

ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

Ключові слова: частки барію гексафериту, поверхня

Одним з напрямів розвитку нанотехнологій у фармації є використання наночасток магнітного матеріалу для створення фармацевтичних препаратів з магнітокерованими властивостями [6–11]. При створенні магнітокерованих фармацевтичних препаратів для внутрішнього застосування важливо прогнозувати поведінку магнітних наночастинок в умовах агресивного середовища шлунково-кишкового тракту. Відповідно до певних відділів шлунково-кишкового тракту значення показника концентрації катіонів гідрогену змінюється від 1,6 (агресивне кислотне середовище шлунка) до 9,0 (верхній відділ товстого кишечника) [1].

Специфіка магнітних властивостей малих часток зумовлена, крім ефектів розмірів та форми їх, і морфологією приповерхневого шару. Треба враховувати скошену геометрію відкритої поверхні часток, структурні та морфологічні дефекти (кути, загострення, багатоатомні виступи). У приповерхневому шарі відбувається скошення магнітних моментів. У малих частках поверхнево-дефектна магнітна структура може становити 20 % [5]. Оцінка стану та товщини магнітно збудженого приповерхневого шару часток під дією кислого та лужного середовищ, які імітують різні ділянки шлунково-кишкового тракту, дадуть змогу прогнозувати магнітну поведінку часток самостійно та у складі лікарської форми.

Мета роботи – дослідження зміни фізико-хімічного стану приповерхневого шару часток феритів в агресивному кислому та лужному середовищах.

Експериментальна частина

В роботі використовували частки барію гексафериту ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), які були одержані методом хімічного співосадження [3] – вихідний зразок 1. Зразки 2 та 3 одержували обробкою вихідного зразку ($T=37^\circ\text{C}$, $t = 60$ хв) розчином HCl ($\text{pH}=1,6$) та розчином NaOH ($\text{pH}=9,0$) відповідно.

Визначення розміру часток проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-820 (JEOL). Для встановлення елементного складу часток використовували скануючий електронний мікроскоп з приставкою EDX. Рентгенівські спектри одержували за допомогою бомбардування зразків електронами з використанням напруги прискорення 20 кВ (відповідно лініям характеристичних спектрів феруму та кисню).

Кінетику розчинення досліджували відповідно до статті 2.9.3. ДФУ [1] при температурі 37°C та $\text{pH}=1,6$. Визначення концентрацій іонів у дослідному розчині проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрофотометр “Сатурн”) з атомізацією в повітряно-ацетиленовому полум’я за таких умов: тиск – 0,2 МПа, температура полум’я – 2250°C .

Концентрації іонів дослідних зразків феритів визначали за методом градуювального графіка.

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлення елементного складу дослідних зразків проводили аналізом одер-

жаних спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання з об'єма та поверхні часток барію гексафериту (рис. 1).

Рентгенівські спектри, які відповідають значенням напруги 0,3–0,9 кеВ, характеризують елементний склад приповерхневого шару часток.

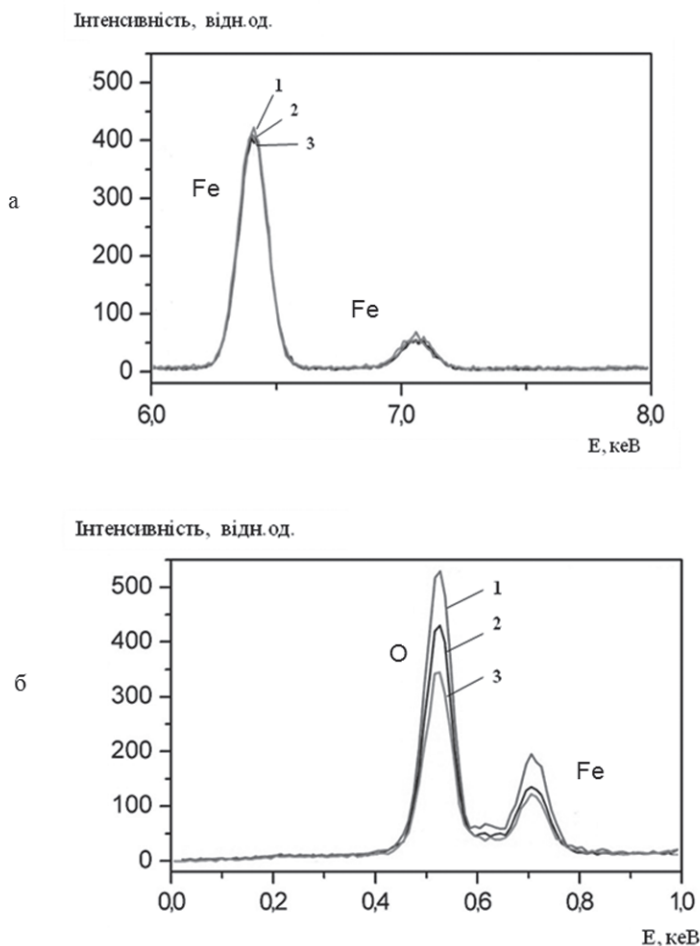


Рис. 1. Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання з об'єма (а) та поверхні (б) часток $BaFe_{12}O_{19}$:

- 1– вихідний зразок;
- 2 – зразок після обробки розчином кислоти;
- 3– зразок після обробки розчином луку

Відповідно до проведених досліджень було встановлено відсутність змін за вмістом феруму в об'ємі часток для усіх зразків (рис. 1а). Для приповерхневого шару було зафіксовано зміни вмісту феруму та кисню. Після обробки зразків агресивними середовищами в обох випадках (зразки 2 та 3) вміст феруму зменшився на 30 %. Зменшення вмісту кисню після обробки розчином кислоти (зразок 2) становило майже ~15 %, після обробки розчином луку (зразок 3) – 30 %.

Одержані дані елементного складу зразків були доповнені результатами досліджень розчинності часток барію гексафериту у кислому середовищі (рН=1,6). Дослідження проводили з метою встановлення товщини шару, що змінює фізико-хімічний стан під впливом агресивного кислого середовища. Встановлені зміни концентрації катіонів феруму (III) та барію при розчиненні часток наведено в таблиці.

Т а б л и ц я 1

Умови та показники ступеня розчинності часток барію гексафериту в кислому середовищі

Час розчинення, хв	Концентрація, моль/л	
	Fe ³⁺	Ba ²⁺
30	$(1,45 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
60	$(1,63 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
90	$(1,71 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
120	$(1,84 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
150	$(2,13 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
180	$(2,98 \pm 0,20) \times 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$

При постійному значенні кислотності середовища (рН = 1,6) із збільшенням часу обробки часток спостерігається закономірне підвищення концентрації катіонів у розчині. Максимальний ефект ступеня розчинності спостерігався через три години перебування часток в агресивному середовищі. Суттєвих змін при подальшому розчиненні не відбувалося.

У подальшому вважали, що концентрація феруму та барію, які перейшли у розчин, відповідає об'єму частки, що розчинився.

Для встановлення товщі шару часток, що розчинився, використовували параметри розміру часток, які були встановлені електронно-мікроскопічними дослідженнями. Як впливає з рис. 2 частки мають пластинчасту шестигранну форму. Встановлена середня товщина часток становить $\langle h \rangle = 220$ нм.

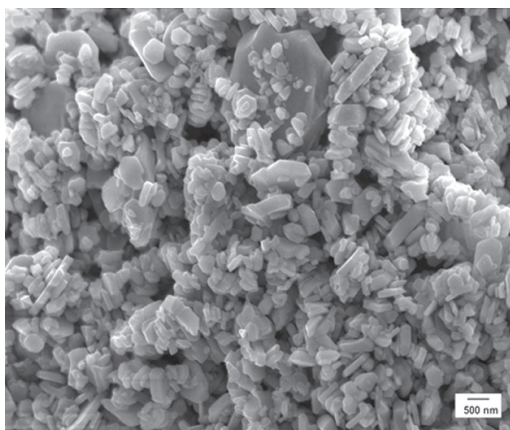


Рис. 2. Мікрофотографія часток BaFe₁₂O₁₉

Використовуючи в розрахунках максимальну концентрацію катіонів, які перейшли у розчин, масу наважки та встановлену середню товщину часток, було визначено товщину приповерхневого шару часток, який розчинився, 0,45 нм. Кристалева структура барію гексафериту відповідає (за міжнародною системою ASTM) гексагональній сингонії R₆mnc з параметрами ґратки: $a = 5.893 \text{ \AA}$, $c = 23.194 \text{ \AA}$ [5]. Встановлена товщина частки, що розчинилася, відповідає 0,2 параметру ґратки c або 4 шарам іонів Fe³⁺, які займають міжвузіль кристалевої структури гексафериту. В проведених розрахунках передбачалося, що стравлення відбувається переважно в базисній площині часток уздовж кристалографічної осі c з більш слабкою хімічною взаємодією [11].

В и с н о в к и

1. Вплив агресивного лужного та кислого середовищ призводить до стравлення ~ (10-15)% структурно-дефектного приповерхневого шару часток барію гексафериту (= 3,5 нм [2]) та не викликає змін фізико-хімічного стану їх об'ємної частки.

2. Розчинення часток феритів пов'язане з порушенням стехіометрії структурного складу та обмінних взаємодій зв'язків Fe-O-Fe на поверхні та в прилеглих шарах, прогнозовано вплине на "скошену" магнітну структуру приповерхневого шару, на магнітні характеристики в цілому, що має бути досліджено в подальшому.

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний центр». – 1-е вид. – Х.: РИРЕГ, 2001. – 556 с.

2. Камзин А.А., Штал Б.А., Клингельхофер Г.О. та ін. // ФТТ. – 2000. – Т.42, вып. 5. – С.873–878.

3. Коваль А.А., Левитин Е.Я., Цихановская И.В. // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки та практики: Зб. наук. статей. – Запоріжжя: ЗДМУ, 2006. – Вип. XV, Т.1. – С.161–166.

4. Ольховик Л.П. Еволюція магнітних властивостей високоанізотропного феримагнетика $BaFe_{12}O_{19}$ при переході від макро- до нанокристалу: Дис. ... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.11 / Л.П. Ольховик. – Харків, 2006. – 328 с.

5. Смит Я., Вейн Х. Ферриты: пер. с англ. – М.: Иностран. лит., 1962. – 504 с.

6. Emerich D., Thanos C. // J. Drug Target. – 2007. – Vol. 15, № 3. – P. 163–183.

7. Goya G., Grazu V., Ibarra M. // Current nanoscience. – 2008. – Vol. 4, №1. – P. 801–816.

8. Krishnan K. // IEEE Transactions on magnetic. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 2523–2558.

9. Kumar C. Nanomaterials for medical diagnosis and therapy // Darmstadt, Germany: Wiley VCH, 2009. – 289 p.

10. Saiyed Z., Telang S., Ramchand C. // Indian J Eng. Mater. Sci. – 2004. – Vol.11. – P. 358–362.

11. Townes W.D., Fang J.H., Perrota A.J. // J.Kristallogr. – 1967. – Vol.125. – P. 437–449.

Надійшла до редакції 25.11.2011.

И.А.Ведерникова, Л.П.Ольховик, А.А.Коваль

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

Ключевые слова: частицы гексаферрита бария, поверхность

С использованием электронно-микроскопических, рентгенографических исследований элементного состава и параметров размера частиц гексаферрита бария изучено влияние среды (рН = 1,6, рН = 9,0) на физико-химическое состояние поверхности частиц. Установлено стравливание до ~ (10–15) % структурно-дефектной приповерхностной области частиц и отсутствие изменений в структуре их объемной части.

I.A.Vedernikova, L.P.Ol'khovik, A.A.Koval

INFLUENCE OF THE MEDIUM ON PHYSICAL-CHEMICAL STATE OF THE SURFACE OF MAGNETIC PARTICLES

Key words: hexaferrite of barium particles, surface

S U M M A R Y

The influence of the medium (pH = 1.6, pH = 9.0) on the physico-chemical state of the particle surface were studied using electron microscopy, X-ray studies of elemental composition and particle size parameters of barium hexaferrite. It was determined the etching up to ~ (10–15) % structural-defective surface region of the particles and stability of the structure of the bulk part.