

Ім'я користувача:
приховано налаштуваннями конфіденційності

ID перевірки:
1016257034

Дата перевірки:
16.05.2024 19:07:21 EEST

Тип перевірки:
Doc vs Internet

Дата звіту:
16.05.2024 19:08:06 EEST

ID користувача:
100013794

Назва документа: Попадинець магістерська остаточний 5 AI 16-05

Кількість сторінок: 61 Кількість слів: 11129 Кількість символів: 83012 Розмір файлу: 2.21 MB ID файлу: 1016044270

14.6% Схожість

Найбільша схожість: 1.9% з Інтернет-джерелом (<https://www.uzhnu.edu.ua/en/infocentre/get/8877>)

14.6% Джерела з Інтернету

1000

Сторінка 63

Пошук збігів з Бібліотекою не проводився

0% Цитат

Вилучення цитат вимкнене

Вилучення списку бібліографічних посилань вимкнене

0% Вилучень

Немає вилучених джерел

Модифікації

Виявлено модифікації тексту. Детальна інформація доступна в онлайн-звіті.

Замінені символи

26

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ
ТА ЕКОЛОГІЇ
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота магістра

ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Виконала: студентка ІІ курсу
спеціальності 014.06 Середня
освіта (Хімія)

Оліщук Яна Василівна

Науковий керівник: к.х.н., доц. Фершал М.В.

Рецензент: д.х.н., доц. Онисько М.Ю.

Ужгород 2024

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	4
Вступ	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	9
1.1. Загальні поняття про наночастинки	9
1.1.1. Поняття наночастинки	9
1.1.2. Методи синтезу наночастинок	13
1.1.3. Синтез та властивості магнітних наночастинок на основі оксидів заліза	18
1.2. Використання НЧ у аналізі	22
1.2.1. Використання наночастинок для розділення та концентрування	22
1.2.2. Використання наночастинок для підсилення сигналу	28
1.3. Адсорбція з використанням наноматеріалів	32
1.3.1. Магнітні наночастинки Fe_3O_4	33
1.4. Способи модифікації наночастинок	35
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	40
2.1. Правила техніки безпеки в хімічних лабораторіях	40
2.2. Обладнання та реактиви	41
2.3. Процедури синтезу речовин використаних у дослідженнях	42
2.3.1. Синтез магнетиту Fe_3O_4	42

2.3.2. Синтез барвника 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ)	43
2.4. Стандартизація емульсії магнетиту	44
2.5. Дослідження кінетики сорбції 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату на магнетит	44
2.6. Дослідження адсорбційної здатності магнетиту по відношенню до 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату	45
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	46
ВИСНОВКИ	55
SUMMARY	56
Список використаних джерел	57

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НЧ- наночастинка

МНЧ - магнітні наночастинки

НМ - наноматеріали

МВХ- мікрохвильове випромінювання

ХОПФ - хімічне осадження з парової фази

МТФЕ - магнітна твердофазна екстракція

ТФЕ - твердофазна екстракція

НТА – нітрлотриоцтова кислота

TEOS – тетраетилортосилікат

ПАН – піридилазонафтол

8-ГХФБ – 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонат

3-АФБК – 3-амінофенілборонова кислота

УЗ- ультразвук

ВСТУП

Наночастинки (НЧ), завдяки незвичайним властивостям привернули увагу науковців різних галузей, а нанотехнологія розвинулась у окремий науковий напрямок. Збільшена площа поверхні, у порівнянні із сорбентами звичного макро-розміру, унікальні явища на межі розділу фаз є причиною різкої відмінності хімічних та фізичних властивостей наночастинок від властивостей їх складових у молекулярному та макроскопічному масштабі. Це призвело до інтенсивного розвитку нанотехнологій та впровадження їх у різні галузі науки і техніки. На даний момент, актуальними є наукові напрямки досліджень наночастинок у їх використанні для адресної доставки ліків, розділенні та очищенні біомолекул та цілих клітин, в якості флюоресцентних біологічних міток, підсилення сигналу у сенсорах та інших аналітичних методах.

Використання НЧ призводить і до негативних наслідків, пов'язаних з їх токсичністю для людей та інших біологічних видів, адже їх розмір є основною причиною потрапляння у навколишнє середовище. Ризик токсичного ураження наночастинками спричинений відсутністю надійних аналітичних методик їх визначення, та технологій їх утилізації. Синтез наночастинок часто пов'язаний з використанням токсичних речовин, що служило поштовхом до появи робіт присвячених використанню природних реагентів, наприклад екстрактів рослин, для їх синтезу. Використання НЧ у аналітичній хімії заслуговує окремої уваги. Так, НЧ знаходять використання у процесах розділення та концентрування аналітів різної природи, підсилення аналітичного сигналу у фізичних та інструментальних методах аналізу, покращення селективності методик та у виробництві сенсорів. Можливості використання НЧ у аналітичній хімії визначаються наявними на їх поверхні функціональними групами отриманими шляхом модифікації на стадії їх синтезу, або після нього. Тому пошук та дослідження відомих та нових методів синтезу як і реагентів для надання поверхні НЧ відповідних

властивостей є *актуальним завданням* нанотехнологій та аналітичної хімії зокрема.

Особливої уваги заслуговують НЧ які проявляють магнітні властивості. Можливість магнітного відокремлення НЧ із реакційних середовищ технологічних процесів робить їх зручними з точки зору утилізації та рециклізації, а також для концентрування та розділення у аналізі складних об'єктів якщо на їх поверхні пришиті відповідні селективні функціональні групи. Найбільш поширеними та вивченими МНЧ є магнетит, що відноситься до НЧ оксидів заліза. Даний тип наночастинок характеризується біосумісністю, простотою синтезу і модифікації поверхні, можливістю отримання частинок певного розміру та наявністю великої кількості наукових даних. Відомо, що перед початком наукових досліджень важливим є знання «стану речей» у вибраній області, тому *метою даної дипломної роботи* є огляд сучасної літератури, що стосується проблем синтезу та використання МНЧ на основі оксидів заліза у аналітичній хімії, та дослідження можливості модифікації магнетиту новим біфункціональним аналітичним реагентом 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонатом.

Для досягнення поставленої мети слід було вирішити наступні *завдання*:

- ознайомитись із поняттям НЧ та їх класифікацією;
- виокремити основні методи синтезу різних класів НЧ і магнетиту зокрема;
- систематизувати дані про методи функціоналізації поверхні наночастинок магнетиту;
- вивчити сфери використання наночастинок магнетиту у аналітичній хімії для розділення та концентрування аналітів;
- освоїти методику синтезу магнетиту;
- провести синтез 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату;
- провести попередні дослідження можливості модифікації поверхні магнетиту згаданим реагентом з точки зору вивчення сорбційних процесів.

Об'єкт дослідження. Способи модифікації поверхні наночастинок магнетиту.

Предмет дослідження. Модифікація наночастинок магнетиту з використанням біфункціонального аналітичного реагента 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату.

Методи дослідження: літературний пошук та аналіз літературних даних, неорганічний синтез, органічний синтез, ІЧ-спектроскопія, спектрофотометрія, рентгенівський фазовий аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше для модифікації поверхні магнетиту використано біфункціональний аналітичний реагент 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонат. Показано, що модифікація проходить за рахунок утворення зв'язків по 8-гідроксихіноліновому фрагменту молекули.

Практичне значення отриманих результатів. Отриманий у результаті виконання дипломної роботи композитний матеріал у подальшому може бути перспективним для розділення, концентрування та визначення аналітів, що містять у своєму складі 1,2-, 1,3 – діольні фрагменти та інших сполук здатних до утворення естерів та етерів із фенілбороновим замісником молекули модифікатора (фармпрепарати, пестициди, ПАР та інш.) та адресної доставки ліків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження проведено згідно з науково-дослідною тематикою кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Особистий внесок здобувачки полягає у літературному пошуку та узагальненні інформації, проведенні експериментальних досліджень пов'язаних із синтезом магнетиту та біфункціонального реагенту, вивченні процесів його сорбції на магнетит. Інтерпретацію та обговорення результатів проводила спільно з науковим керівником.

Апробація результатів. Результати даної дипломної роботи було представлено на щорічній науковій студентській конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Структура дипломної роботи.

Дипломна робота викладена на 62 сторінках, складається вступу, трьох розділів, висновків, та списку використаних джерел. Робота містить 20 рисунків, 2 таблиці, 41 літературне посилання.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальні поняття про наночастинки

1.1.1. Поняття наночастинки.

Наночастинки (НЧ) – це крихітні частинки речовини розміром від 1 до 100 нанометрів, які мають унікальні властивості завдяки своїм мініатюрним розмірам і спеціальним методам виготовлення. Вони можуть бути різної форми: круглі, циліндричні, трубчасті, конічні, порожнисті, спіралеподібні, плоскі тощо [1].

Наночастинки можуть бути створені з вуглецю, металів, оксидів металів або органічних речовин, а також їх комбінацій, відомих як композити. Завдяки своєму малому розміру, вони мають унікальні властивості, такі як висока реакційна здатність, міцність, збільшена площа поверхні, і стабільність, що відрізняє їх від звичайних матеріалів більших розмірів [1].

Наночастинки можна поділити на органічні, неорганічні та вуглецеві, або класифікувати за їх формою [1]. Серед відомих органічних наночастинок можна виділити дендримери, міцели, ліпосоми та феритини. Ці наночастинки є біологічно сумісними та нетоксичними. Деякі з них, наприклад, міцели та ліпосоми, мають порожнисте ядро і схожі за структурою до клітин, що робить їх чутливими до теплового та електромагнітного випромінювання [1,2]. Завдяки цим властивостям, вони ідеально підходять для доставки ліків до конкретних місць у тілі. Їх здатність переносити ліки, стабільність, сорбція лікарських препаратів та інші властивості визначають їх широке використання в наномедицині [1].

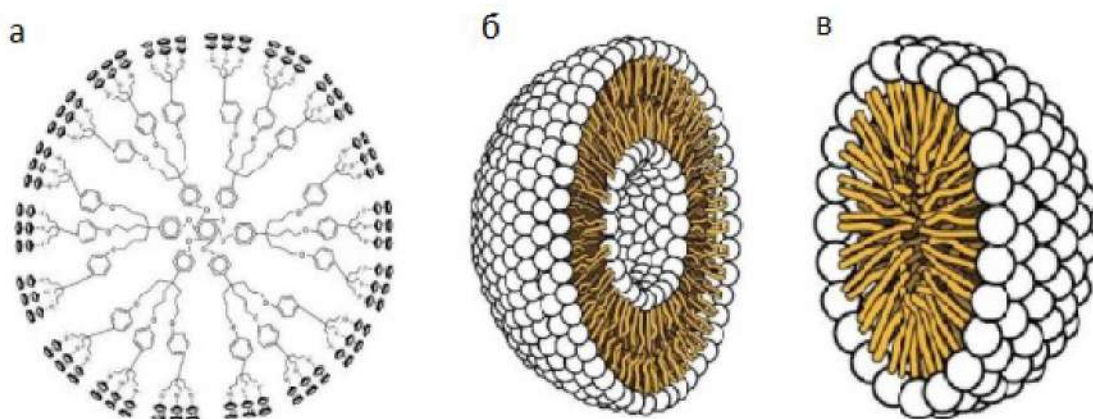


Рис. 1. 1. Схематичне представлення органічних НЧ: а – дендримери, б – ліпосоми, в – міцели. (адаптовано із [1])

Неорганічні наночастинки (НЧ) – це частинки, що не містять вуглецю [1].

Вони поділяються на декілька основних типів:

а) «Металеві наночастинки». Це НЧ, виготовлені з металів і мають розмір у сотні нанометрів. Вони можуть бути створені різними методами, як деструктивними, так і конструктивними. Майже всі метали можуть бути синтезовані у вигляді наночастинок, але найчастіше використовують алюміній, кадмій, кобальт, мідь, золото, залізо, свинець, срібло та цинк [1].

б) «Оксидні наночастинки». Ці НЧ виготовляються з оксидів металів з метою зміни властивостей відповідних металевих наночастинок. Наприклад, НЧ заліза (Fe) миттєво окислюються до оксиду заліза (Fe_2O_3) при контакті з киснем при кімнатній температурі. Оксидні НЧ мають високу реакційну здатність та ефективність, що робить їх дуже корисними [1, 3]. Прикладами оксидних НЧ є оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид церію (CeO_2), оксид заліза (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), діоксид кремнію (SiO_2), оксид титану (TiO_2), та оксид цинку (ZnO) [1].

«Вуглецеві наночастинки» повністю складаються з вуглецю. Вони поділяються на фулерени, графен, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна та технічний вуглець, а іноді також включають активоване вугілля у нанорозмірах. Приклади та структури цих частинок можна побачити на рисунку 1.2 [1].

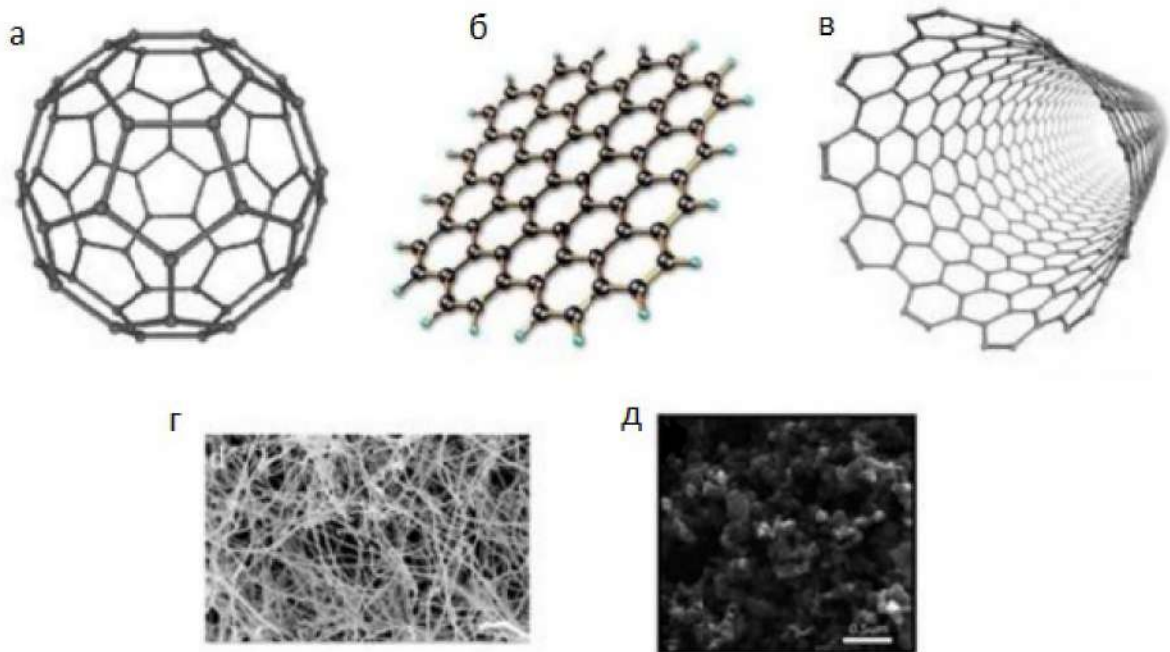


Рис. 1.2. Структура НЧ на основі вуглецю: а – фулерени, б – графен, в – вуглецеві нанотрубки, та електронні фотографії структур г – вуглецевих нановолокон, д – сажі (адаптовано із [1]).

Фулерени, Графен і Вуглецеві Нанотрубки: Вступ до Вуглецевих Наноматеріалів

Фулерени (C₆₀) — це унікальні молекули вуглецю, які мають сферичну форму. Вони складаються з атомів вуглецю в sp²-гібридизації. Розмір таких молекул може змінюватися: одношарові фулерени мають діаметр до 8,2 нм, а багатошарові можуть досягати від 4 до 36 нм в діаметрі. Кількість атомів вуглецю в фулеренах варіюється від 28 до 1500 [1].

Графен є алотропною формою вуглецю. Це гексагональна кристалічна решітка з атомів вуглецю, що утворює двовимірну площину. Зазвичай товщина графенового листа складає близько 1 нм [1].

Вуглецеві нанотрубки — це графенові нанофольги, які згорнуті в порожнисті циліндри. Діаметр одношарових нанотрубок становить від 0,7 нм, тоді як багатшарові можуть досягати до 100 нм. Довжина таких нанотрубок може варіюватися від кількох мікрометрів до кількох міліметрів. Кінці нанотрубок можуть бути або відкритими, або закритими [1].

Графенові нанофольги також використовуються для виготовлення вуглецевих нановолокон. Ці волокна, як і вуглецеві нанотрубки, змотуються, але у формі конуса або чашки замість циліндричних трубок [1].

Сажа — це аморфний матеріал, що складається з вуглецю. Зазвичай вона має сферичну форму з діаметром від 20 до 70 нм. Частинки сажі настільки сильно взаємодіють між собою, що утворюють агрегати і агломерати розміром близько 500 нм [1].

Класифікація Наночастинок за Розміром

1. Нанокластери — це комбінації кількох однорідних елементів, які утворюють окремі одиниці з певними властивостями. Їхні розміри становлять від 1 до 10 нм.

2. Наноструктури — це сукупність двох або більше нанокристалів, з'єднаних силами Ван-дер-Ваальса. Їхні розміри варіюються від 10 до 100 нм.

3. Мікроструктури — це частинки, розмір яких можна побачити за допомогою мікроскопа. Їхній розмір коливається від 101 нм до 1000 нм.

4. Макроструктури — частинки розміром понад 1000 нм, які можна розглянути неозброєним оком.

1.1.2. Методи синтезу наночастинок

Наночастинки (НЧ) можна синтезувати різними методами, які зазвичай поділяються на «низхідний підхід» або «висхідний підхід» [1]. Інша класифікація розділяє методи синтезу на основі природи процесів на фізичні, хімічні та біологічні [4].

Низхідний підхід, або підхід «зверху вниз», включає більшість фізичних методів, які полягають у подрібненні об'ємного матеріалу на дрібніші шматки за допомогою механічної дії.

Висхідний підхід, або підхід «знизу вгору», включає хімічні методи (з використанням органічних розчинників і реактивів) та біологічні методи (з використанням різних рослин або мікроорганізмів) [4,5].

Спрощене представлення процесу та класифікація традиційних методів синтезу наведено на рисунку 1.3 [4]. →→→→→

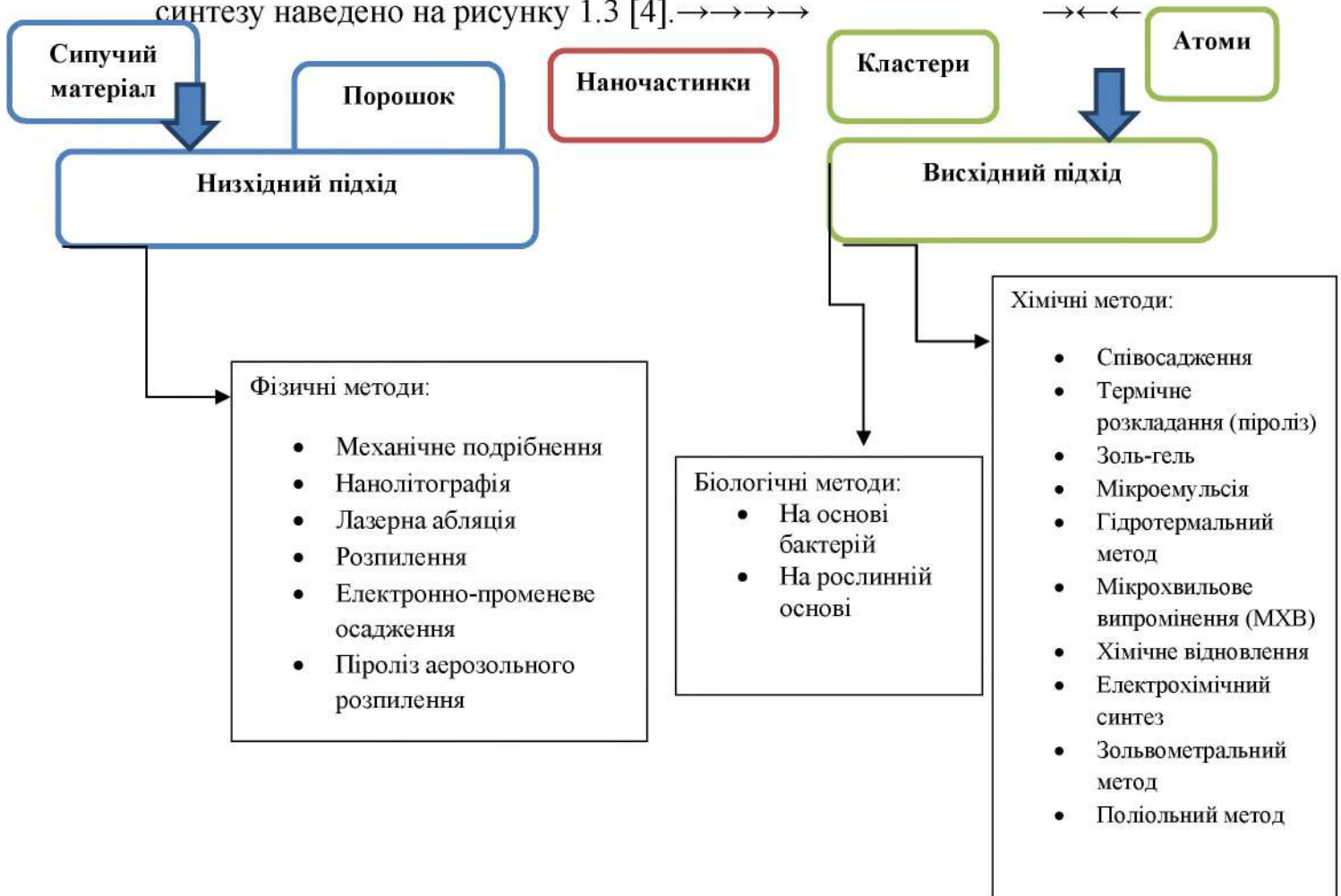


Рис. 1.3. Спрощене представлення процесу та класифікація традиційних методів синтезу НЧ (адаптовано із [4]).

Метод висхідного підходу, або конструктивний метод, включає побудову матеріалу від атомів до кластерів і далі до наночастинок. Найпоширеніші методи висхідного підходу включають золь-гель технологію, хімічне осадження з парової фази (ХОПФ), піроліз і біосинтез [1].

Золь-гель технологія. Цей метод передбачає перетворення прекурсору на золь, а потім на гель через гідроліз і конденсацію. Отриману систему, що містить рідку і тверду фази в нанорозмірі, обробляють для відділення наночастинок за допомогою методів седиментації, фільтрації та центрифугування [1].

Хімічне осадження з парової фази (ХОПФ). Цей метод включає осадження тонкої плівки з газоподібних реагентів на субстрат у реакційній камері при високих температурах, що веде до утворення високочистих і однорідних наночастинок [1,6].

Піроліз. Піроліз включає спалювання прекурсору у полум'ї, що забезпечує простий, ефективний та економічний спосіб отримання наночастинок [1,7].

Біосинтез. Біосинтез використовує бактерії, рослинні екстракти та гриби разом із прекурсорами для отримання екологічно чистих і біологічно деградабельних наночастинок, які мають унікальні властивості, корисні в біомедичних застосуваннях [1,8].

Низхідний або Деструктивний Підхід

Метод низхідного підходу, або деструктивний метод, полягає у подрібненні об'ємного матеріалу до наночастинок. Найпоширеніші методи цього підходу включають механічне подрібнення, нанолітографію, лазерну абляцію, розпилення та термічне розкладання [1].

Механічне подрібнення. Це метод, що використовує механічну дію для подрібнення матеріалу в інертній атмосфері, що впливає на форму та розмір наночастинок [1,9].

Нанолітографія. Цей метод включає створення структур нанорозмірного масштабу шляхом друку необхідної форми на світлочутливому матеріалі.

Нанолітографія забезпечує точний контроль над формою і розміром наночастинок, але потребує складного обладнання та є високовартісною [1,10].

Лазерна абляція. Цей метод використовує лазер для опромінення металу в рідкому розчині, що призводить до конденсації плазмового шлейфу і утворення наночастинок. Лазерна абляція є екологічно чистим процесом, що не потребує стабілізуючих хімікатів [1,11].

Розпилення. Осадження наночастинок шляхом зіткнення з іонами і подальшим відпалом визначає форму та розміри наночастинок [1].

Термічне розкладання. Термічне розкладання, або термоліз, є хімічним розкладом під дією тепла, що призводить до утворення наночастинок з вторинних продуктів хімічної реакції [1,12]. У таблиці 1.1. наведено деякі НЧ, які синтезовані цими методами.

Таблиця 1. Категорії наночастинок, які синтезовані різними методами (адаптовано із [1]).

Підхід до синтезу	Метод синтезу	Тип НЧ
Висхідний	Золь - гель	На основі вуглецю, металу та оксиду металу
	Спінінг	органічні полімери
	Хімічне осадження з парової фази (ХОПФ)	На основі металу та вуглецю
	Піроліз	На основі вуглецю та оксиду металу
	Біосинтез	На основі металів та органічних полімерів
Низхідний	Механічне подрібнення	На основі оксиду металу та полімерів
	Нанолітографія	На основі металу
	Лазерна абляція	На основі вуглецю та оксиду металу
	Розпилення	На основі металу
	Термічне розкладання	На основі вуглецю та оксиду металу

1. 1. 3. Синтез та властивості магнітних наночастинок на основі оксидів заліза.

Магнетит (Fe_3O_4) є найбільш поширеною формою оксидів заліза, що зустрічаються в природі. Він викликає особливий інтерес через свої унікальні властивості в нанорозмірі [4,13]. Найбільш використовувані магнітні наночастинок (МНЧ) включають Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , і CoFe_2O_4 , які легко синтезуються у монодисперсному вигляді з високими магнітними моментами і можливістю хімічної функціоналізації [14].

МНЧ магнетиту мають різні морфології, такі як сфери, куби, стрижні, диски, трубки, пластини, шестикутники, октаедри та інші складні форми [15]. Форма, розмір і розподіл за розмірами є ключовими детермінантами їх хімічних і фізичних властивостей, які визначають функціональність цих наночастинок [4]. У стані суперпарамагнетизму, МНЧ демонструють високу магнітну сприйнятливості без залишкової намагніченості в відсутності зовнішнього магнітного поля, що робить їх біосумісними, біорозкладаними, нетоксичними для людини, стабільними, і зручними у синтезі та модифікації поверхні [16].

Проте, МНЧ оксидів заліза нестабільні на повітрі через тенденцію до окиснення до маггеміту і можуть легко агломерувати [4]. Тому контроль умов синтезу та функціоналізації поверхні є критичним для забезпечення їх стабільності та функціональності [4,17].

Методи Синтезу Магнітних Наночастинок

Існує кілька методів синтезу МНЧ, кожен з яких має свої переваги та недоліки.

Співосадження. Один з найпростіших і найпоширеніших хімічних методів синтезу нанорозмірного Fe_3O_4 є співосадження. Цей метод базується на одночасному осажденні солей тривалентного та двовалентного заліза в водному розчині лугу, що описується наступним хімічним рівнянням:

Цей метод забезпечує низькотемпературний синтез водорозчинних магнітних НЧ, але має недоліки у вигляді широкого розподілу розмірів частинок і потреби у сильно лужному середовищі [4,18].



Термічне розкладання (піроліз). Цей метод заснований на високотемпературному розкладанні металорганічного прекурсору заліза в органічному розчиннику з високою температурою кипіння у присутності поверхнево-активної речовини. Термічне розкладання дозволяє отримувати кристалічні, рівномірні за розміром МНЧ з високою початковою магнітною сприйнятливістю. Проте, цей метод вимагає великих витрат енергії, матеріалів та часу і використовує дорогі та небезпечні речовини [4,19,20].

Золь-гель процес. Цей метод включає утворення стабільного колоїдного розчину, який перетворюється в тривимірну полімерну сітку (гель). Після висушування або термообробки гелю отримують наноматеріал. Золь-гель метод дозволяє контролювати кінетику реакції та властивості оксидів, що забезпечує економічну альтернативу іншим хімічним процесам [4,19].

Мікроемульсійний метод. Цей метод використовує ізотропний та термодинамічно стабільний розчин, що містить полярну фазу, неполярну фазу та поверхнево-активну речовину, в якому обмін реагентами відбувається при зіткненні крапель усередині мікроемульсії. Цей метод забезпечує кращий контроль монодисперсності порівняно зі співосадженням, але діапазон діаметрів наночастинок обмежений розміром внутрішньої частини міцели [14]. На рис. 1.4. представлено схематичне зображення використовуваних хімічних методів синтезу МНЧ [4].

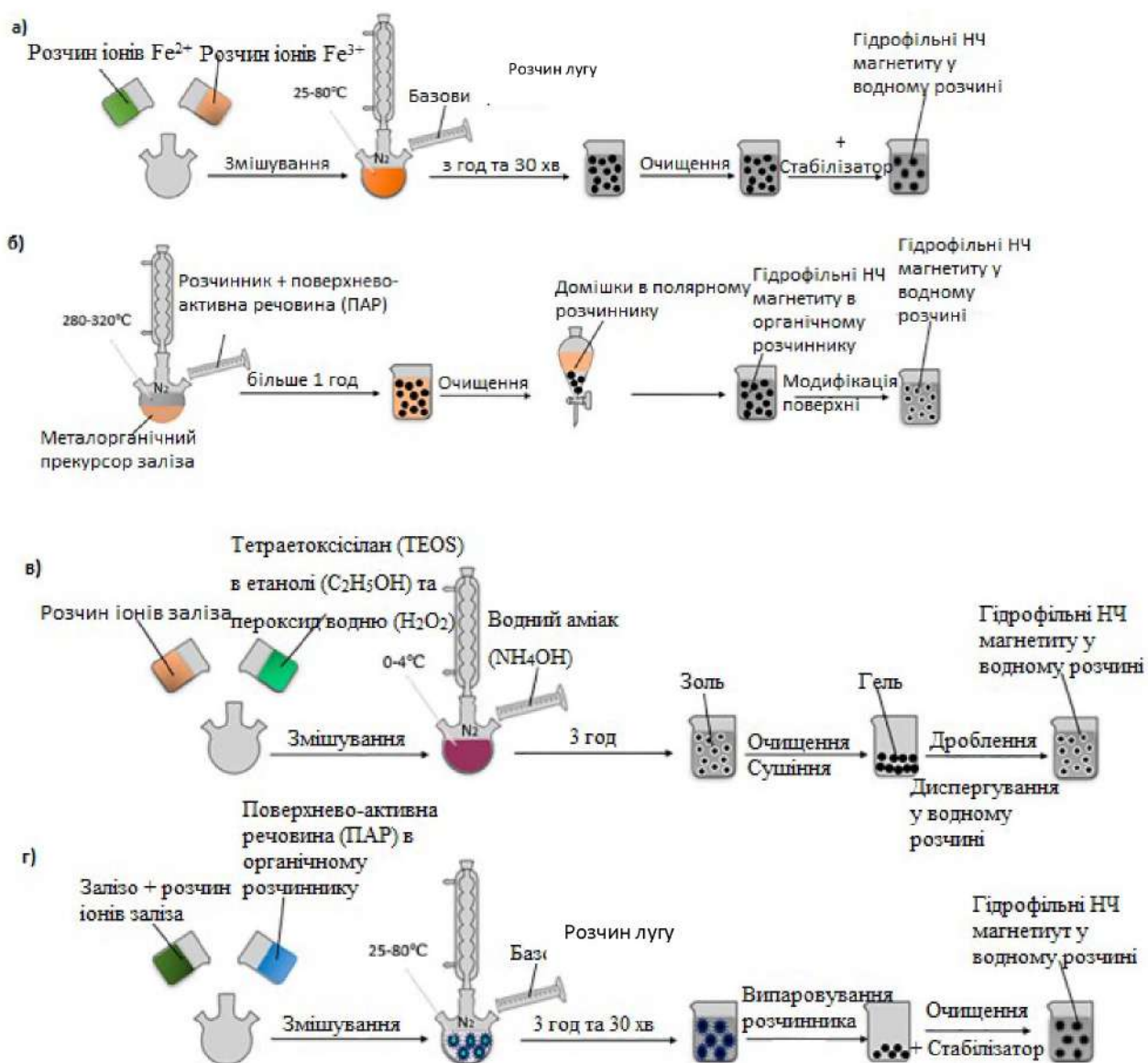


Рис. 1.4. Схематичне зображення широко використовуваних хімічних методів синтезу МНЧ: а) співсадження; б) термічне розкладання; в) золь-гель; г) мікроемульсія (адаптовано із [4]).

1.2. Використання наночастинок у аналізі

1.2.1 Використання наночастинок для розділення та концентрування

Серед різноманіття наночастинок, магнітні наночастинки (МНЧ) заслуговують особливої уваги завдяки їхнім вираженим магнітним властивостям. Використання магнітного поля для відділення НЧ з реакційних середовищ та технологічних процесів робить їх зручними для утилізації, рециклізації, концентрування та розділення складних об'єктів. Найбільш поширеними МНЧ є магнетит (Fe_3O_4), який відноситься до наночастинок оксиду заліза. У аналітичній хімії магнітні НЧ застосовуються для розділення, концентрування, підсилення сигналу та для сенсорів, а також використовуються в імуноаналізі [14,21].

Перспективним напрямком застосування МНЧ є магнітна твердофазна екстракція (МТФЕ). Цей метод з'явився у 1999 році в публікації, що стосувалась очищення вод від органічних барвників [22]. МТФЕ складається з декількох основних стадій:

1. Адсорбція: Магнітний сорбент додається і рівномірно диспергується в розчині проби за допомогою струшування, перемішування, обробки ультразвуком або вортексом протягом часу, достатнього для завершення сорбції.

2. Ізоляція сорбенту: Після адсорбції сорбент, що містить аналіт, ізолюється від розчину магнітним способом.

3. Десорбція: Вимивання аналіту з сорбенту підходящим елюентом (наприклад, буфером з іншим рН).

4. Ізоляція сорбенту: Використання магніту для відділення чистого сорбенту та його повторного використання.

На останньому етапі розчин для десорбції можна зібрати для аналізу або випарувати та відновити відповідно до вимог аналізу. У неорганічному аналізі розчинниками для десорбції зазвичай є кислоти, і стадія випарювання та відновлення не проводиться. Магнітний сорбент може бути використаний

для різних циклів залежно від його природи. На рис. 1.5 показано різні етапи МТФЕ [22].

Магнітна твердофазна екстракція має декілька переваг:

- Швидкість і ефективність: Завдяки використанню магнітного поля процес адсорбції та ізоляції сорбенту відбувається швидше.
- Екологічність: Процес не потребує великих обсягів розчинників, що знижує хімічне навантаження на довкілля.
- Економічність: МНЧ можуть бути використані повторно, що знижує витрати на матеріали.
- Висока чутливість і селективність: МНЧ можуть бути функціоналізовані для специфічного зв'язування з аналітами, підвищуючи чутливість і селективність аналізу.

Магнітні наночастинки, завдяки своїм унікальним властивостям та широкому спектру застосувань, стають важливими інструментами в аналітичній хімії, сприяючи розвитку нових методів аналізу та підвищенню ефективності існуючих технологій.

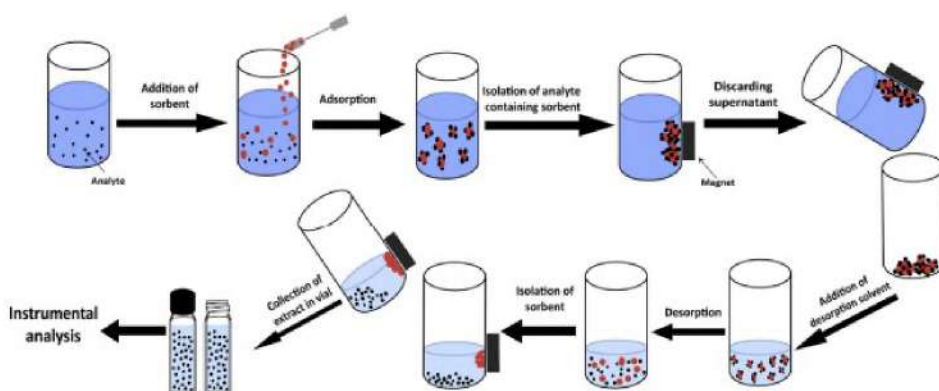


Рис. 1.5. Схема магнітної твердофазної екстракції (адаптовано із [22]).

На першому етапі магнітний сорбент додається до розчину проби і перемішується протягом певного часу, необхідного для адсорбції аналітів. Після цього сорбент відокремлюється від розчину шляхом накладення зовнішнього магнітного поля. Зняття поля призводить до миттєвої втрати магнітних властивостей сорбентом, який перетворюється на суспензію. Потім додається розчин для промивання, після чого відбувається десорбція

аналітів. Сорбент знову ізолюється за допомогою магнітного поля, а екстракт збирається у флакони для подальшого інструментального аналізу.

Переваги МТФЕ Порівняно з ТФЕ

Метод МТФЕ має низку переваг перед традиційною твердофазною екстракцією (ТФЕ):

- Простота і експресність: Процес є менш складним і швидшим.
- Зменшення втрат: Менші втрати на стадії пробопідготовки.
- Збільшення площі контакту фаз: Рівномірний розподіл магнітного сорбенту в розчині забезпечує швидкий масоперенос.
- Висока ефективність: Метод дозволяє виділяти аналіти з складних об'єктів без попереднього відокремлення компонентів матриці.

Метод МТФЕ знайшов широке застосування для виділення та концентрування органічних сполук та іонів металів, зокрема, з таких складних об'єктів як ґрунт, молоко, мед та яйця [22].

Основні стратегії екстракції металів з допомогою магнітних наночастинок включають [22]:

1. МНЧ вкриті хелатними реагентами: Використання магнітних наночастинок, функціоналізованих хелатуючими реагентами.
2. Екстракція попередньо отриманих хелатів металів: Використання МНЧ для екстракції вже утворених хелатів металів.
3. МНЧ у складі композиту: Використання МНЧ у складі композиту із кремнієм чи вуглецем для екстракції іонів.
4. Екстракція без участі ліганду: Екстракція іонів за допомогою МНЧ без застосування хелатних реагентів.

Визначення кращого підходу до екстракції не є простим завданням, оскільки це залежить від багатьох факторів. Однак, дослідження показали, що додавання хелатного реагенту в екстракційне середовище краще з точки зору адсорбційної здатності, ніж використання магнітного сорбенту, функціоналізованого хелатним реагентом [22]. Незважаючи на це, підхід з використанням функціоналізованого сорбенту має перевагу в можливості

повторного використання сорбенту без необхідності повторної підготовки хелатного реагенту.

Магнітна твердофазна екстракція є ефективним та зручним методом для виділення та концентрування різних аналітів. Її переваги включають простоту, експресність, зменшення втрат на стадії пробопідготовки та можливість обробки складних матриць без попереднього відокремлення компонентів. Обираючи оптимальний підхід до екстракції, необхідно враховувати специфіку аналізу та властивості використовуваних реагентів і сорбентів.

Ефективність екстракції сорбенту значно впливає на значення рН середовища, поверхневий заряд сорбенту та хімічні властивості реагентів. У лужних умовах метали перебувають у формі гідроксидів, а на поверхні сорбенту функціональні групи переважно знаходяться у депротонованій формі. Навпаки, у кислих умовах метали розчиняються у формі гідратованих іонів, тоді як поверхневі групи сорбенту перебувають у протонованій формі [22].

Магнітні сорбенти знайшли широке застосування в аналізі різних сполук металів, таких як хром та миш'як. Для цього використовуються різні стратегії, включаючи використання сорбенту з протилежним зарядом, покриття сорбенту хелатуючим реагентом та неселективне зв'язування з магнітним сорбентом [22].

Магнітні сорбенти виявилися корисними інструментами для концентрування та виділення різних аналітів з складних матриць. Їх використання особливо важливе у випадках екологічних та біологічних зразків, де аналіти присутні у низьких концентраціях [22].

Магнітні наночастинки з великим відношенням поверхні до об'єму та фізичними властивостями, що покращують сигнал, знаходять широке застосування в аналітичних методах. Їх використання в системах імуноаналізу дозволяє ефективно виділяти та аналізувати цільові аналіти що проілюстровано на рис 1.6. [14].

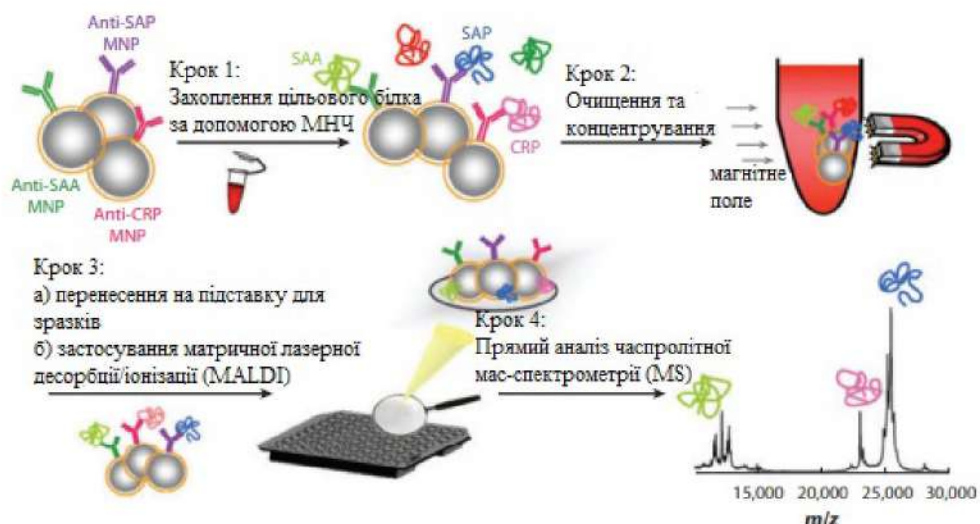


Рис. 1.6. Роль магнітної НЧ в мультиплексному імуноаналізі. Помічені антитілами магнітні наночастинки захоплюють ціль цільовий антиген; магнітно відокремлюють та сконцентровують аналіт; виступають в якості платформи (підкладки, підложки) для аналізу за допомогою матричної лазерної десорбційно/іонізаційної (MALDI) час пролітної мас-спектрометрії (адаптовано із [14]).

У роботі [14] здійснено застосування мас-спектрометрії для ідентифікації вірусів, що були захоплені покритими оксидом алюмінію наночастинками Fe_3O_4 . Для розробки методу зв'язування білка з магнітними наночастинками використовували похідне нітрилотриоцтової кислоти (NTA), яке було застосовано на поверхні наночастинок оксиду заліза діаметром 50 нм. Нітрилотриоцтова кислота (NTA) хелатувала іони перехідних металів $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ і $\text{Gd}(\text{III})$, і кожна магнітна наночастинка-NTA-іон-іонний комплекс була спрямована на захоплення певного білка. Після захоплення цільової білкової структури МЧ відокремлювали та аналізували за допомогою мас-спектрометрії. У подальших роботах використовували НЧ Fe_3O_4 , функціоналізовані NTA та комплексом $3\text{Ni}(\text{II})$ для використання як селективного адсорбенту гістидину. Ці магнітні структури наночастинок використовувалися для вилучення, очищення та концентрування білків, мічених гістидином.

Магнітні НЧ також використовуються для концентрування зразків у мікрорідинних чіпах. У роботі [23] описано магнітний сепаратор, який використовували для концентрування вірусу імунодефіциту людини (ВІЛ) із плазми крові. Автори використали суперпарамагнітні НЧ, кон'юговані з анти-CD44 (розроблені Miltenyi Biotec), щоб захопити вірус, а потім пропустили їх через ущільнений шар частинок оксиду заліза діаметром 25–75 мкм. Зовнішній магніт був використаний для намагнічування упакованого шару, що спричиняло захоплення кон'югатів ВІЛ-магнітних наночастинок, тим самим відокремлюючи та концентруючи їх із матриці плазми. Імунно ферментний аналіз Off-chip підтвердив, що віріони ВІЛ були зконцентрованими приблизно в 80 разів порівняно з вихідним розчином.

Магнітні наночастинки використовували для виявлення стафілококового ентеротоксину В. Функціоналізовані антитілами МНЧ захоплювали антиген ентеротоксину з розчину, виділяли його за допомогою магнітного розділення та посилювали сигнал поверхневого плазмонного резонансу (SPR). Завдяки використанню цього підходу досягнуто межі виявлення менше 100 пг/мл. Багаторазове використання магнітних наночастинок у цьому аналізі підкреслює їх зручність та ефективність [14, 24].

Магнітні наночастинки (НЧ) застосовувалися для твердофазного виділення канцерогенних поліциклічних ароматичних вуглеводнів з проб води. Для цього використовували геміміцели тетрадеканоату, які оточували НЧ оксиду заліза діаметром 20–30 нм. Завдяки високоефективному захопленню магнітними наночастинками, екстрагент не потребував додаткового очищення, що було підтверджено за допомогою рідинної хроматографії з флуоресцентним детектуванням. У подальших дослідженнях магнітну твердофазну екстракцію використовували з магнітними НЧ, покритими кремнеземом або карбоном, полімерами і геміміцелями. Ці тверді фази адсорбували органічні барвники та фенольні сполуки з водних зразків [14].

1.2.2. Використання наночастинок для підсилення сигналу

Магнітні сенсори широко використовуються у біоаналізі, оскільки вони дуже чутливі до магнітно мічених видів мікроорганізмів, а більшість біологічних видів не є магнітними, що забезпечує низький фоновий шум. Ці сенсори можуть бути інтегровані в мікрорідинні чіпи, пропонуючи електронне зчитування сигналу, вони економічно вигідні в виготовленні та можуть використовувати магнітні мітки, які застосовуються в біопробах. Однією з особливостей магнітних наночастинок є їх розмір, який порівняний з розміром біомолекул. Це означає, що кон'югація між наночастинками та біомолекулами призводить до менших стеричних ефектів і дозволяє біомолекулам ефективно взаємодіяти з оточуючим середовищем [14].

Магнітні наночастинки можуть підсилювати електричний сигнал у електрохімічних сенсорах за допомогою трьох методів:

- 1) Забезпечення контакту між металічною магнітною наночастинкою та робочою поверхнею електроду;
- 2) Транспортування електроактивних сполук до поверхні електроду;
- 3) Утворення тонкої плівки на поверхні електроду для збільшення питомої площі та покращення відгуку завдяки каталітичним властивостям магнітних наночастинок.

Магнітні наночастинки використовують у поєднанні з різноманітними електрохімічними методами аналізу. Перші електроди з магнітним перемиканням були представлені Гіршем та його колегами, де електрохімічна реакція може бути активована або вимкнена, залежно від впливу магнітних частинок на орієнтацію магнітного поля. Хоча в початкових дослідженнях використовувалися магнітні частинки мікрометрового розміру, у подальших дослідженнях використовували наночастинки оксиду заліза для виконання аналогічної електрохімії "ввімкнення/вимкнення". Наприклад, гідрофобність і гідрофільність можуть бути магнітно контрольовані на поверхні електрода за допомогою руху наночастинок (див. Рис. 1.7). У такому експерименті електрохімічний

елемент складався з золотого електрода з водним буфером та двошарового електроліту органічного розчинника, розташованого над електродом. Під впливом магнітного поля гідрофобні магнітні наночастинки Fe_3O_4 переміщувалися з верхнього органічного шару у водний шар, утворюючи на поверхні електрода мембраноподібну плівку та пригнічуючи електрохімію на електроді, що створювало "вимкнений" стан. Окисно-відновний струм був відновлений до "увімкненого" стану за допомогою розміщення магніту над органічною фазою, яка знову притягувала магнітні наночастинки у верхній органічний шар та дозволяла окислювати окислювально-відновний медіатор на незаблокованому електроді. Виявлено, що більші магнітні частинки з діаметром більше 200 нм ефективно не блокували поверхню електрода; це пояснюється дефектами між частинками, які дозволяють медіатору дифундувати до поверхні електрода [14].

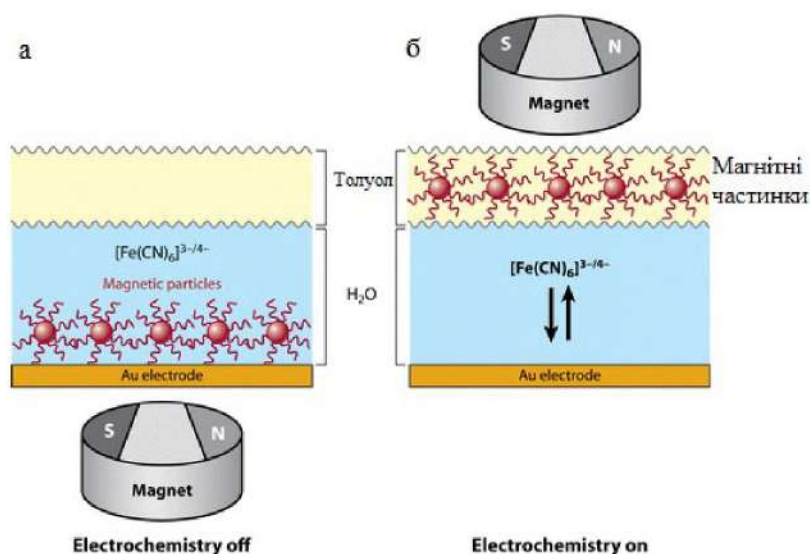


Рис. 1.7. Електрод, що перемикається магнітом, за допомогою транслокації функціоналізованих магнітних наночастинок. а) Магніт, розміщений під електродом, притягує магнітні наночастинки у водну фазу, і магнітні наночастинки утворюють шар на поверхні електрода. б) Магніт, розміщений над електродом, повертає магнітні наночастинки в органічну фазу, виявляючи електроактивні речовини на поверхні електрода (адаптовано із [14]).

Використання наноструктурних та нанорозмірних матеріалів, переважно наночастинок, як підсилювачів сигналу, є поширеною стратегією для покращення характеристик сенсора. Це досягається завдяки внутрішнім властивостям наночастинок, таким як колір, плазмонний ефект, люмінесценція та велика маса. Існує багато матеріалів, придатних для створення наноструктур, але золото є найбільш часто використовуваним матеріалом.

Золоті наночастинки використовуються як підсилювачі сигналу для різних типів датчиків і систем імуноаналізу. Більшість методів з використанням золотих наночастинок базуються на оптичному детектуванні. Одним із найпростіших принципів є колориметричне зчитування плазмової смуги поглинання золотих наночастинок. Наночастинки взаємодіють з магнітними кульками у присутності цільової ДНК, але не взаємодіють, коли нитки містять точкові мутації. Наприклад, ДНК, кон'юговані золотими наносферами двох різних розмірів, використовувалися для швидкого та високочутливого визначення іонів ртуті (II) у водному розчині за допомогою специфічного зв'язку тимін - ртуть (II) - тимін з межею виявлення до 1,6 пмоль/л Hg^{2+} у порівнянні з 93 пмоль/л при використанні монодисперсних золотих наночастинок.

Альтернативні матеріали можуть виявитися дуже корисними при використанні флуоресценції як аналітичного сигналу. Наприклад, ліпосоми можуть ефективно інкапсулювати значну кількість сигнальних молекул у своїй внутрішній порожнині, що призводить до значного посилення сигналу під час їх вивільнення. Ці властивості можна ще покращити за допомогою введення в ліпосоми магнітних наночастинок. При визначенні гібридизації ДНК магнітне поле притягує ліпосоми до поверхні, уникнення перешкод, пов'язаних з обмеженою дифузєю. Це поліпшує метрологічні характеристики аналізу, зменшуючи час реакції та підвищуючи чутливість до 35 пікомоль на мікролітр нуклеїнової кислоти.

Квантові точки - це мініатюрні люмінесцентні наночастинки, які виготовлені з напівпровідникових матеріалів і широко використовуються як мітки для підсилення сигналу. Однак для досягнення значного підсилення сигналу необхідна достатня концентрація квантових точок. За допомогою цієї стратегії можна виявити низькі рівні різних біомаркерів раку в сендвіч-імуноаналізі, причому час аналізу скорочується до половини порівняно зі звичайним імуноферментним аналізом. Інший підхід для забезпечення великої кількості квантових точок полягає в їхньому вбудовуванні в полімерні частинки.

Дослідники виявили[25], що високочутливі до рН полімерні наночастинки з ковалентно приєднаним флуоресцентним барвником дозволяють ідентифікувати пухлини за низьким позаклітинним рН у цій тканині і застосовувати новий чутливий метод раннього виявлення раку. Пропонований метод виявлення подолає високий фоновий сигнал, характерний для флуоресценції як аналітичного сигналу, оскільки збудження досягається за рахунок електрохімічної реакції, а не опромінення.

Крім того, виявлено, що квантові точки, покриті діоксидом кремнію та мезокристаллами ZnO, функціоналізовані біпіридилем рутенію, значно покращують межу виявлення білків у якості міток, оскільки вони забезпечують присутність великої кількості маркерів поблизу електрода. Мезопористі наночастинки Pt або гібридні наносфери Fe₃O₄@Ag-Pd виявилися перспективними як мітки для покращення існуючих електрохімічних методів завдяки їх високій електрокаталітичній активності[25].

Отже, золото є найбільш застосованим видом наноматеріалів для підсилення сигналу в різних методах детектування. Однак існують нові дослідження, які включають не лише золото, але і інші наноматеріали з унікальними властивостями для підсилення сигналу, які в майбутньому знайдуть широке застосування в (біо)аналітичних системах[25].

1.3. Адсорбція з використанням наноматеріалів

Відомо, що площа поверхні та пористість матеріалу впливають на його ефективність та здатність адсорбувати забруднювачі. Через обмежений об'єм, наноматеріали з великою площею поверхні, що складаються з великої кількості вільних ділянок для адсорбату, високою пористістю та модифікованою поверхнею, є одними з найсильніших претендентів на видалення забруднювачів з водного розчину[31].

Наноматеріали, такі як вуглецеві нанотрубки, магнітні наночастинки, матеріали нанометрового розміру та мезопористі матеріали широко використовуються як нові адсорбенти. Крім того, функціоналізація поверхні цих наноматеріалів підвищує ефективність адсорбції за рахунок збільшення адсорбційної взаємодії між адсорбентом та молекулами барвника[31].

1.3.1. Магнітні наночастинки Fe_3O_4

НЧ Fe_3O_4 , отримані різними методами, мають свої особливості, і відповідні методи отримання можна вибрати відповідно до потреб застосування. Однак, оскільки відкриті наночастинки Fe_3O_4 надзвичайно нестабільні та легко агрегуються, необхідно виконати поверхневу функціоналізацію на поверхні [33].

Хоча наноматеріали мають численні переваги перед іншими адсорбентами, навіть вони можуть проявляти токсичність через свою структуру, розмір та інші хімічні та фізичні властивості навіть при низьких концентраціях. Наприклад, у людей нано- TiO_2 викликає агрегацію, аномальну седиментацію та гемоліз еритроцитів. Крім того, широке використання наноматеріалів для таких застосувань, як косметичні засоби, електронне обладнання, очищення водних розчинів, призвело до небажаного викиду наноматеріалів у навколишнє середовище. Тому стає необхідним відділення цих наноматеріалів від води за допомогою відповідних методів очищення та розчинів[32].

Для подолання проблеми забруднення вод барвниками використовуються магнітні наночастинки та їх модифіковані форми. Такі магнітні наночастинки мають суперпарамагнітну тобто не зберігають залишкового магнетизму після зняття магнітного поля. Ці завислі суперпарамагнітні частинки можна легко і швидко відділити від основного зразка води за допомогою зовнішнього магнітного поля[31]. Більше того, після десорбції адсорбованих молекул барвника з поверхні магнітного адсорбенту є можливість його повторного використання. Тому магнітні НЧ вважаються дешевими, доступними, магнітно віддільними адсорбентами для легкої, ефективною, економічною та масовою адсорбції молекул барвника з водних проб[31].

Рис. 1.8 демонструє переваги магнітних НЧ, а рис. 1.9 зображує загальний і систематичний підхід магнітних наночастинок до зразків води, що містять барвник, у трьох простих кроках:

1. Адсорбція молекул барвника з водних проб;
2. Магнітне відділення адсорбенту;
3. Регенерація магнітних наночастинок для наступного циклу адсорбції.



Рис. 1.8. Переваги магнітних наноматеріалів для загального та систематичного підходу з точки зору адсорбції, магнітної поведінки та токсичності, покриття поверхні та модифікації (адаптовано із [31]).

Магнітні наночастинки Fe_3O_4 мають спорідненість до зовнішнього магніту, що дозволяє швидко та легко відділяти їх від зразків води за допомогою простого ручного магніту [31].

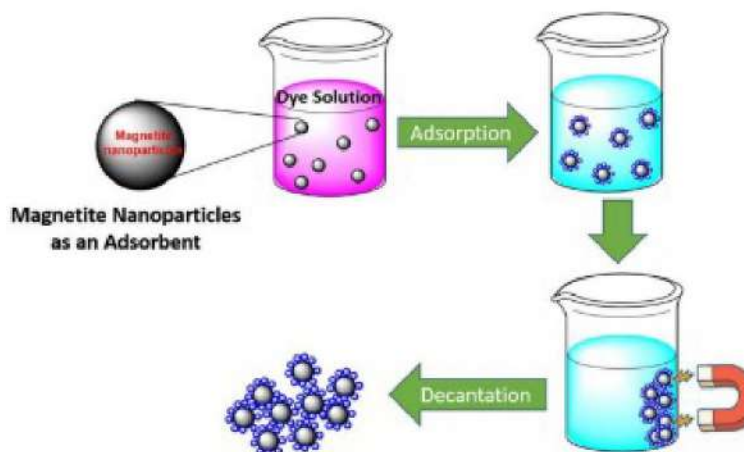


Рис. 1.9. Загальний підхід до використання наночастинок магнетиту як адсорбенту для адсорбції молекул барвників, магнітної сепарації, видалення та їх регенерації (адаптовано із [31]).

1.4. Способи модифікації наночастинок

Використання магнітних наночастинок у аналізі стикається з двома проблемами. По-перше, для маніпулювання такими частинками потрібні значні градієнти магнітного поля, оскільки для їх переміщення необхідна велика магнітна сила. Кількість потрібної магнітної сили залежить від магнітних характеристик частинки, і зазвичай для переміщення частинок необхідні поля приблизно $\sim 100 \text{ Тл} \cdot \text{м}^{-1}$, але можуть бути і значно більшими. По-друге, використання магнітних наночастинок для захоплення аналітів дозволяє концентрувати, розділяти, кількісно визначати та аналізувати аналіти, але для цього спочатку потрібно функціоналізувати магнітні наночастинки відповідними хімічними речовинами. [14].

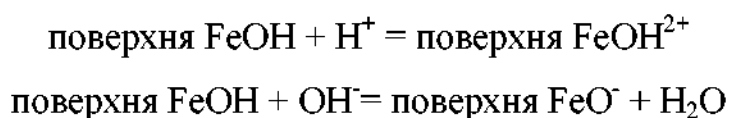
З метою подолання можливих проблем, пов'язаних із введенням наночастинок магнетиту в живий організм, таких як нестабільність в умовах фізіології, утворення небезпечних вільних радикалів та недостатній зв'язок з лігандами при адресній доставці ліків, магнітні наночастинок покривають захисною оболонкою. Ця оболонка має забезпечувати стабільність, знижувати токсичність до мінімуму та мати здатність утворювати міцні зв'язки з різними типами лігандів, які використовуються для функціоналізації поверхні наночастинок [26].

Проте, проблемою залишається поведінка матеріалів на основі наночастинок Fe_3O_4 після використання їх як детоксикантів для відновлення навколишнього середовища, зокрема, для видалення сполук, що містять хлор, органічних барвників та важких металів з техногенних і природних водних середовищ [26].

Наночастинок Fe_3O_4 схильні до окислення на повітрі та легко агрегуються у водних системах. Тому необхідна стабілізація наночастинок оксиду заліза шляхом модифікації поверхні. Ця модифікація спрямована на контроль розміру та полідисперсності під час синтезу, а також на стабілізацію наночастинок проти агрегації після синтезу. Модифікацію наночастинок здійснюють за допомогою різних неорганічних або органічних сполук шляхом їх нековалентної або ковалентної іммобілізації на поверхні наночастинок оксидів заліза. Це призводить до зміни первинних властивостей і дозволяє розширити області їх потенційного застосування [26].

Широкий асортимент речовин може слугувати для формування захисної оболонки на поверхні наночастинок магнетиту. Наприклад, цікавими можуть бути гумінові кислоти як поліфункціональні природні поліелектролітні ліганди та алкоксисилани як інертні, біосумісні та функціональні неорганічні ліганди [26].

Здатність наночастинок оксидів заліза зв'язувати (сорбувати) сполуки різної природи в основному обумовлена присутністю ОН-груп на їхній поверхні. Кількість гідроксильних груп на 1 нм² поверхні оксидів заліза становить для маггеміту від 5.1 до 9.8, а для Fe₃O₄ - від 5.0 до 5.2. Залежно від рН середовища, поверхня оксидів заліза може мати позитивний або негативний заряд внаслідок протікання наступних реакцій:

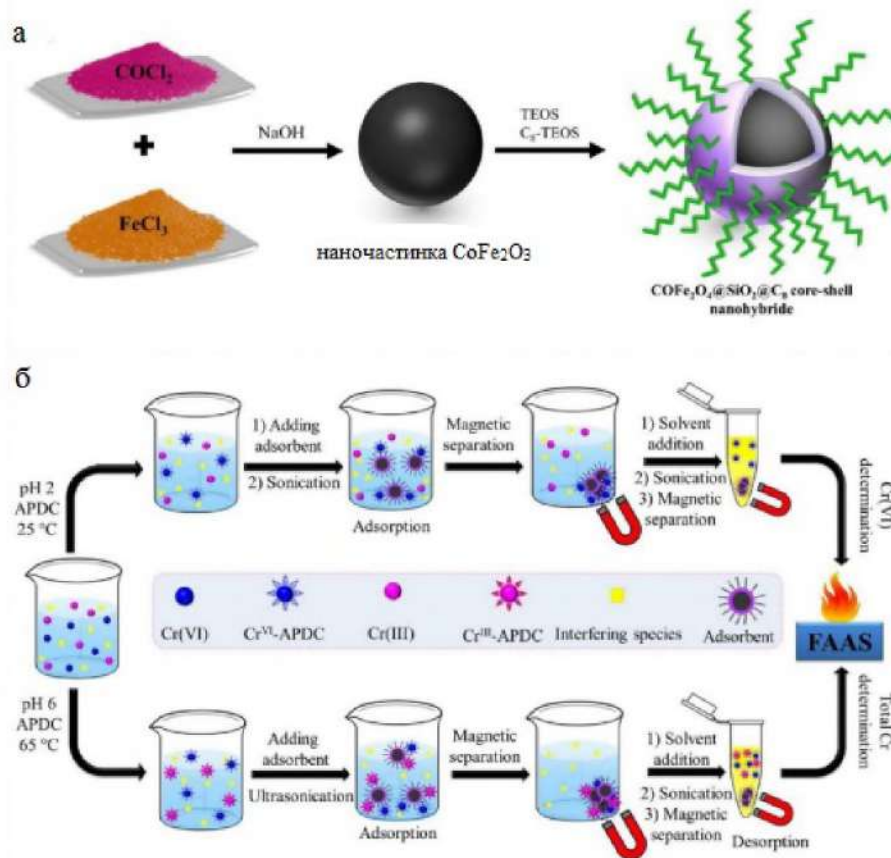


Згідно з літературними даними [26], точка нульового заряду Fe₃O₄ становить рН 7.9±0.1. Окрім ОН-груп, центрами адсорбції на поверхні можуть бути координаційно-ненасичені іони, які поведуться як кислоти Льюїса та координують молекули з неподіленими електронними парами.

Нековалентна іммобілізація молекул-модифікаторів (лігандів) на оксидах заліза відзначається легкістю та простотою виконання. В залежності від природи та структури лігандів, молекули адсорбуються та утримуються на активних центрах поверхні оксидів заліза завдяки електростатичним, донорно-акцепторним, гідрофобним взаємодіям та/або утворенню водневих зв'язків. Під час ковалентної іммобілізації між модифікатором та поверхнею оксидів утворюються міцні ковалентні зв'язки [26].

Описано наночастинок CoFe₂O₄@SiO₂-C₈, отримані шляхом поверхневої модифікації [22]. Наночастинок CoFe₂O₄ покривали силікагелем, після чого додавали октилові групи, які відповідають за адсорбцію комплексу. Шар силікагелю запобігає агрегації наночастинок або їх окисненню, а також важливий для подальшої функціоналізації октильних груп, які адсорбують хелатні сполуки металів піролідиндитіокарбамату амонію. Ця методика базується на селективній екстракції модифікованими магнітними наночастинками нейтрального хелатного комплексу Cr(VI) з піролідиндитіокарбаматом у сильноокислому середовищі перед аналізом методом полуменевої атомно-абсорційної спектрометрії. Паралельно визначають загальний вміст хрому при обробці проби сорбентом за рН 6.

Концентрації різних форм хрому знаходять за різницею. Автори досягли 200-кратного концентрування та продемонстрували можливість повторного використання частинок у 15 циклах. На рис. 1.10 показано стратегію формування Cr(VI) та Cr(III) на магнітних наночастинках $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_8$



[22].

Рис. 1.10. Спосіб отримання наночастинок $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_8$ (а); процедура МТФЕ для визначення різних форм хрому (б) (адаптовано із [22]).

Ртуть викликає значне занепокоєння через високу токсичність, яка впливає навіть при дуже низьких концентраціях, викликаючи захворювання травної, мозкової, ниркової, неврологічної та ендокринної систем. Наночастинки Fe_2O_3 були синтезовані шляхом одностадійного спалювання гліцину у присутності нітрату заліза (III) [27]. Для модифікації поверхні оксиду заліза кремнеземом використовували силікат натрію (Na_2SiO_3) методом ультразвукової обробки. У цьому методі розчин 1,2 г Na_2SiO_3 в 50 мл дистильованої води додавали краплями до суспензії 0,7 г магнітних наночастинок Fe_2O_3 у 250 мл дистильованої води і 30 мл NH_3 , а реакційну суміш перемішували під дією ультразвуку протягом 1 години, утворюючи

Fe₂O₃, покритий SiO₂. Наноккомпозити тричі промивали етанолом та сушили [27].

Для функціоналізації сорбенту Fe₃O₄@SiO₂ методом ультразвукової обробки використовували L-цистеїн. Розчин 15 мл L-цистеїну додавали краплями до суспензії магнітних наночастинок Fe₃O₄@SiO₂, а реакційну суміш перемішували під дією ультразвуку протягом 1 години. Після реакції отримані наночастинок Fe₃O₄@SiO₂@SH тричі промивали етанолом та сушили на повітрі. Оскільки отримані наночастинок оксиду заліза гідрофільні, L-цистеїн може зв'язуватися з їх поверхнею через реакцію конденсації між -COOH-групами L-цистеїну та -OH-групами на поверхні наночастинок оксиду заліза. Функціоналізовані магнітні наночастинок використовували для видалення іонів Hg²⁺ з водного розчину з концентрацією 50 ppm [27].

У дослідженні [29] наночастинок золота були синтезовані та модифіковані шляхом прямого відновлення HAuCl₄ в одностадійному підході, що дозволило уникнути процедури видалення додаткового реагенту, такого як натрій боргідрид (NaBH₄). Оскільки карбоксильні іонні групи (COO⁻) у ланцюгах карбоксиметилцелюлози сильно взаємодіють з наночастинками золота, карбоксиметилцелюлоза утворювала полімерний шар на поверхні наночастинок. Отримані композити селективно реагували з цистеїном, що було використано для розробки методики його визначення у плазмі крові.

У дослідженні [30] представлено функціоналізацію наночастинок оксиду заліза іонофорним полімером β-циклодекстрином. Отриманий матеріал був використаний для створення потенціометричного сенсора диклофенаку, що демонстрував покращені метрологічні характеристики.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Правила техніки безпеки в хімічних лабораторіях [34]

1. До виконання експериментальної роботи дозволяється приступати тільки після засвоєння її змісту, основних етапів та з'ясування можливих небезпечних моментів.

2. Працювати слід уважно, ретельно і без поспіху, дотримуючись чистоти на робочому місці.

3. В лабораторії забороняється працювати одному – тільки в присутності викладача, інженера чи асистента.

4. Уникати контакту хімічних речовин та розчинів із шкірою, очима, дихальними шляхами. При виконанні робіт халат має бути застібнутий на всі гудзики. Довге волосся повинно бути прибрано (зібрано резинкою).

5. Роботи з концентрованими кислотами та лугами, їдкими і легкозаймистими речовинами та подрібнення твердих речовин слід виконувати у витяжній шафі.

6. Розведення концентрованих кислот та лугів здійснювати шляхом їх внесення у воду, а не навпаки.

7. Відбір реактивів здійснювати тільки призначеними для цього інструментами, при роботі з піпетками заборонено втягувати вміст за допомогою рота, для цього необхідно користуватись тільки резиновими «грушами».

8. Не залишати без нагляду ввімкнені електроприлади, пальники та спиртівки.

9. Забороняється працювати із легкозаймистими речовинами поблизу відкритого полум'я.

10. Легкозаймісті та горючі сполуки (розчинники), кислоти, луги чи інші їдкі та небезпечні речовини зливати у спеціальний посуд із написом «Зливи...».

11. При змішуванні реактивів чи нагріванні сумішей забороняється заглядати у посуд з відкритого боку.

12. При роботі зі скляним обладнанням не прикладати значних механічних зусиль, обережно поводитись із тонкостінним мірним посудом та термометрами.

13. Перед роботою з електрообладнання обов'язково переконатись у його заземленні та справності. У випадку виявлення пошкоджень слід доповісти черговому інженеру (лаборанту) чи викладачу.

14. При нещасних випадках надати першу медичну допомогу потерпілому. За найменшої підозри про можливість враження електричним струмом – знеструмити місце події, і тільки після цього можна торкатись потерпілого руками. При попаданні на оголені ділянки шкіри, в очі чи рот їдких та невідомого походження речовин якнайшвидше промити великою кількістю води, після чого звернутись до викладача, інженера та викликати лікаря. При запамороченні – вивести постраждалого на свіже повітря, розстебнути верхні гудзики одягу (звільнити шию), перевірити пульс та надати допомогу.

15. Дотримуватись правил протипожежної безпеки. При пожежі в хімічній лабораторії студенти негайно повинні покинути лабораторію.

16. У випадку оголошення сигналу «Повітряна тривога» студент повинен негайно перейти у обладнане сховище та очікувати там до закінчення небезпеки.

2.2 Обладнання та реактиви

Обладнання: Спектри світлопоглинання та оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрах Shimadzu UV 2600. та Spekol-11. Приготування буферних розчинів та контроль рН здійснювали із використанням скляного електроду на рН-метрі рН-150МІ. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводились науковим керівником в Інституті геотехніки Словацької Академії Наук в м. Кошице на спектрометрі Tensor 27

(Bruker Optik GmbH, Німеччина). Рентгенівський фазовий аналіз виконано старшим науковим співробітником Інституту хімії твердого тіла к.х.н. Філепом М. на рентгенівському дифрактометрі Дрон-4.07. Диспергування магнетиту перед дослідженням проводили на ультразвуковому диспегаторі УЗДН-2Т з використанням титанового горну на 44 кГц із водяним охолодженням. Цетрифугування емульсій магнетиту проводили на ультрацентрифузі.

Реактиви та реагенти: Для досліджень використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Буферні розчини готували шляхом змішування компонентів буферу ($\text{CH}_3\text{COOH}+\text{NH}_4\text{OH}$, $\text{NaOH}+\text{H}_3\text{PO}_4$) однакової концентрації з одночасним контролем рН. Після внесення порції буфера у досліджуване середовище рН отриманого розчину контролювали повторно.

Для синтезу магнетиту використовували солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації ч.д.а. без додаткової очистки. Для синтезу 8-ГХФБ вихідний 8-оксихінолін кваліфікації ч.д.а. очищали методом сублімації, 3-амінофенілборонову кислоту для синтезу (Merck) як і NaNO_2 (ч.д.а.) використовували без додаткової очистки.

Вихідний спиртовий розчин досліджуваного барвника 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ) готували шляхом розчинення точної наважки барвника у етанолі, всі інші розчини готували на дистильованій воді.

2.3 Процедури синтезу речовин використаних у дослідженнях

2.3.1 Синтез магнетиту Fe_3O_4 . Синтез проводили методом лужного гідролізу згідно методики описаній у [35] з тією різницею, що замість хлоридних солей заліза використовували їх сульфати, те не модифікували поверхню Fe_3O_4 тетраетилортосилікатом (TEOS). Синтез проводили у 3-горлій колбі на 1000 мл обладнаній ділильною лійкою, механічною мішалкою та дефлегматором. У колбу вносили 200 мл NH_4OH розведеного 1:1, та нагрівали до $80\text{ }^\circ\text{C}$ на водяній бані. Після досягнення заданої

температури, вмикали інтенсивне перемішування вмісту колби та повільно додавали підкислений соляною кислотою розчин об'ємом близько 300 мл, що містив 8,34 г (0,03 моль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та 16,86 (0,03 моль) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Співвідношення кількості молей $\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)}$ відповідало 1:2. У процесі синтезу відразу спостерігали почорніння реакційної суміші за рахунок утворення Fe_3O_4 . Після додавання розчину солей заліза, реакційну суміш перемішували протягом 2 годин із підтриманням заданої температури і далі повільно охолоджували до кімнатної без зупинки перемішування. Отриманий магнетит декантували із реакційного середовища шляхом використання неодимового магніту, та багаторазово промивали водою до зникнення запаху аміаку та нейтральної реакції рН індикаторного папірця. Для відділення магнетиту від промивних вод використовували ультрацентрифугу та пласт. пробірки із кришками, шляхом центрифугування протягом 30 хв. при 6000 об/хв. Отриману в'язку суспензію чорного кольору зберігали у холодильнику і використовували для досліджень попередньо розводячи її дистильованою водою.

2.3.2 Синтез барвника 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ)

Синтез проводили із використанням методики описаної у роботі [36] з деякими модифікаціями. До 0,2955г (0,00215 моль) 3-амінофенілборонової кислоти (3-АФБК), розчиненої в 4 мл сульфатної кислоти 1:4 охолодженої до -5°C на сольовій льодяній бані та з додаванням шматочків дистильованого льоду поступово додавали 5 мл холодного розчину, що містив 0,00218 моль натрій нітриту, присутність нітриту перевіряли йод-крохмальним папірцем, через 30 хв надлишок нітриту натрію усували додаванням кристаликів 3-АФБК. Одержаний розчин який давав позитивну але повільну реакцію на окисник при постійному охолодженні додавали до 0,00220 моль 8-гідроксихіноліну, розчиненого в 40 мл 5%-ого водного розчину калій гідроксиду з інтенсивним перемішуванням та контролем рН реакційної суміші близько рН 9-10. Суміш перемішували протягом 2 год, після чого

нейтралізували порціями оцтової кислоти до рН 5-6. Кінцевий продукт відфільтрували, промивали на фільтрі водою та висушували на повітрі. Вихід продукту становив 20-25 %.

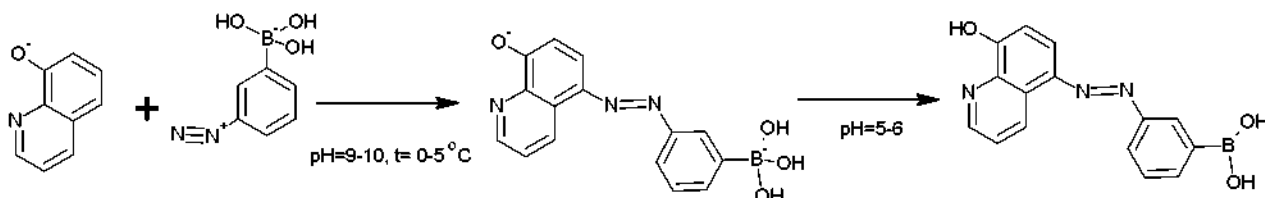


Рис. 2.1. Схема синтезу 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ).

2.4 Стандартизація емульсії магнетиту.

Для встановлення кількості твердої фази Fe_3O_4 у певному об'ємі суспензії використали гравіметричний метод. Отриману суспензію магнетиту опроміювали УЗ протягом 15 хв для подрібнення агрегатів, що утворились під час зберігання. Далі піпеткою відбирали певний об'єм (1-5 мл) суспензії та переносили на чашку Петрі попередньо зважену на аналітичних вагах. Суспензію сушили протягом 2 годин при 105-115 °С, та повторно зважували. З отриманих даних визначали кількість магнетиту у 1 мл суспензії яка становила 0,0165 г/мл.

2.5 Дослідження кінетики сорбції 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату на магнетит.

У стакан об'ємом 200 мл вносили 50 мл розчину (8-ГХФБ) приготовленого шляхом розведення вихідного 10^{-3} М спиртового розчину у мірній колбі з використанням певного буферного розчину із концентрацією 0,01-0,001 М. Перед внесенням суспензії магнетиту вимірювали оптичну густину розчину при відповідній $\lambda_{\text{макс}}$, знайденій для цих умов спектрофотометрично або із попередніх досліджень описаних у [36]. Далі, у стакан занурювали механічну мішалку, вмикали її, та вносили 1 мл суспензії магнетиту попередньо диспергованої на УЗ протягом 15 хв. Із отриманої системи періодично відбирали шприцом по 1-2 мл суспензії, та продавлювали її через PTFE фільтр-картридж із розміром пор 22 мкм у

пробірки. Отриману серію розчинів вимірювали на спектрофотометрі, а значення оптичної густини використовували для побудови кінетичних кривих сорбції 8-ГХФБ за різних умов.

2.6 Дослідження адсорбційної здатності магнетиту по відношенню до 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату.

У поліпропіленові пробірки із кришками об'ємом 50 мл вносили серію розчинів 8-ГХФБ із концентрацією 0-0,08 мг/мл об'ємом 20 мл приготовлених на певному буферному розчині, розчині аміаку, чи кислоти. Далі у досліджувані розчини вводили по 0,1 мл суспензії магнетиту із умовною концентрацією 0,0075 г/мл, закривали пробірки кришками та встановлювали на «ротаційний змішувач» для кондиціювання протягом часу необхідного для встановлення рівноваги. Далі із пробірок відбирали шприцом по 3 мл досліджуваної суспензії та продавлювали її через PTFE фільтр-картридж із розміром пор 22 мкм у пробірки, вимірювали оптичну густину отриманих чистих прозорих розчинів та розраховували рівноважну концентрацію барвника $C_{рівн}$ у розчині над магнетитом з використанням побудованого в тих самих умовах градуювального графіку. Адсорбційну ємність сорбенту g у мг/г розраховували за формулою

$$g, \text{ мг/г} = (C_0 - C_{рівн}) \cdot V/m$$

Де: C_0 - початкова концентрація 8-ГХФБ, V - об'єм розчину над магнетитом у мл, m - маса магнетиту внесена у пробірку у вигляді суспензії у г.

Отримані дані використовували для побудови ізотерм сорбції отриманих за різних експериментальних умов.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що стабільність магнетиту як і інших НЧ залежить від модифікації їх поверхні. Так, чистий неорганічний матеріал синтезований із водного розчину має гідрофільну поверхню тому МНЧ реагують між собою із утворенням агрегатів, що впливає на їх фізичні властивості тому їх поверхню модифікують різними способами. Модифікацію поверхні також проводять для того щоб надати МНЧ специфічних властивостей із використанням неорганічних матеріалів, а також органічними сполуками, а пришиті таким чином функціональні групи покращують властивості частинок в тому числі і з точки зору розділення аналітів чи аналітичного застосування. Серед числа можливих органічних сполук що використовуються для функціоналізації магнетиту чи інших МНЧ можна знайти і аналітичні реагенти. Так у оглядовій статті [37] представлено ряд прикладів використання аналітичних реагентів у нанотехнологіях для подальшого аналітичного застосування. З аналітичної точки зору цікавими є приклади використання класичних реагентів таких як цинкон, дитизон, кверцетин, ПАН (піридилазонафтол) чи дифенілкарбазид для модифікації поверхні НЧ у core-shell структурах. Такі композитні матеріали знайшли аналітичне застосування для визначення ряду металів у поєднанні із спектроскопічними методами аналізу. Також у роботі [31] описано використання НМЧ для вилучення барвників різних класів із стічних вод підприємств. Серед описаних у [31] барвників є представники що використовуються у екстракційних та без екстракційних методах аналізу, а висока адсорбційна здатність на магнетиті свідчить про спорідненість таких молекул до немодифікованого магнетиту, за рахунок хімічних, фізико-хімічних та фізичних процесів спричинених наявністю на поверхні нанорозмірного сорбенту різних груп і в тому числі координаційно ненасичених. Тому нами проведено дослідження у напрямку модифікації поверхні наночастинок магнетиту з використанням біфункціональної молекули 8-оксихінолін-азо-фенілборонату.

Відомо, що умови синтезу магнетиту сильно впливають на його фізико-хімічні властивості та морфологію НЧ, що детально обговорено у I розділі. Метод хімічного осадження із розчину дуже зручний та відтворюваний, і добре описаний у літературі. Свій вибір ми зупинили на методиці із використанням розчину аміаку як середовища реакції. Попередньо нами проведено синтез який полягав у додаванні лугу до розчину солей Fe(II)/Fe(III). За рахунок кислотності розчинів солей заліза, умови отримання магнетиту змінювались у процесі додавання лугу, що призводило до отримання бурого осаду. Натомість вибрана нами методика передбачала підтримання рН розчину лужним за рахунок використання концентрованого (1:1) розчину аміаку як середовища проведення реакції:



У результаті нами було отримано суспензію магнетиту чорного кольору, який проявляв сильно-виражені парамагнітні властивості. За результатами рентгенівського фазового аналізу (РФА) встановлено, що сухий магнетит, одержаний згідно з описаною методикою, Fe_3O_4 кристалізується у кубічній комірниці з просторовою групою Fd-3m, число формульних одиниць $Z = 8$, $a = 8.37 \text{ \AA}$ та відзначається відсутністю домішкових фаз. Слід зазначити, що Fe_3O_4 одержується у нанорозмірному стані, на що вказує уширення дифракційних піків на дифрактограмі. В результаті, згідно з рівнянням Шеррера оцінено, що розмір кристалітів у одержаному магнетиті складає 13 нм. Зовнішній виглядотриманого матеріалу та його реакція на дію магнітного поля представлено рис. 3.1.



Рис. 3.1. Зовнішній вигляд та реакція на неодимовий магніт синтезованого магнетиту

У суміші із водою отриманий магнетит не втрачає своїх властивостей при дії магнітного поля (Див рис. 3.2.) проте під дією ультразвуку, агрегати матеріалу розбиваються із утворенням колоїдного розчину, який все-таки вдається розділити магнітом протягом 1-2 годин.



Рис. 3.2. Вплив магнітного поля на суспензію магнетиту а. Суспензія Fe_3O_4 , б – відділення із розчину з допомогою магніту який «прилип» до дна стакана.

Синтез реагенту для модифікації магнетиту відносно простий у виконанні і полягає у діазосполученні 8-оксихіноліну із 3-амінофенілборною кислотою після отримання її діазо-солі. Структурна формула отриманого продукту та можливі взаємодії молекулами із аналітами різної природи представлено на рис. 3.3.

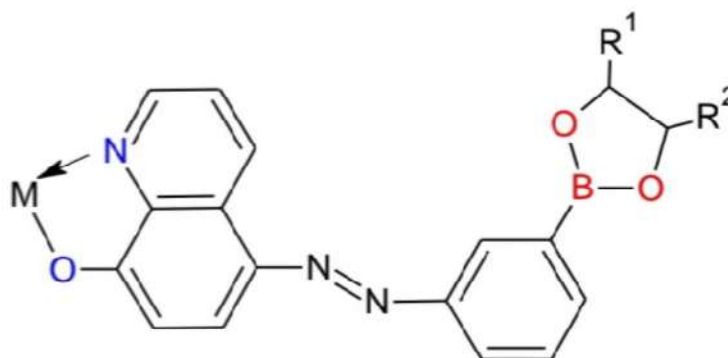


Рис. 3.3. Структура 8-ГХФБ та можлива взаємодія із катіонами металів та діолами.

Таким чином, молекула містить декілька функціональних груп різних за природою та аналітичними характеристиками. 8-гідроксихіноліновий фрагмент утворює комплекси із катіонами багатьох металів в тому числі і з Fe^{2+} та Fe^{3+} , що потенційно можна використати для модифікації поверхні Fe_3O_4 . Фенілборонові кислоти та їх похідні відомі своєю здатністю утворювати естери із 1,2 – та 1,3- діолами та багатьма іншими органічними сполуками що містять подібні функціональні групи у своїй структурі[38]. Це в свою чергу можна в перспективі використати для розділення, концентрування, чи визначення таких сполук із магнетитом модифікованим такою молекулою. Слід відмітити, що утворення естерів по фенілбороновому заміснику є швидким та оборотнім процесом, що важливо при розробці сенсорів, а також систем адресної доставки ліків.

Дослідження можливості функціоналізації синтезованого магнетиту почали із вивчення кінетики сорбції реагента при різних умовах. Попередньо було встановлено протолітичні властивості 8-ГХФБ [36], та показано, що молекула може існувати принаймні у чотирьох формах залежно від рН середовища (Див. Рис. 3.4).

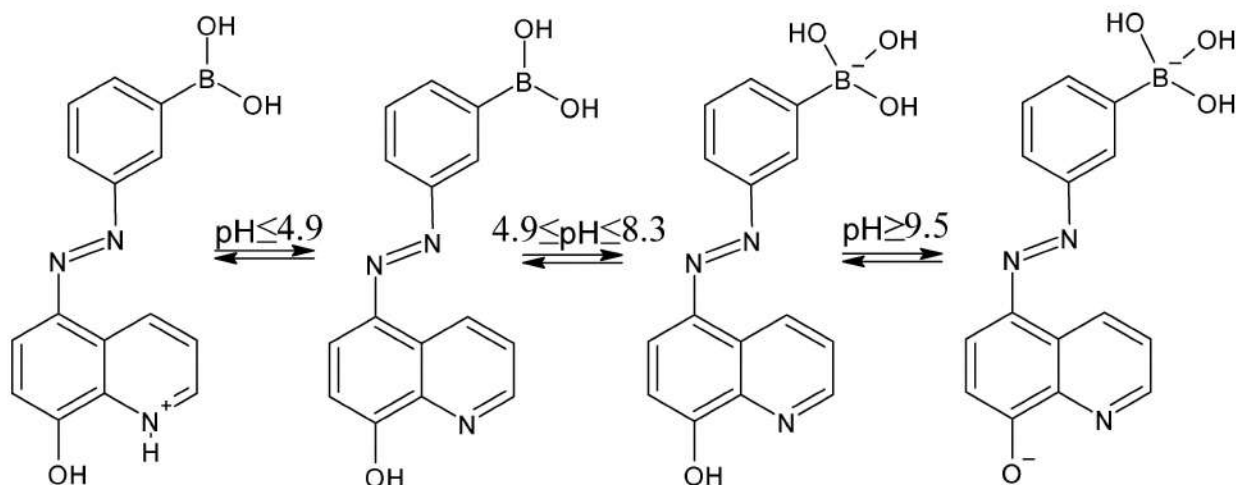


Рис. 3.4. Протолітичні рівноваги 8-ГХФБ [3]

Певним недоліком даної молекули є існування незарядженої форми у близьких до нейтрального середовищах, що ускладнює її використання як модифікатора НЧ у водних розчинах оскільки за такого рН випадає осад незарядженої форми 8-ГХФБ. Тому нами досліджено кінетику сорбції на магнетит в умовах існування позитивно зарядженої форми у кислому середовищі та двозарядженої негативної у лужному. Отримані результати представлено на рис. 3.5.

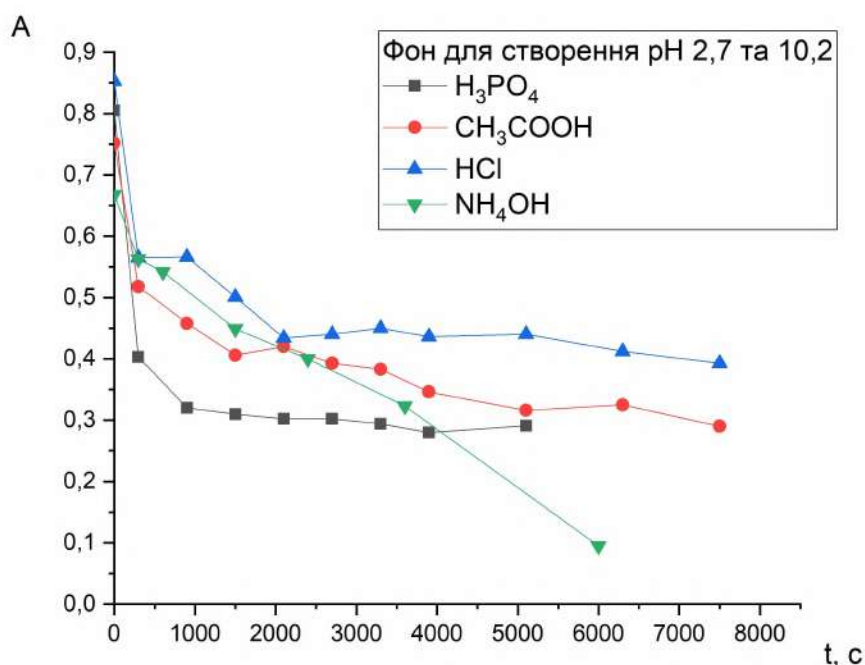


Рис. 3.5. Кінетика сорбції 8-ГХФБ на суспензію магнетиту при рН 2,7 -2,9 створеним різними кислотами, та при рН 10,2 на фоні 0,001 М NH₄ОН. (М (Fe₃O₄) = 0,0075 г, УЗ 15 хв., l = 1 см, λ_{max}=385 нм та λ_{max}=483 нм).

З представлених даних видно, що процес сорбції у кислому середовищі не залежно від використаної кислоти швидкий, що може вказувати на хімічний механізм із утворенням ковалентних зв'язків координаційного характеру по 8-оксихіноліновому фрагменту. У лужному середовищі сорбція дуже повільна, що навпаки вказує фізичний або змішаний характер сорбції. Із практичної точки зору, участь 8-гідроксихінолінового фрагменту важлива, оскільки загальна константа стійкості комплексу заліза із - 8оксихіноліном висока ($\log \beta = 31,1$ [39]), це може забезпечити стійкість композитного матеріалу, а також доступність фенілборонатного замісника для подальшого застосування при селективному розділенні чи концентруванні органічних сполук здатних до утворення естерів.

Ізотерми сорбції 8-ГХФБ на магнетит при різних умовах представлено на Рис. 3.6. та Рис. 3.7.

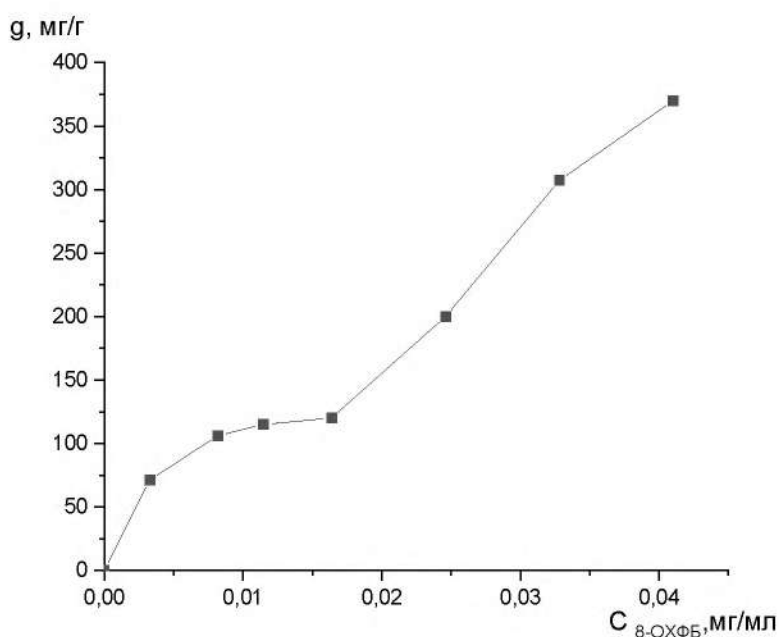


Рис.3.6. Ізотерма сорбції 8-ОХФБ на магнетит при рН=10,2 (0,001 М NH_4OH , $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)=0,0075$ г, УЗ-5 хв., $l=1$ см, $\lambda_{\text{max}}=483$ нм, Час сорбції 2 год. $\omega_{\text{етанола}}=11\%$).

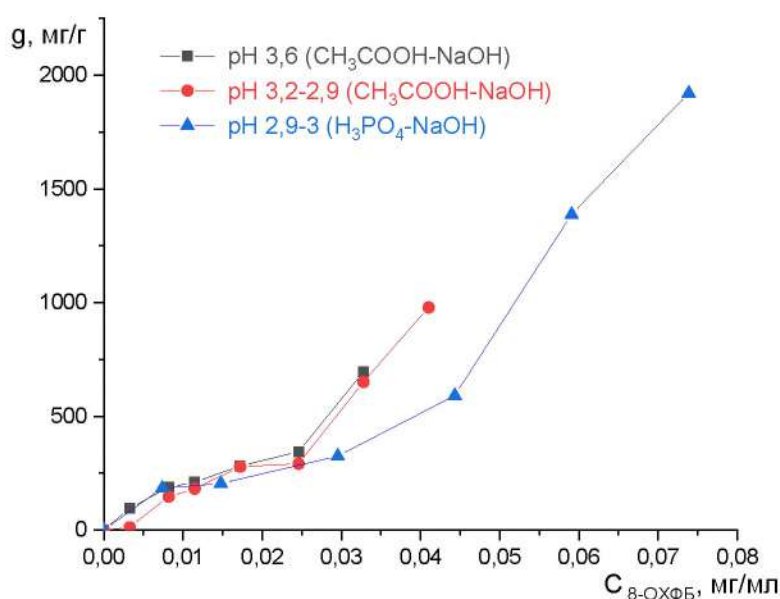


Рис. 3.7. Ізотерма сорбції 8-ОХФБ на магнетит при рН = 3,6-2,9 створеним різними буферами ($C_{буф} = 0,02$, $m(Fe_3O_4) = 0,0075$ г, УЗ-5 хв., $l = 1$ см, $\lambda_{max} = 383$ нм, Час сорбції 1 год. $\omega_{етано́лу} = 11$ %, в розчинах $\text{—}\blacktriangle\text{—}$ $\omega_{етано́лу} = 22$ %).

З представлених даних видно, що адсорбційні властивості синтезованого магнетиту по відношенню до 8-ГХФБ залежать від умов, та мають полі-молекулярний характер. На ізотермах сорбції спостерігаються характерні плато. Так, при рН = 10 абсорбційна ємність отримана із першої рівноважної ділянки ізотерми відповідає 120 мг/г, проте далі бачимо різке збільшення сорбції, що можна пояснити процесами агрегації молекул 8-ГХФБ із розчину на модифіковану поверхню магнетиту. У слабо кислому середовищі також спостерігали полімолекулярну сорбцію, але із значно вищими значеннями адсорбційної ємності. Так, при виході ізотерми на плато при рН 2,9-3,6 $q = 340-380$ мг/г, проте подальше збільшення концентрації 8-ГХФБ призводить до аномального збільшення сорбції аж до 1500 мг/г, що виглядає неможливим. Причиною такої поведінки можуть бути властивості реакційних груп 8-ГХФБ, оскільки фенілборонові кислоти здатні до самоорганізації з утворенням бороксинів та молекулярних сіток за участі

водневого зв'язку (Див. Рис. 3.8) [40], а 8-гідроксихіноліновий фрагмент здатний до утворення комплексів із переносом заряду за донорно акцепторним механізмом кислотно-основної взаємодії Льюїса [41]. Десорбцію модифікатора спостерігали у сильно лужному $\text{pH} > 11$ та сильно кислому середовищі створеному $0,1 \text{ M HCl}$.

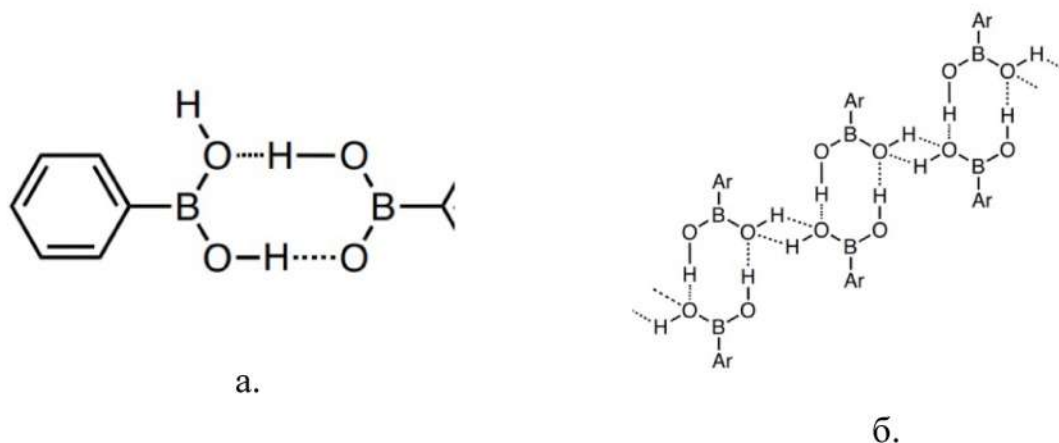


Рис. 3.8. Димерна форма(а) та молекулярна сітка (б) що утворюють ФБК за участю водневого зв'язку.(адаптовано із [40])

Для ІЧ досліджень було магнетит підготовлено за умов необхідних для отримання композиту з максимальною сорбційною ємністю без переходу до полімолекулярної сорбції, тобто за умов першого плато на ізотермах. Фрагменти отриманих ІЧ спектрів представлено на Рис. 3.9.

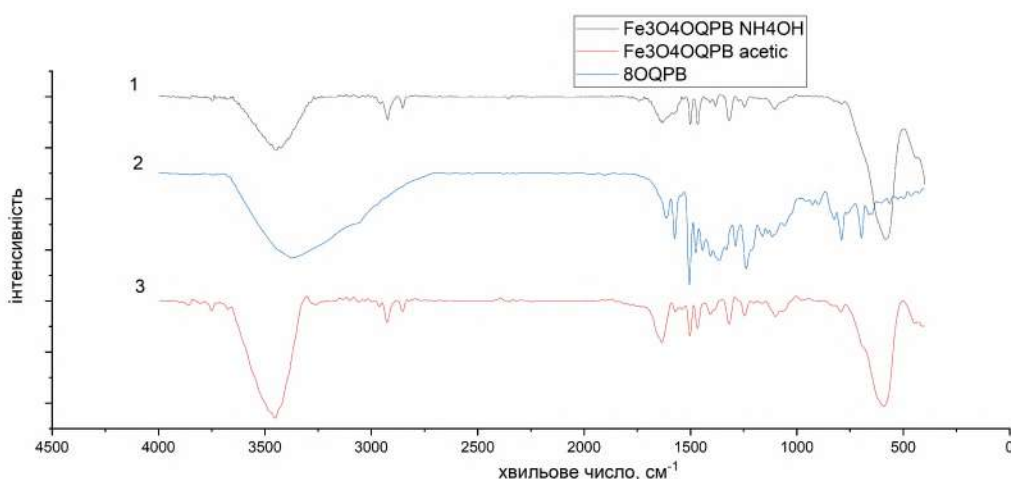


Рис. 3.9. ІЧ спекти композитів магнетиту із 8-ГХФБ у KBr сорбований при $\text{pH} 10,2$ ($0,001 \text{ M NH}_4\text{OH}$), 2- 8-ГХФБ, 3 – сорбований при $\text{pH} 2,8$ ($0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH}$)

Таблиця 2. Віднесення ліній ІЧ спектрів магнетиту модифікованого 8ГХФБ

ІЧ хвильові числа, cm^{-1}				
8-ГХ [10]	8-ГХФБ	Fe ₃ O ₄ @ГХФБ рН 10,2	Fe ₃ O ₄ @ГХФБ рН 2,8	Віднесення згідно [10]
1617	1610	>1630	>1630	ν кільце+ $\delta(\text{H-O-C})$
1578 m	1572	Зникає	Слабшає	ν кільце
1472 s	1474	>1465	>1466	ν кільце+ $\delta(\text{C-H})$
1433	1442	Зникає	Зникає	ν кільце + $\delta(\text{C-H})$ + $\delta(\text{O-H})$
1281 vs	1287	Зникає	Зникає	$\nu(\text{C-O})$ + $\nu(\text{C-N})$ + $\delta(\text{O-H})$ + $\delta(\text{C-H})$
1164 m	1161	Зникає	Зникає	$\delta(\text{C-H})$ + $\delta(\text{O-H})$

ν - вібраційні коливання δ – деформаційні коливання

Аналізуючи отримані ІЧ спектри та відповідні віднесення представлені у таблиці 2 можна стверджувати, що процес сорбції 8-ГХФБ на магнетит протікає за рахунок утворення зв'язків по атомах N та O, тобто має хімічну природу. В той же час, судити про стан фенілборонового фрагмента сорбованого на магнетит 8-ГХФБ важко, оскільки хвильові числа котрі відповідають за зв'язок B-C знаходяться у області 500-800 cm^{-1} , що на ІЧ спектрах «сховані» за полосами магнетиту.

Таким чином 8-ГХФБ є перспективним реагентом для модифікації МНЧ магнетиту, що в подальшому може бути використано у аналітичних цілях, для розділення та концентрування органічних сполук здатних утворювати сполуки з фенілбороновим замісником.

ВИСНОВКИ

Проведений літературний огляд дозволив ознайомитись та сформулювати поняття наночастинок та вивчити їх основну класифікацію. Методи синтезу НЧ різноманітні, різні за складністю проведення та сильно впливають на властивості отриманого наноматеріалу, а також визначають сфери їх майбутнього використання. Зважаючи на унікальні властивості МНЧ вони знаходять все більше використання у аналітичній хімії для розділення, концентрування, екстракції, підсилення сигналу, покращення селективності методик аналізу, про що свідчить наявність великого числа публікацій та оглядів на цю тему. Властивості МНЧ регулюють шляхом модифікації їх поверхні різними органічними сполуками та аналітичними реагентами зокрема. Освоєна методика синтезу магнетиту методом осадження із лужного середовища проста у виконанні та дозволяє отримувати нанорозмірний магнетит із різко вираженим суперпарамагнетизмом, що важливо при його використанні у будь яких сферах, оскільки забезпечує простий спосіб його відділення для утилізації після використання чи повторного застосування. Показано, що магнетит проявляє аномально високу адсорбційну здатність по відношенню до нового біфункціонального аналітичного реагенту 8-гідрокси-азо-фенілборонату у різних умовах, що може бути в подальшому використано для досліджень у сфері аналізу 1,2- та 1,3-діолів, споріднених їм сполук чи адресної доставки ліків. Сорбція 8-ГХФБ має хімічну чи змішану природу з участю 8-гідроксихінолінового фрагменту, що забезпечує хорошу стійкість отриманого композитного матеріалу, що підтверджено методом ІЧ-спектрометрії. Таким чином використання аналітичних реагентів для модифікації поверхні наночастинок різних класів є актуальним напрямком досліджень аналітичної хімії.

SUMMARY

A literature review of recent scientific publications on nanoparticles, their synthesis and modification methods, classification, and use for analytical purposes has been made. Special attention is given to magnetite nanoparticles as one of the most promising nanomaterials in analytical chemistry. It has been shown that the methods of nanomaterial synthesis vary significantly in complexity and greatly affect the properties of the resulting product, thereby determining their future applications. It is concluded that due to their unique properties, magnetite nanoparticles (MNPs) are increasingly used in analytical chemistry for separation, concentration, extraction, signal enhancement, and improving the selectivity of analytical methods, as evidenced by the large number of publications and reviews on this topic. The methods of surface modification of nanoparticles with various organic compounds and analytical reagents, in particular, are described.

Magnetite was synthesized by precipitation from an alkaline medium, resulting in nanoscale magnetite with pronounced superparamagnetism. It has been shown that magnetite exhibits abnormally high adsorption capacity towards the novel bifunctional analytical reagent 8-hydroxy-azo-phenylboronate under various conditions, which could be further used for research in the analysis of 1,2- and 1,3-diols, related compounds, or targeted drug delivery. It has been shown that the sorption of 8-hydroxy-azo-phenylboronate is of a chemical or mixed nature involving the 8-hydroxyquinoline fragment, providing good stability of the resulting composite material, confirmed by IR spectroscopy. Thus, it is concluded that the use of analytical reagents for the surface modification of nanoparticles of various classes is a relevant research direction in analytical chemistry.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2017, November, Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- 2 Tiwari, D. K., Behari, J., & Sen, P. Application of nanoparticles in waste water treatment 1. World Applied Sciences Journal 3 (3): 2008, 417-433.
- 3 Tai, C. Y., Tai, C. T., Chang, M. H., & Liu, H. S. Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor. Industrial & engineering chemistry research, 2007, 46(17), 5536-5541. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie060869b>.
- 4 Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods—a comparative review. Methods. 2021, Volume 199, Pages 16-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>.
- 5 Sánchez-López, E., Gomes, D., Esteruelas, G., Bonilla, L., Lopez-Machado, A. L., Galindo, R., ... & Souto, E. B. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview. Nanomaterials, 2020, 10(2), 292. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10020292>.
- 6 Bhaviripudi, S., Mile, E., Steiner, S. A., Zare, A. T., Dresselhaus, M. S., Belcher, A. M., & Kong, J. CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(6), 1516-1517. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0673332>.
- 7 D'Amato, R., Falconieri, M., Gagliardi, S., Popovici, E., Serra, E., Terranova, G., & Borsella, E. Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2013, 104, 461-469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.026>.

- 8 Hasan, S. A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res. J. Recent Sci*, 2015, 2277, 2502.
- 9 Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(3), 22-48. DOI: <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01>
- 10 Pimpin, A., & Srituravanich, W. Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, 2012, 16(1), 37-56. DOI: <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.1.37>.
- 11 Amendola, V., & Meneghetti, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 2009, 11(20), 3805-3821. DOI: <https://doi.org/10.1039/B900654K>.
- 12 Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mir, N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 2008, 27(17), 3514-3518. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020>.
- 13 Yew, Y. P., Shameli, K., Miyake, M., Khairudin, N. B. B. A., Mohamad, S. E. B., Naiki, T., & Lee, K. X. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1), 2287-2308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>.
- 14 Beveridge, J. S., Stephens, J. R., & Williams, M. E. (2011). The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 2011, 251-273. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-114041>
- 15 Gu, T., Zhang, Y., Khan, S. A., & Hatton, T. A. Continuous flow synthesis of superparamagnetic nanoparticles in reverse miniemulsion systems. *Colloid and Interface Science Communications*, 2019, 28, 1-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.10.005>.
- 16 Novoselova, L. Y. Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure

- and properties. *Applied Surface Science*, 2021, 539, 148275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148275>.
- 17 Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y., & Cong, H. Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 281, 102165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>.
- 18 James, M., Revia, R. A., Stephen, Z., & Zhang, M. Microfluidic synthesis of iron oxide nanoparticles. *Nanomaterials*, 2020, 10(11), 2113. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10112113>.
- 19 Marcelo, G. A., Lodeiro, C., Capelo, J. L., Lorenzo, J., & Oliveira, E. Magnetic, fluorescent and hybrid nanoparticles: From synthesis to application in biosystems. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 106, 110104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110104>.
- 20 Wallyn, J., Anton, N., & Vandamme, T. F. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A review. *Pharmaceutics*, 2019, 11(11), 601. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110601>.
- 21 Safarik, I., Horska, K., Pospiskova, K., & Safarikova, M. Magnetic techniques for the detection and determination of xenobiotics and cells in water. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012, 404(4), 1257-1273. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6056-x>.
- 22 Kabeer, M., Hakami, Y., Asif, M., Alrefaei, T., & Sajid, M. Modern solutions in magnetic analytical extractions of metals: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 130, 115987. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115987>.
- 23 Chen, G. D., Alberts, C. J., Rodriguez, W., & Toner, M. Concentration and purification of human immunodeficiency virus type 1 virions by microfluidic separation of superparamagnetic nanoparticles. *Analytical chemistry*, 2010, 82(2), 723-728. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac9024522>.

- 24 Soelberg, S. D., Stevens, R. C., Limaye, A. P., & Furlong, C. E. Surface plasmon resonance detection using antibody-linked magnetic nanoparticles for analyte capture, purification, concentration, and signal amplification. *Analytical chemistry*, 2009, 81(6), 2357-2363. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac900007c>.
- 25 Fenzl, C., Hirsch, T., & Baeumner, A. J. Nanomaterials as versatile tools for signal amplification in (bio) analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 79, 306-316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.018>.
- 26 Koesnarpadi, S., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticle coated humic acid (Fe₃O₄/HA). *Procedia Environmental Sciences*, 2015, 30, 103-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.018>
- 27 Subana, P. S., Manjunatha, C., Rao, B. M., Venkateswarlu, B., Nagaraju, G., & Suresh, R. Surface functionalized magnetic α -Fe₂O₃ nanoparticles: Synthesis, characterization and Hg²⁺ ion removal in water. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21, 100680. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100680>.
- 28 Miao, P., Shen, M., Ning, L., Chen, G., & Yin, Y. Functionalization of platinum nanoparticles for electrochemical detection of nitrite. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(7), 2011, 2407-2411.
- 29 Wei, X., Qi, L., Tan, J., Liu, R., & Wang, F. A colorimetric sensor for determination of cysteine by carboxymethyl cellulose-functionalized gold nanoparticles. *Analytica chimica acta*, 671(1-2), 2010, 80-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.006>.
- 30 Elbalkiny, H. T., Yehia, A. M., Safa'a, M. R., & Elshaharty, Y. S. Potentiometric diclofenac detection in wastewater using functionalized nanoparticles. *Microchemical Journal*, 145, 2019, 90-95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.017>.

- 31 Panda, S. K., Aggarwal, I., Kumar, H., Prasad, L., Kumar, A., Sharma, A., ... & Mishra, V. (2021). Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2487-2525. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>.
- 32 Tang, S. C., & Lo, I. M. (2013). Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water research*, 47(8), 2613-2632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>.
- 33 Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y., & Cong, H. (2020). Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in colloid and Interface Science*, 281, 102165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>.
- 34 Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу. [для студ. вищ. навч. закл.] / Студеняк Я.І., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Фершал М.В., Базель Я.Р - Ужгород, 2014, с.14-15.
- 35 Cîrcu, M., Radu, T., Porav, A. S., & Turcu, R. (2018). Surface functionalization of Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell nanoparticles with vinylimidazole-rare earth complexes: Synthesis, physico-chemical properties and protein interaction effects. *Applied Surface Science*, 453, 457-463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.096>.
- 36 М.В. Фершал, Т.О. Чонтош. Дослідження спектрофотометричних та протолітичних властивостей 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2022. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. –2022. с.113
- 37 Giakisikli, G., & Anthemidis, A. N. (2013). Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica chimica acta*, 789, 1-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021>. Bull, S. D., Davidson, M. G., Van den Elsen, J. M., Fossey, J. S., Jenkins, A.

- T. A.,
- 38 Jiang, Y. B., ... & James, T. D. (2013). Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly. *Accounts of chemical research*, 46(2), 312-326.
- 39 Vu, T. H., Serradji, N., Seydou, M., Brémond, É., & Ha-Duong, N. T. (2020). Electronic spectroscopic characterization of the formation of iron (III) metal complexes: the 8-HydroxyQuinoline as ligand case study. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 203, 110864. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110864>
- 40 Hall, D. G. (2005). Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives. Overview of their reactions and applications. *Boronic acids: preparation and applications in organic synthesis and medicine*, 1-99. DOI:10.1002/3527606548.
- 41 Jado, D., Siraj, K., & Meka, N. (2014). Electron donor-acceptor interaction of 8-hydroxyquinoline with citric acid in different solvents: spectroscopic studies. *Journal of Applied Chemistry*, 2014, 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/484361>.