому дифрактометрі "Siemens D500" в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Було використано приблизно по 0,5 см³ зразка. Цю кількість ретельно розтирали та перемішували в алундовій ступці протягом 20 хв, після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом 2×1×0,1 мм³ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів 5 < 2θ < 120° з кроком 0,02° та часом накопичення 60 с. Первинний пошук фаз виконували в картотеці CDF-4 [10], після чого розраховували рентгенограми за методом Рітвельда з використанням програми FullCrof [7].

Результати й обговорення. Якісний та кількісний склад синтезованих наночастинок

цинк фериту встановлювали рентгенофлуоресцентним методом [6, 9]. Метод використовує сучасне обладнання, що дозволяє з високою експресністю ідентифікувати елементний склад зразка в діапазоні від кальцію до урану та знайдені елементи визначити кількісно, при цьому ідентифікуються не тільки основні елементи, а також і домішки, наявність яких досить істотна при застосуванні даної речовини в медицині.

За результатами досліджень складу синтезованих наночастинок цинк фериту рентгенофлуоресцентним методом, було одержано спектри основних елементів (рис. 1, а) та домішок (рис. 1, б). Спектр цинк фериту має три основних піки: Fe-K_α=1936 мÅ та K_β=1757 мÅ; Zn-K_α=1435 мÅ (рис. 1, а).

Розрахунки масових часток феруму, цинку та інших компонентів проводили методом фундаментальних параметрів (порівняння зі спектрами стандартних зразків особливо чистих елементів (рис. 2) по лінії K_α).

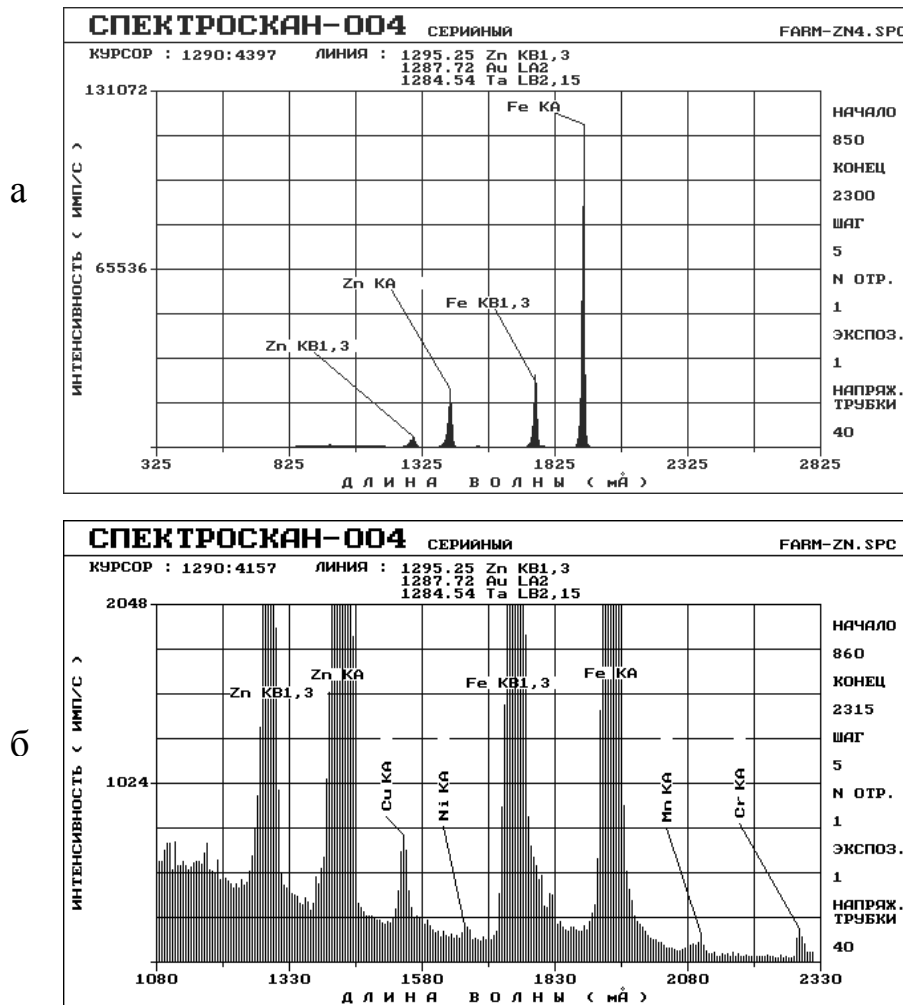


Рис. 1. Спектр зразка цинк ферум (II) фериту: а – основні елементи; б – домішки.

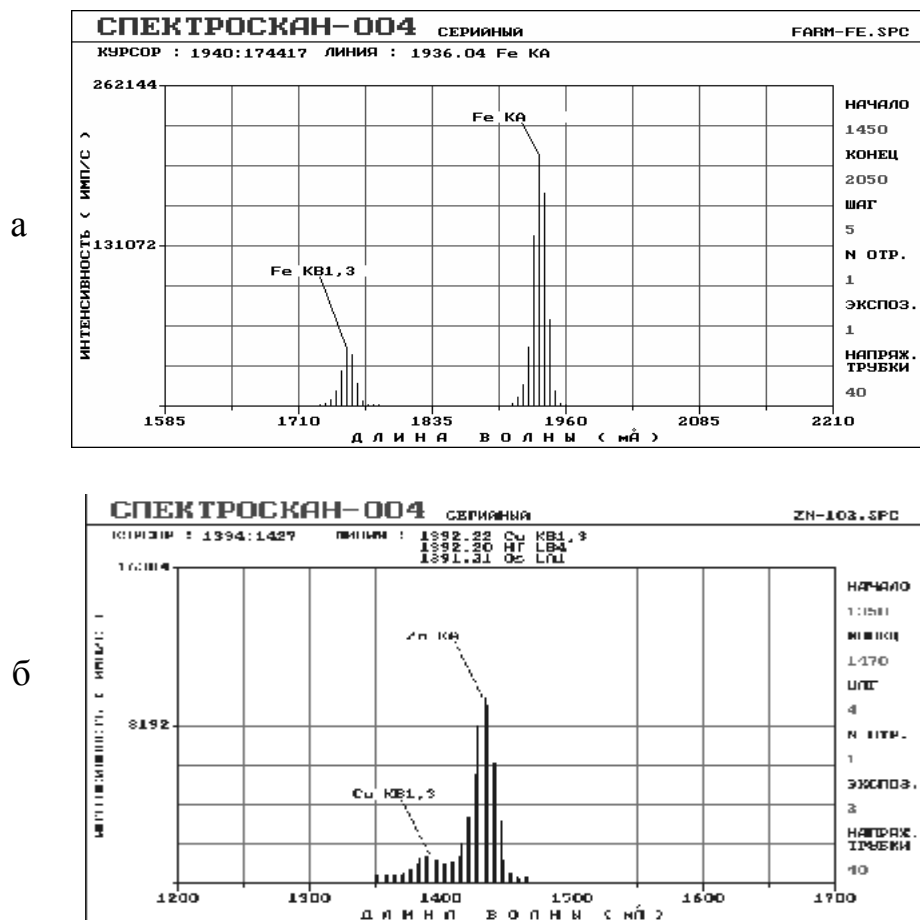


Рис. 2. Спектри стандартних зразків феруму (а) та цинку (б).

Було одержано такі результати визначення інтенсивності випромінювання і концентрації:

стандарт Fe ("ос.ч")	(206793,6±3402,9) імп/с	(100±1,6) %
зразок Zn _{0,4} Fe _{2,6} O ₄	(123910,7±483) імп/с	(59,92±0,39) %
стандарт Zn ("ос.ч")	(9066,5±72,4) імп/с	(100±0,8) %
зразок Zn _{0,4} Fe _{2,6} O ₄	(999,9±14,9) імп/с	(11,03±0,15) %

Результати визначення цинку та феруму (основних елементів) у синтезованому цинк фериті наведено в таблиці 1.

Встановлено, що масові частки цинку та феруму в зразку цинк фериту становлять 11,03 і 59,92 % відповідно, що добре узго-

Таблиця 1. Результати визначення основних елементів у синтезованому цинк фериті рентгенофлуоресцентним методом (P=0,95; n=5)

Цинк		Ферум	
масова частка, %	метрологічні характеристики	масова частка, %	метрологічні характеристики
11,27	$\bar{X}=11,03$	59,80	$\bar{X}=59,92$
11,43	$S^2=1,15 \cdot 10^{-1}$	60,45	$S^2=7,95 \cdot 10^{-1}$
10,58	$S=3,39 \cdot 10^{-1}$	58,50	$S=8,91 \cdot 10^{-1}$
11,03	$S_{\bar{X}}=1,51 \cdot 10^{-1}$	60,00	$S_{\bar{X}}=3,99 \cdot 10^{-1}$
10,84	$\Delta \bar{X}=3,23 \cdot 10^{-1}$	60,85	$\Delta \bar{X}=8,40 \cdot 10^{-1}$
	$\delta=2,90 \%$		$\delta=1,41 \%$

джується із стехіометричною формулою Zn_{0,4}Fe_{2,6}O₄.

Масові частки домішок (рис. 1,б) сумарно складають менше ніж 1 %:

Cu – 0,05 %; Co – 0,12 %; Mn – 0,10 %; Ca – 0,23 %; Ni – 0,02 %;

Cr – 0,11 %; Mg – 0,05 %; S – 0,02 %; Si – 0,04 %; Al – 0,02 %.

Сумарно масова частка двох елементів феруму та цинку складає 70,95 %, що в перерахун-

ку на вміст основної речовини в дослідних зразках становить 97,46 %.

Фазовий склад синтезованого зразка цинк фериту встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Отриману дифрактограму показано на рисунку 3.

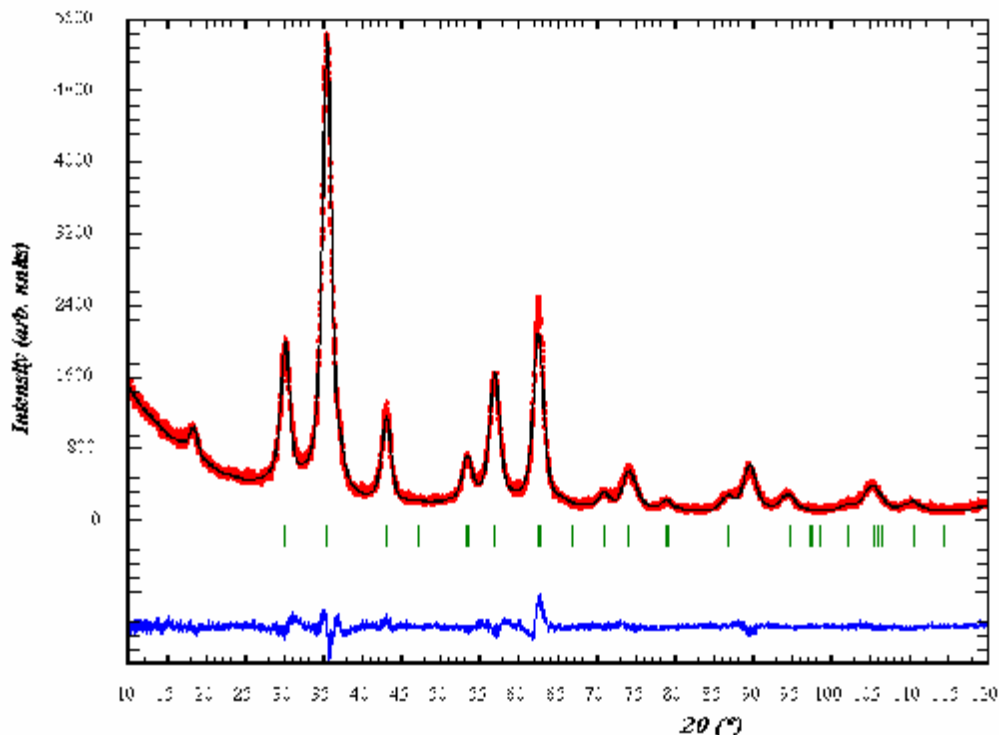


Рис. 3. Рентгенограма зразка цинк ферум (II) фериту.

За результатами пошуку в картотеці CDF-1, зразок є однофазним. Лінії, які спостерігаються на дифрактограмі, відповідають картці 22-1012 ($ZnFe_2O_4$), крім цього, зразок високодисперсний. Розрахунки за методом Рітвельда проводили з уточненням параметрів решітки та параметрів, які описують профіль рентгенівських ліній. Для врахування інструментальної функції профілю використовували рентгенограму лантан гексабориду. Як свідчать результати уточнення за методом Рітвельда, параметр решітки отриманої шпінелі складає 8,4045(3)Å, середній розмір кристалітів – 92 Å, при цьому середня максимальна напруга становить 0,27 %.

У літературі існують дані для параметра решітки подібних шпінельних структур: для зразка $ZnFe_yAl_{2-y}O_4$, який було одержано керамічним методом, значення параметра решітки становить 8,4409(3)Å [12], для складу $Zn_{0,333}Fe_{0,666}[Fe_{1,223}Zn_{0,612}]O_{3,914}$ параметр складає 8,4248Å [5]. Помітне розходження отриманого нами параметра решітки з літературними даними можна пояснити тим, що в досліджуваному зразку шпінелі цинк значною мірою заміщений іонами тривалентного феруму. Результати уточнення складу шпінелі

за методом Рітвельда показують, що октаедричні позиції в структурі досліджуваного зразка зайняті тільки ферумом, а в тетраедричних позиціях міститься 36 % цинку та 64 % феруму. Таким чином, склад досліджуваної шпінелі – $Zn_{0,36}Fe_{2,64}O_4$. Заселеність позицій кисню цим методом уточнити неможливо, як і валентність феруму в різних позиціях.

Отримана формула $Zn_{0,36}Fe_{2,64}O_4$ добре узгоджується із знайденими значеннями параметрів решітки та пояснює причину відмінності параметрів решітки досліджуваної цинкової шпінелі від літературних аналогів. Нестехіометричність складу призводить до виникнення мікронапруженості в решітці, дані про це також було одержано в результаті уточнення. Вона наближається до значення параметра решітки для чистого магнетиту (8,39Å).

Висновки. 1. За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено якісний та кількісний склад синтезованого зразка цинкзаміщеного магнетиту. Визначені масові частки цинку (11,03 %) та феруму (59,92 %) повністю відповідають стехіометрії зразка $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$. 2. Очікувана шпінельна структура синтезованого зразка була підтверджена рентгенофазовим

аналізом (параметр решітки отриманої шпінелі складає 8,4045(3)Å). Встановлено, що зразок є однофазним та високодисперсним із середнім розміром кристалітів 92 Å. Розроблені умови синтезу фериту з катіоном цинку дозволяють

отримати частинки нанорозмірного діапазону, відповідного стехіометричного складу з вмістом основної речовини 97,5 % та мінімумом домішок (за елементним складом належать до IV класу небезпеки [3]).

Література

1. Г. Б. Бокий Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 582 с.
2. ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. – Введ. 01.07.89. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 24 с.
3. Ершов Ю. А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ю. А. Ершов, Т. В. Плетнева. – М. : Медицина, 1989. – 272 с.
4. Методика визначення концентрації металів у природних, питних, промислових стічних водах та донних відкладах методом рентгенофлуоресценції : ХЦСМ № 8-9096. – Затв. Держстандартом України 03.05.96. – Харків : УкрНЦОВ, 1996. – 27 с.
5. Crystal structure refinement of the mechanically activated spinel-ferrite / V. Sepelak, K. Tkacova, V. V. Boldyrev, U. Steinike // Materials Science Forum Journal. – 1996. – № 228. – P. 783–788.
6. European pharmacopoeia. – 4th ed. – Strasbourg : Council of Europe, 2001. – 2416 p.
7. FullProf. The FullProf Suite (for Windows and Linux) is formed by a set of crystallographic programs – Режим

доступу : <http://www.ill.eu/sites/fullprof/fp2k.htm>.

8. Khot N. Magnetic and structural properties of Magnesium Zinc Ferrites synthesized at different temperature / N. Khot, B. Shinde, B. Ladgaonkar // Advances in Applied Science Research – 2011. – 2 (4). – P. 460–471.
9. Lachance G. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application / G. Lachance, F. Claisse / New York : Wiley, 1995. – 400 p.
10. PDF-4/Full File. Entries released in four PDF-4 / Products International Centre for Diffraction Data (ICDD). – Режим доступу : http://www.icdd.com/resources/PDF4Tutorial_files/slide0087.htm.
11. C. Rao The Chemistry of Nanomaterials / C. Rao, A. Muller, A. Cheetham / – Darmstadt : Wiley-VCH, 2004. – 741 p.
12. Temperature and composition dependence of the cation distribution in synthetic $ZnFe_yAl_{2-y}O_4$ ($0 < y < 1$) spinels / J. C. Waerenborgh, M. O. Figueiredo, J. M. P. Cabral, L. C. J. Pereira // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – № 111. – P. 300–309.
13. Wilfried A. Magnetism in medicine / A. Wilfried, H. Nowak – Berlin : Wiley-VCH, 2006. – 631 p.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ЦИНКОЗАМЕЩЕННОГО МАГНЕТИТА

И. А. Ведерникова, А. А. Коваль, А. В. Фаталиева

Национальный фармацевтический университет, Харьков

Резюме: изучено кристаллическую структуру и состав синтезированных образцов цинк ферум (II) феррита. Методом рентгенофазового анализа установлено, что наночастицы имеют структуру смешанной шпинели с катионами цинка в тетраэдрических позициях. Разработанные условия синтеза позволяют получить однофазный образец с содержанием основного вещества 97,5 % при полном соответствии стехиометричного состава с минимумом примесей.

Ключевые слова: цинкозамещенный магнетит, шпинельная структура, состав.

STUDY OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF NANOPARTICLES OF ZINC-SUBSTITUTED MAGNETITE

I. O. Vedernykova, A. O. Koval, A. V. Fataliyeva

National Pharmaceutical University, Kharkiv

Summary: the crystal structure and composition of the synthesized samples of zinc ferum (II) ferrites were studied. The X-ray diffraction analysis method showed that the nanoparticles have the structure of mixed spinel with the cations of zinc in tetrahedral positions. The developed conditions of synthesis allow to obtain the single-phase sample containing the basic substance of 97,5 % in full compliance with the stoichiometric composition and with minimum of the impurities.

Key words: zinc-substituted magnetite, spinel structure, composition.