

УДК 537.6

Ніколаєнко Т. Ю.¹, к.ф.-м.н.
Пилипчук Є. В.², к.х.н.

Визначення фізико-хімічних властивостей рідинних наносистем на основі вимірювання магнітної проникності

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: tim_mail@ukr.net

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН
України, 03164 м. Київ, вул. Генерала
Наумова, 17, e-mail: chemind@ukr.net

T. Yu. Nikolaienko¹, Ph.D.,
Ye. V. Pylypchuk², Ph.D.,

Determination of physico-chemical properties of liquid nanosystems on the basis of magnetic permeability measurements

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: tim_mail@ukr.net,

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, National
Academy of Sciences of Ukraine, 03164 Kyiv,
General Naumov str., 17,
e-mail: chemind@ukr.net

Описано установку для вимірювання магнітної проникності рідинних наносистем і показано, що за вимірними значеннями магнітної проникності можливо визначати концентрацію наночастинок магнетиту в зразках (як рідинах, так і порошках). Проаналізовано джерела похибок вимірювань та вказано можливі шляхи подальшого збільшення точності вимірювань.

Ключові слова: магнітні наночастинки, нанорідини, магнітна сприйнятливність.

A measurement system for the determination of magnetic permeability of liquid nanosystems is presented and it is shown that with the proposed system it is possible to determine the concentration of magnetic nanoparticle in liquids and powder samples in the range of concentration from 0.1 to 500 mg/ml with accuracy not worse than 20%. Possible sources of measurement errors are analyzed possible ways to further increase the accuracy of measurements are sketched. An accuracy in magnetic permeability measurement is estimated to be better than $1 \cdot 10^{-5}$ and linear relationship between the measured value of magnetic permeability and magnetite contents has been shown to work well for both liquid systems and dry mixtures. Test measurements of magnetic permeability were made for liquid system containing magnetite nanoparticle covered with sodium oleate in distilled water and the same particles in the form of aggregates mixed with silicon oxide. The proposed system can be used in medicinal physics, medical biophysics, biology, medicine to control the number of magnetic nanoparticles in biological samples.

Key Words: magnetic nanoparticles, nanoliquids, magnetic permeability.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Задача визначення концентрації магнітних наночастинок у зразках, зокрема – біологічного походження, виникає при проведенні біомедичних досліджень на піддослідних тваринах з метою експериментального вивчення впливу зовнішнього магнітного поля на перерозподіл магнітних наночастинок-носіїв лікарських засобів в їх організмах і розробці магнітокерованих методів доставки молекул лікарських засобів, з'єднаних з магнітними наночастинами, у задану область організму [1, 2].

Серед відомих методів визначення концентрації магнітних наночастинок у зразках слід згадати магнітну силову мікроскопію [3], рентгенівську фотоелектронну спектроскопію [4], метод люмінесцентних міток [5], а також методи електронного (ЕПР) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [6] і аналогічні їм [7]. Однак, всі ці методи або потребують використання доволі складного обладнання, яке є порівняно дорогим і потребує особливого налаштування та обслуговування, або потребують хімічної або ізотопної модифікації наночастинок, що не завжди є припустимим.

Значно простішим у реалізації, але водночас доволі ефективним способом визначення кількісного вмісту магнітних наночастинок в зразку є метод, заснований на вимірюванні магнітних властивостей речовин, а саме – магнітної сприйнятливості, або однозначно пов'язаної з нею магнітної проникності. Зазначимо, що оскільки мова йде про систему із великої кількості незсаємодіючих однодомених магнітних частинок сферичної форми, магнетик, що їх містить, будемо вважати ізотропним, а його магнітну сприйнятливості – скалярною величиною.

Метою даної роботи є встановити можливість визначення вмісту магнітних наночастинок в зразку біологічного походження на основі вимірювання його магнітної проникності та реалізувати цю можливість за допомогою конкретної конструкції вимірювального приладу.

Матеріали і методи

Досліджувані зразки являли собою розчини наночастинок магнетиту (Fe_3O_4), вкритих бішаром олеату натрію, у дистильованій воді. Концентрація магнетиту в розчинах складала від 0,05 до 50 мг/мл. Крім того, досліджували зразки, що являли собою суміш порошків магнетиту і оксиду кремнію (SiO_2) Kiesegel-40 з розміром частинок 0,063 – 0,200 мкм. Середній діаметр наночастинок магнетиту складав 10 нм.

Для вимірювання магнітної проникності досліджуваних зразків було розроблено прилад, принцип роботи якого пояснюється блок-схемою, наведеною на рис. 1.

Вимірювальний прилад побудовано на базі генератора синусоїдальних коливань 1 на основі операційного підсилювача зі струмовим

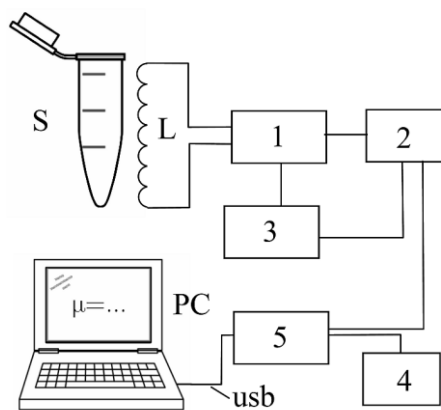


Рис. 1. Блок-схема комп'ютеризованого приладу для вимірювання магнітної проникності наносистем.

зворотним зв'язком LT1228 (вир. Linear Technologies), частотозадаючим елементом якого є коливальний контур з паралельно з'єднаних між собою конденсатора ємністю 6800 пФ та котушки індуктивності L (рис. 1), виконаної таким чином, що всередину неї може бути вміщений досліджуваний зразок S . Індуктивність котушки без зразка складає 486 мкГн, тож робоча частота створеного генератора (частота власних коливань коливального контура) складає близько 88 кГц. При вміщенні у котушку зразка, що має відмінну від одиниці магнітну проникність μ (ненульову магнітну сприйнятливості χ , $\chi = \mu - 1$) індуктивність котушки змінюватиметься пропорційно до μ ($L = \mu L_0$, де L_0 – індуктивність котушки без зразка), а період коливань генератора складатиме

$$T = \sqrt{LC} = \sqrt{\mu L_0 C} = T_0 \sqrt{\mu} \quad (1)$$

де T_0 – період коливань генератора за умови, що до катушки не вміщено зразок.

До виходу генератора приєднано компаратор 2 типу LT1715 (вир. Linear Technologies), який перетворює сигнал синусоїдальної форми у сигнал прямокутної форми, який далі подається на один з цифрових входів мікроконтролера 5 (тип PIC18F14K50). Програма мікроконтролера визначає час 100000 повних періодів вхідного сигналу від генератора, використовуючи при цьому для вимірювання часу опорний сигнал з частотою 12 МГц від вбудованого кварцового резонатора 4. Блок живлення 3 забезпечує подачу необхідної стабілізованої напруги на вищезазначені елементи схеми. Приладом індикації слугує персональний комп'ютер, з'єднаний з мікроконтролером 5 по інтерфейсу USB.

Для забезпечення якомога вищої точності вимірювань при конструюванні приладу особливу увагу було приділено часовій стабільності роботи генератора 1 та генератора опорного сигналу на основі кварцового резонатора 4. У частотозадаючому коливальному контурі було використано конденсатор КСО-1Г з посрібненим слюдяним діелектриком, що має температурний коефіцієнт ємності не вищий від $50 \cdot 10^{-6}$ 1/К, а у кварцовому генераторі було використано кварц HC-49S серії 9В (вир. ТХС), який характеризується відносною стабільністю частоти на рівні $\pm 10 \cdot 10^{-6}$ в діапазоні температур від -20 до $+70^\circ\text{C}$ та гладкістю залежності резонансної частоти від температури. В результаті за умови виходу приладу на штатний режим роботи було досягнуто дрейф вимірюваного значення магнітної проникності не

вище $0,2 \cdot 10^{-7}$ 1/с. Таким чином, при тривалості одного виміру порядку 5 с похибка магнітної проникності, пов'язана із несталістю параметрів компонентів приладу не перевищувала $1 \cdot 10^{-6}$.

Результати та обговорення

На рис. 2 представлено результати вимірювання магнітної проникності μ водних рідинних систем на основі наночастинок магнетину, вкритих бішаром олеїнової кислоти, проведені при різних концентраціях c розчинів, а також – два можливі варіанти апроксимації залежності $\mu - 1 = f(c)$ лінійними функціями. Відмітимо, що для представлення даних на графіку використано двічі логарифмічний масштаб.

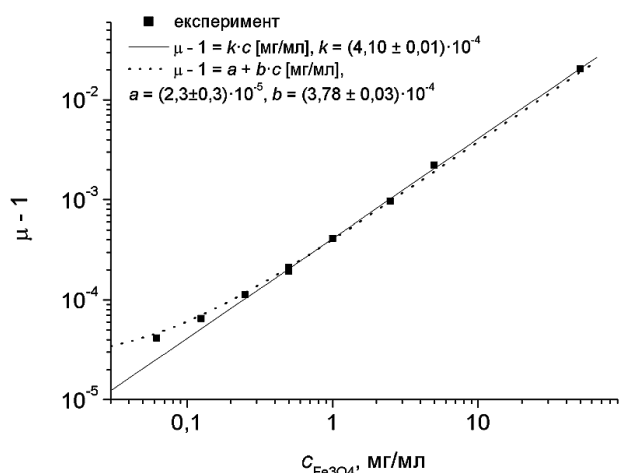


Рис. 2. Залежність магнітної проникності рідинних систем «магнетит + вода» від концентрації магнетиту та її апроксимації лінійними функціями.

Можна зробити висновок, що лінійна функція досить добре описує залежність магнітної проникності від концентрації наночастинок магнетиту в усьому діапазоні досліджених концентрацій (середньоквадратична похибка апроксимації виду $\mu - 1 = a + b \cdot c$ складає $7 \cdot 10^{-6}$), вказуючи тим самим на можливість розв'язку і оберненої задачі – визначення концентрації наночастинок магнетиту у рідинній системі за вимірним значенням магнітної проникності.

Аналогічну залежність $\mu - 1 = f(c)$ для випадку зразків, що являли собою сухі суміші високодисперсного магнетиту (агрегати розміром до 400 нм) із оксидом кремнію представлено на рис. 3. В цьому випадку за величину, що відкладено по осі абсцис, було вибрано загальну масу магнетиту як величину, що характеризує

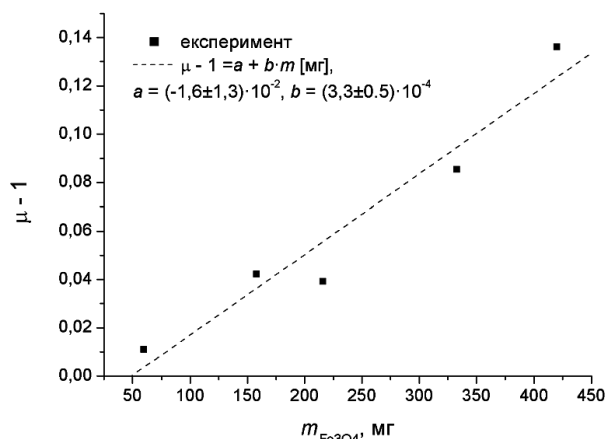


Рис. 3. Залежність магнітної проникності сухих сумішей «магнетит + SiO₂» від концентрації магнетиту та її апроксимація лінійною функцією.

загальну кількість частинок, що мають магнітний момент і можуть орієнтуватися під впливом зовнішнього магнітного поля.

Слід відзначити, що якщо у випадку водних рідинних систем з магнетитом об'єм усіх зразків складав 1 мл (а маса рідинної системи 1,0 г), то у другому випадку загальна маса лежала в межах від 0,9 до 1,5 г залежно від маси оксиду кремнію, що використовувався для доведення об'єму суміші до 1,5 мл, необхідного, для заповнення вимірювальної комірки.

Утім, незважаючи на згадані додаткові джерела похибок, лінійна функція $\mu - 1 = a + b \cdot c$ досить добре апроксимує одержану залежність $\mu - 1 = f(c)$ (середньоквадратична похибка апроксимації складає 0,014), причому значення коефіцієнта b виявляється слабко чутливим до агрегатного стану зразка ($3,8 \cdot 10^{-4}$ 1/мг у випадку рідинної системи та $3,3 \cdot 10^{-4}$ 1/мг у випадку сухої суміші). При цьому слід відзначити, що загалом в проведених експериментах було досліджено діапазон масового вмісту магнетиту від 0,1 до 500 мг, який сягає 4 порядків величини.

Окремої уваги заслуговує питання про відмінність коефіцієнта апроксимації a від нуля ($2 \cdot 10^{-5}$) у випадку рідинних наносистем та його рівність нулеві в межах похибки апроксимації ($-1,6 \pm 1,3$) у випадку сухої суміші. Причина такої відмінності пов'язана із наявністю магнітних властивостей у води та її значною діелектричною проникністю, яка могла підвищити ефективну ємність котушки індуктивності вимірювальної комірки. Цю особливість необхідно враховувати при використанні запропонованої методики визначення вмісту наночастинок магнетиту у рідинних системах на основі води.

Висновки

Запропоновано вимірювальну систему для визначення вмісту магнітних наночастинок у рідинних системах та сухих сумішах. Система дозволяє визначати ефективну магнітну проникність середовищ із точністю не гірше $1 \cdot 10^{-5}$ та вміст наночастинок магнетиту в одиниці об'єму зразка – не гірше 20% у діапазоні від 0,1 до 500 мг/мл. Показано, що магнітна проникність досліджених водних рідинних систем на основі наночастинок магнетиту пов'язана з концентрацією c (мг/мл) магнетиту лінійним

співвідношенням $\mu = 2,3 \cdot 10^{-5} + 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot c$. Розроблена система може бути застосована у медичній біофізиці, біології, медицині для здійснення контролю кількості магнітних наночастинок у зразках біологічного походження.

Роботу виконано в рамках теми молодих вчених Київського національного університету імені Тараса Шевченка №15БФ051-01.

Список використаних джерел

1. Синтез и свойства магнитных жидкостей на основе наноразмерного Fe_3O_4 / П.П. Горбик, Н.В. Абрамов, А.Л.Петрановская [и др.] // Поверхность. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 245 – 257.
2. Пилипчук Е.В. Синтез и свойства нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного диэтилентриазинпентауксусной кислотой / Е.В. Пилипчук, А.Л. Петрановская, П.П. Горбик // Наноструктурное материаловедение. – 2012. – N 3. – С. 47.
3. Sarid D. Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces / D. Sarid. – New York: Oxford University Press, 1994. – 263 p.
4. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.И. Нефедов. – Москва: Химия. – 1984. – 256 с.
5. Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control. / Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, [et al] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – 109(9). – P. 3879-3885.
6. Kempe S. Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and imaging in drug delivery research—chances and challenges. / S. Kempe, H. Metz, K. Mäder // Eur J Pharm Biopharm. – 2010. – V. 74(1). – P. 55-66.
7. Knopp T. Magnetic particle imaging: an introduction to imaging principles and scanner instrumentation / T. Knopp, T. M. Buzug. – Berlin: Springer-Verlag, 2012. – 204 p.

References

1. GORBYK, P.P., ABRAMOV, N.V., PETRANOVSKAYA, A.L., TURELYK, M.P., PILIPCHUK, E.V., ORANSKAYA, E.I., KONCHITS, A.A. & SHEVCHENKO, YU.B. (2011) Synthesis and properties of magnetic fluids based on nanosized Fe_3O_4 . *Poverhnost (in Ukrainian)* 3(18). p. 245–257.
2. PILIPCHUK, E.V., PETRANOVSKAYA, A.L., & GORBYK, P.P. (2012) Synthesis and properties of nanocomposites based on magnetite modified with DTPA. *Nanostrukturnoe Materialovedenie (in Russian)* 3. p. 47.
3. SARID, D. (1994) *Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces*. New York: Oxford University Press.
4. NEFEDOV, V.I. *X-ray photoelectron spectroscopy of chemical compounds (in Russian)*, Moscow: Khimiya.
5. SAHOO, Y., GOODARZI, A., SWIHART, M. T., OHULCHANSKY, T. Y., KAUR, N., FURLANI, E. P., & PRASAD, P. N. (2005). Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control. *J. Phys. Chem. B.*, 109(9), p. 3879-3885.
6. KEMPE, S., METZ, H., & MÄDER, K. (2010). Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and imaging in drug delivery research—chances and challenges. *Eur J Pharm Biopharm*, 74(1), p. 55-66.
7. KNOPP, T. and BUZUG, T. M. (2012) *Magnetic particle imaging: an introduction to imaging principles and scanner instrumentation*. Berlin: Springer-Verlag.

Надійшла до редколегії 03.06.15