

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ СУСПЕНЗИЙ МАГНИТНЫХ
НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТА.Ю. Поляков^а, А.Е. Гольдт^а, Т.А. Соркина^б, Е.А. Гудилин^{а, б}, И.В.
Перминова^б.^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, chekanova@inorg.chem.ru^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, iperm@org.chem.msu.ru

ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования в области неорганической химии и химии твердого тела свидетельствуют о широких перспективах практического использования магнитных наноматериалов. Одним из наиболее ожидаемых направлений является использование наночастиц в биологии и медицине, в частности для гипертермического лечения злокачественных новообразований, адресной доставки лекарств и др. При этом специфика гипертермии и адресной доставки лекарств требует наличия жидкого носителя для введения наночастиц в кровяное русло, т.е. приготовления магнитных суспензий [1].

Оксиды и оксогидроксиды железа являются перспективной биосовместимой магнитной фазой, которая может существовать в виде наночастиц, имеющих различную морфологию. Тип морфологии зависит от модификации оксида и условий синтеза. Использование суспензий наночастиц оксидов железа в воде или физиологических жидкостях в большинстве случаев неэффективно из-за процессов коагуляции. Вследствие этого необходим подбор стабилизаторов, обеспечивающих устойчивость суспензии в течение длительного периода времени и позволяющих осуществлять сопряжение наночастиц с биологически активными молекулами, лекарственными препаратами и т.д.

В данной работе в качестве стабилизирующих агентов были выбраны природные макролиганды – гуминовые кислоты (ГК). В водных растворах гуминовые кислоты представляют собой полианионы, которые, благодаря наличию большого количества функциональных групп, могут связывать наночастицы как при помощи электростатических поверхностных взаимодействий, так и за счёт комплексообразования [2]. В литературе описано использование гуминовых кислот в качестве стабилизаторов суспензий магнитных наночастиц магнетита (Fe_3O_4) [3]. Однако в структуре магнетита содержится железо (II), которое в физиоло-

гической среде может быть окислено до железа (III), что в свою очередь может привести к нежелательным последствиям, таким как изменение химической активности, магнитных и других функциональных свойств оксида. В тоже время феррооксигит ($\delta\text{-FeOON}$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) не имеют такого недостатка и обладают сопоставимыми с магнетитом магнитными свойствами.

Таким образом, цель данной работы состояла в стабилизации суспензий магнитных наночастиц $\delta\text{-FeOON}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различной морфологии с применением гуминовых кислот и исследовании устойчивости и физико-химических свойств полученных суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование магнитных наночастиц

В данной работе были синтезированы магнитные наночастицы двух различных морфологий – сферонидные наночастицы $\delta\text{-FeOON}$ и наностержни $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при этом в качестве прекурсора для наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выступал лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOON}$). Синтез проводился по оптимизированной методике, согласно которой к свежеприготовленному 0.1 М раствору FeCl_2 , полученному растворением железа в соляной кислоте, добавляли водный раствор аммиака до установления pH 8 (для получения $\delta\text{-FeOON}$) или pH 7 (для получения $\gamma\text{-FeOON}$), что приводило к образованию взвеси «зелёной ржавчины». Окисление полученной взвеси избытком 30 % H_2O_2 приводило к формированию наночастиц $\delta\text{-FeOON}$, а окисление пропусканием тока воздуха – к образованию $\gamma\text{-FeOON}$. Для получения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOON}$) подвергали отжигу в печи при температуре 200°C в течение 5 часов.

Фазовый состав полученных наночастиц определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре с вращающимся анодом RigakuD/Max-2500. Изучение морфологии наночастиц проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе HitachiH-8100 (ускоряющее напряжение 200 кВ, увеличение до 200000 раз).

Приготовление и исследование магнитных суспензий

Для стабилизации суспензий магнитных наночастиц использовали растворы гуминовых кислот леонардита, выделенных из коммерческого препарата Powhumus (Humintech Ltd). При приготовлении растворов навеску ГК растворяли в нескольких миллилитрах 1 М NaOH, после чего раствор разбавляли дистиллированной водой до 200 мл и устанавливали

дивали рН в диапазоне 7.05–7.15 0.1 М раствором HCl. Затем раствор переносили в мерную колбу, доводили до метки и хранили при 4 °С.

При приготовлении суспензий магнитные фазы ферроксигита и маггемита вводили непосредственно в раствор гуминовых кислот, а затем в течение 30 минут производили диспергирование ультразвуком. В качестве контрольных образцов были также приготовлены суспензии магнитных наночастиц в дистиллированной воде. Полученные суспензии хранили при 4 °С и проводили исследования их свойств и стабильности.

Исследования стабильности суспензий производили спектрофотометрическим определением содержания железа в супернатанте. Пробоподготовку проводили по литературной методике, в которой в качестве фотометрируемого соединения выступали комплексы железа с тиоцианат-анионом [4]. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Varian Cary 50 Probe при длине волны $\lambda = 480$ нм.

Изменение размера коллоидных частиц в суспензиях вследствие коагуляции определяли методом динамического светорассеяния на установке Zeta-analyzer (Nano ZS, Malvern Instruments, Великобритания). Солевую стабильность суспензий охарактеризовали критической концентрацией фонового электролита (NaCl), для определения которой проводили измерения кинетики роста коллоидных частиц суспензий при различных концентрациях хлорида натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики магнитных наночастиц

В работе были синтезированы магнитные наночастицы с двумя различными морфологиями. По данным ПЭМ (рис. 1), полученные наночастицы ферроксигита (δ -FeOОН) имеют сфероидную форму со средним диаметром ~ 30 – 40 нм и собраны в более крупные агрегаты (~ 200 нм). Наночастицы маггемита (γ -Fe₂O₃) имеют стержнеобразную форму со средней длиной ~ 200 – 250 нм и толщиной ~ 10 – 15 нм.

Фазовый состав полученных наночастиц был подтверждён с использованием РФА. При проведении синтеза по оптимизированной методике формируется однофазный δ -FeOОН с параметрами решётки $a=2.956(2)$; $c=4.519(3)$ и однофазный γ -Fe₂O₃ с параметром решётки $a=8.3395(3)$.

Исследование суспензий магнитных наночастиц в растворах ГК

При хранении магнитные суспензии постепенно коагулируют, и крупные коллоидные частицы выпадают в осадок. В связи с этим стабильность полученных суспензий характеризовали по концентрации

магнитных наночастиц, остающихся стабилизированными в суспензии (определяли общую концентрацию железа (III) в супернатанте), и по изменению размера коллоидных частиц с течением времени.

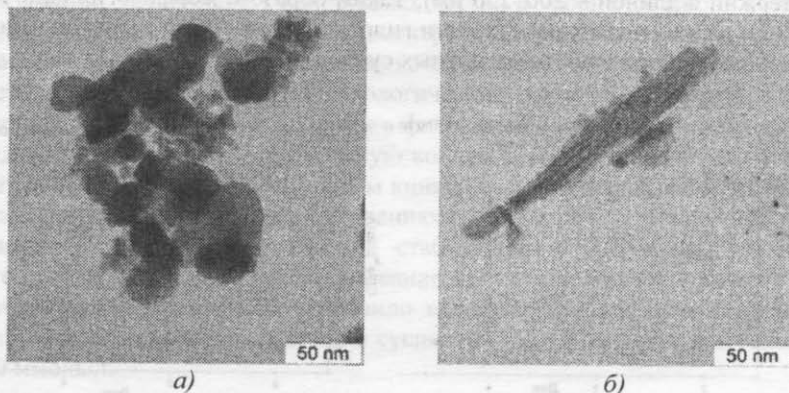


Рисунок 1. Данные ПЭМ для образцов δ -FeOОН – а) и γ -Fe₂O₃ – б).

В целях определения оптимальной концентрации раствора гуминовых кислот для стабилизации магнитных наночастиц был исследован ряд суспензий с различным содержанием ГК и магнитной фазы. Оптимальная концентрация ГК для стабилизации суспензий магнитных наночастиц составила 100 мг/л. В 1 г гуминовых кислот леонардита содержится 5.5 ммоль кислотных функциональных групп. Концентрация диспергированной магнитной фазы была выбрана из расчёта 1:1 по соотношению гидроксильных групп наночастиц к кислотным группам молекул ГК (в растворе 100 мг/л), что составило 30 мг/л в пересчёте на железо (III).

Более высокое содержание железа в супернатанте суспензий с ГК по сравнению с контрольными образцами (суспензиями наночастиц в воде) свидетельствует о том, что полученные суспензии были устойчивы в течение длительного времени (более 100 часов). Спектрофотометрические измерения показывают, что при диспергировании магнитной фазы δ -FeOОН в растворе с концентрацией ГК 100 мг/л содержание железа в надосадочной жидкости суспензии на 4-е сутки составило 60 % от концентрации, обнаруженной в растворе непосредственно после введения наночастиц. Это можно объяснить наличием большого количества гидроксильных групп на поверхности наночастиц феррооксигита. В то же время, наночастицы γ -Fe₂O₃ стержневой формы в растворе с той же концентрацией гуминовых кислот стабилизируются намного хуже (рис.

2). По-видимому, причиной этому является отсутствие гидроксильных групп на поверхности отожжённой оксидной фазы, а также большой размер наночастиц маггемита в сочетании с анизотропией формы (стержни с длиной $\sim 200\text{--}250$ нм). Таким образом, морфология наночастиц и наличие на их поверхности гидроксильных групп имеет большое влияние на стабильность магнитных суспензий.

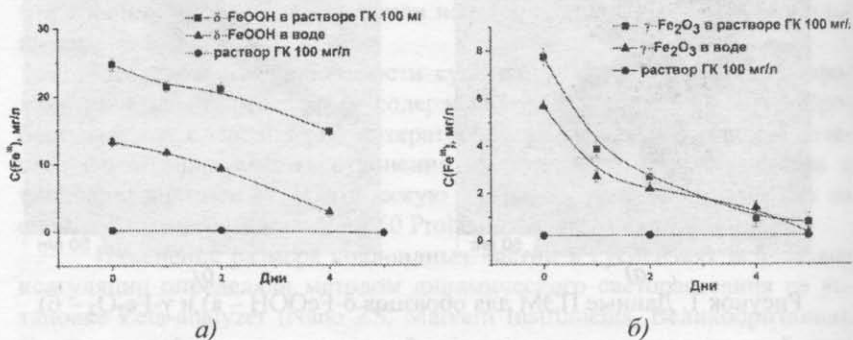


Рисунок 2. Изменение во времени концентрации железа в супернатанте суспензий $\delta\text{-FeO(OH)}$ – а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – б).

Размер частиц на четвёртый день измерений составил 250 ± 50 нм в растворе ГК с концентрацией 100 мг/л, тогда как в суспензиях $\delta\text{-FeO(OH)}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на основе этого раствора – 290 ± 95 нм и 245 ± 70 нм, соответственно. Несущественное различие размеров частиц в этих суспензиях позволило предложить, что магнитная фаза захватывается внутрь разветвлённой структуры молекул гуминовых кислот, которые выступают в роли «наноконтейнера», в результате чего значительно снижается агрегация магнитных наночастиц (рис. 3).

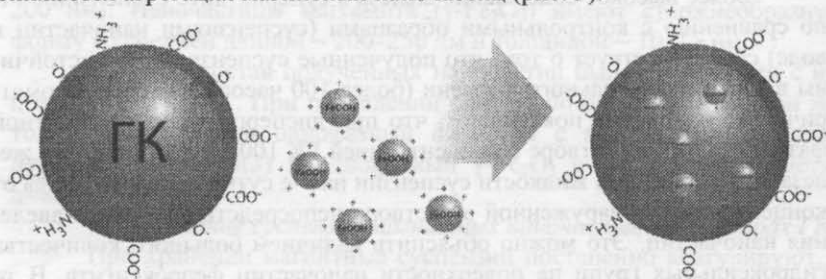


Рисунок 3. Предполагаемый механизм стабилизации магнитных наночастиц гуминовыми кислотами.

Магнитные суспензии для биомедицинского применения должны обладать стабильностью при физиологическом уровне солевого фона, тогда как ионная сила имеет весомое влияние на коагуляцию коллоидных частиц. Устойчивость коллоидных частиц к уровню солевого фона характеризуется критической концентрацией фонового электролита (NaCl) – концентрацией соли, при которой резко увеличивается скорость коагуляции частиц. Физиологический раствор содержит 150 ммоль/л NaCl, поэтому устойчивая в физиологической среде магнитная жидкость должна иметь критическую концентрацию фонового электролита выше 150 ммоль/л. По данным кинетики роста коллоидных частиц суспензий при различных концентрациях NaCl, суспензии феррооксигита в воде обладают низкой солевой стабильностью ($C(\text{NaCl})_{\text{крит.}} \approx 30$ ммоль/л). В то же время, использование гуминовых кислот в качестве стабилизирующих агентов позволило сдвинуть критическую концентрацию фонового электролита для суспензий $\delta\text{-FeOON}$ в область выше 150 ммоль/л.

ВЫВОДЫ

Исследования устойчивости магнитных суспензий показали, что гуминовые кислоты являются эффективными стабилизирующими агентами для магнитных наночастиц $\delta\text{-FeOON}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Оптимальная концентрация ГК для стабилизации оксидной фазы составляет 100 мг/л. При этом, по данным спектрофотометрии, на 4-й день измерений в суспензии сохраняется до 60 % от изначально введённой магнитной фазы. Сфероидные наночастицы феррооксигита ($\delta\text{-FeOON}$) с большим количеством поверхностных OH-групп стабилизируются значительно лучше, чем анизотропные (стержнеобразные) отожжённые наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), что свидетельствует о значительном влиянии морфологии наночастиц и количества поверхностных гидроксильных групп на стабильность магнитных суспензий. Данные динамического светорассеяния позволили предположить, что при стабилизации суспензий гуминовые кислоты играют роль «наноконтейнеров» для магнитных наночастиц. Исследования солевой стабильности суспензий показали, что суспензии магнитных наночастиц в воде обладают низкой солевой стабильностью (критическая концентрация фонового раствора NaCl ~ 30 ммоль/л), тогда как использование гуминовых кислот позволяет сохранить стабильность суспензий в физиологическом растворе ($C(\text{NaCl})_{\text{крит.}} > 150$ ммоль/л). Это открывает возможности разработки новых биологически активных магнитных препаратов на основе соединений железа (III) и гуминовых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004), 2161–2175.
2. R.S. Swift // In: Humic Substances II. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Swift R.S. (Eds.) John Wiley&Sons Ltd., 1989. P. 468–495.
3. E. Illes, E. Tombacz, The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295 (2006), 1, 115–123.
4. Pa Ho Hsu, Determination of Iron with Thiocyanate, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 31 (1967), 353–355.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОДУКЦИОННЫМ ПРОЦЕССОМ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В МАЛАЙЗИИ

А.И. Попов^{1,3}, С.П. Мельников², М. А. Ефремова²,
В.И. Кузнецов⁴, О.В. Фитч⁵

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

²Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Россия,

³ГНУ Агрофизический институт Россельхозакадемии, Россия

⁴НВП «БашИнком», Башкирия, Уфа

⁵AgriSciences UK–Malaysia Ltd, London, UK and Kuala Lumpur, Malaysia

ВВЕДЕНИЕ

Важными задачами, поставленными перед растениеводством в начале двадцать первого столетия, являются: управление физиолого-биохимическими процессами в системе почва-растение и достижение оптимальной продуктивности сельскохозяйственных культур. Это направление особо актуально в рамках общей тенденции производства достаточного количества продуктов питания, кормов и технических культур, безопасных в экологическом отношении (Ермаков, Попов, 2005).

В настоящее время, во многих развивающихся странах, в том числе и Малайзии, низкое почвенное плодородие, обусловленное в большей мере низким содержанием гумуса, управление продукционным процессом сельскохозяйственных культур в основном с помощью минеральных удобрений, не позволяют получать необходимое количество продуктов питания. При этом зачастую в продуктах питания отмечается недостаток микроэлементов (Сакмак, 2002).