

Наведено методика спектрофотометричного дослідження седиментаційної стійкості ліпідом-магнетитових суспензій (ЛМС). За допомогою вимірювання коефіцієнта пропускання проведено аналіз процесу седиментації наночастинок в суспензіях. Отримано спектри коефіцієнта пропускання для ЛМС. Визначено розміри частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною (ПАР) – моноацилгліцеролом, а також концентрація ЛМС

Ключеві слова: магнетит, ліпідом-магнетитова суспензія (ЛМС), стабілізуюча дія, поверхнево-активна речовина (ПАР), седиментаційна стійкість, спектрофотометрія, морфологічні характеристики ЛМС, дисперсність

Приведена методика спектрофотометрического исследования седиментационной устойчивости липидо-магнетитовых суспензий (ЛМС). С помощью измерения коэффициента пропускания проведен анализ процесса седиментации наночастиц в суспензиях. Получены спектры коэффициента пропускания для ЛМС. Определены размеры частиц магнетита, стабилизированных поверхностно-активным веществом (ПАВ) – моноацилглицеролом, а также концентрация ЛМС

Ключевые слова: липидо-магнетитовая суспензия (ЛМС), стабилизирующее действие, поверхностно-активное вещество (ПАВ), седиментационная устойчивость, спектрофотометрия, морфологические характеристики ЛМС, дисперсность

УДК 539.215.2:535.203.4

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.69826

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕДИМЕНТАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЛІПІДО- МАГНЕТИТОВИХ СУСПЕНЗІЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

О. В. Александров

Кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри

E-mail: alexandrov_a_v@inbox.ru

І. В. Цихановська

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: cikhanovskaja@rambler.ru

Т. Б. Гонтар

Старший викладач*

E-mail: taty-gontar@mail.ru

М. Г. Кокодій

Доктор технічних наук, професор,

Кафедра теоретичної фізики

Національний фармацевтичний університет

вул. Пушкінська, 53, м. Харків, Україна, 61002

E-mail: kokodiy.n.g@gmail.com

*Кафедра харчових та хімічних технологій

Українська інженерно-педагогічна академія

вул. Університетська, 16, м. Харків, Україна, 61003

1. Вступ

Дослідження магнетиту ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) та з'єднань на його основі є актуальною задачею сучасної науки. До перспективних напрямів застосування магнітних матеріалів з розвиненою поверхнею відноситься використання магнетиту як транспортного засобу для адресної доставки ліків у визначені ділянки організму [1–3]. Дослідження на об'єктах *in vivo* показали, що ліпідом-магнетитові суспензії на основі магнетиту при пероральному введенні в організм людини виявляють біологічну активність зі строком дії у межах 3–4 годин [4, 5]. Підвищення концентрації заліза в організмі зумовлює короткочасне зниження внутрішньочерепного лікворного тиску, активізує діяльність шлунку та дванадцятипалої кишки, посилює сечовиділення.

Магнетит також виявляє антиоксидантну активність, що сприяє подовженню строків зберігання жиромістячої продукції [6].

Добавки, які містять магнетит можна рекомендувати як протианемічний засіб за рахунок засвоюваного двовалентного заліза [5].

Оптимальна доза магнетиту складає 0,2–0,3 г на 70–80 кг маси тіла людини [5].

ЛМС володіє унікальним поєднанням плинності, і здібності відчутно взаємодіяти з магнітним полем. Її властивості визначаються сукупністю характеристик компонентів, що входять до її складу (твердої магнітної фази, дисперсійного середовища і стабілізатора), варіюючи якими можна в досить широких межах змінювати фізико-хімічні параметри ЛМС залежно від умов їх вживання [4–6].

Фізіологічна дія ліпідом-магнетитових суспензій суттєво залежить від їх стабільності у часі.

Тому, дослідження морфологічних характеристик ліпідом-магнетитових суспензій та їх седиментаційної стійкості, а також стабілізуючої дії домішок поверхнево-активних речовин є актуальною і важливою задачею.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Визначення седиментаційної стійкості суспензій та стабілізуючої дії домішок поверхнево-активних

речовин, вимірювання розмірів малих частинок та визначення їх концентрації в емульсіях, суспензіях – проблема, яка давно стоїть перед дослідниками і вирішується різними способами. Основні методи її вирішення викладені в монографіях і численних статтях. Так, в роботах [3] методами седиментації та ЯМР аналізувалися кінетика процесів осадження і стійкість суспензій з супермагнітними наночастинками оксиду феруму. Недоліками цього методу є неточність (в разі седиментації) і використання дорогого обладнання (ЯМР). Також віскозіметричним методом в комплексі з методом осадження досліджувалася стійкість суспензій з частинками магнетиту 0,3 мкм в діаметрі [7]. У даній методиці аналізу недостатня точність визначення стійкості суспензій.

Для оцінки седиментаційної стійкості суспензій широко застосовується флуоресцентний метод [8]. Проте, в даному контексті існують обмеження цього методу – стандартні флуоресцентні прилади представляють мало інформації про морфологічні характеристики суспензій.

Застосовуються нові експериментальні методи світлорозсіювання [9] – скануючий проточний цитометр, а також методи, засновані на еліпсоїдальній порожнині, які вимірюють індикатрису світлорозсіювання, дозволену по одному або двом кутам відповідно. Їх недоліком є поява відмінності в інтенсивності деполаризаційного бічного розсіювання між частинками суспензії однакового розміру, але з різним поверхневим зарядом, що призводить до появи похибок і зниження точності аналізу.

Дослідники [10] для характеристики морфології високодисперсних частинок використовують лазерні методи, засновані на вимірі розсіяного лазерного випромінювання. Недоліком цього методу є залежність результатів вимірювання від стану поверхні частинок в суспензії – більш точні результати виходять при аналізі частинок з гладкою і рівною поверхнею.

У роботах [11, 12] концентрація частинок в суспензії визначали за допомогою системного аналізатора диференціальної рухливості (DMA), напруга якого є функцією концентрації частинок. Однак, роздільна здатність приладу і точність вимірювання сильно змінюється в залежності від тиску і температури.

Тому, проблема визначення стійкості суспензій повністю не вирішена і зараз, так що постійно з'являються роботи з цього питання.

Очевидним методом її вирішення є спостереження і вимірювання розмірів частинок за допомогою мікроскопа [3, 7, 13]. Хоча і повільний цей метод, його перевага в наочності і простоті, але він дуже трудомісткий і погано піддається автоматизації. Для вимірювання наночастинок багато дослідників використовують електронні мікроскопи [8, 14] – громіздку і дорогую техніку. І в багатьох випадках, наприклад, при вимірюванні частинок в газових потоках цей метод непридатний, до того ж він дуже повільний.

Широко поширені оптичні методи [13–21]. Вони засновані на вимірюванні характеристик світла – розсіяного або поглиненого середовищем, що містить частинки. Однак ці методи далекі від завершення, хоча займаються ними давно. Одна з головних причин цього полягає в необхідності вирішення зворотної задачі – визначення властивостей частинок за результа-

тами їх взаємодії з випромінюванням. Тут виникають такі труднощі:

1. Зворотні задачі, як правило, некоректні. Малі похибки у вихідних даних приводять до великих похибок в отриманих результатах. Похибки ж у вихідних даних завжди присутні, тому що ці дані – результати експерименту.

2. Щоб зменшити похибки, використовується статистична обробка даних, а це вимагає проведення великої кількості обчислень.

Оптичні методи можна розділити на декілька груп.

1. Вимірювання форми індикатриси розсіяного світла. В класичних роботах з теорії дифракції [16–18] показано, що індикатриси розсіяння світла малими частинками має пелюстковий характер, і кутова ширина першого пелюстка ϕ залежить від співвідношення між розміром частинок r і довжиною хвилі випромінювання λ :

$$\phi = Q(m) \frac{\lambda}{r},$$

де Q – коефіцієнт, який залежить від комплексного показника заломлення матеріалу частинки m . В роботах [19, 20] описана експериментальна реалізація такого методу. Для підвищення точності в роботі [20] вимірюються також параметри поляризації розсіяного випромінювання.

Недоліками методу є трудомісткість вимірювання форми індикатриси розсіяння і необхідність знати показник заломлення m . Крім того, метод не можна застосувати для вимірювання розмірів наночастинок, бо ширина першого пелюстка індикатриси стає дуже великою, більшою 90° , і точність вимірювань значно зменшується.

2. Метод динамічного розсіяння світла. В основі цього методу лежить вимірювання флуктуацій інтенсивності розсіяного світла частинками, обумовлені броунівським рухом частинок [21]. Метод дозволяє вимірювати розміри наночастинок. Для мікрочастинок він непридатний, бо вони, на відміну від наночастинок, осідають на дно кювети, в якій знаходиться суспензія.

Недоліками методу є складність експериментального устаткування, яке повинне дати можливість вимірювати дуже малі інтенсивності розсіяного світла і неможливість вимірювання розмірів мікрочастинок.

3. Спектрофотометричний метод. Метод базується на вимірюванні коефіцієнту послаблення світла α системою частинок (суспензією, емульсією) [11, 14]. В експерименті вимірюється залежність коефіцієнта пропускання кювети з частинками від довжини хвилі світла і аналізі цієї залежності. Потім в теоретичній залежності $\alpha(\lambda)$, відомій з теорії дифракції, підбираються такі значення розміру частинок r , показника заломлення m та концентрації частинок N , щоб ця залежність найкращим чином проходила через експериментальні точки. В цьому – найбільша трудність обробки даних. В кожній з робіт [13–21] та інших ця задача розв'язується по-своєму.

Здебільшого оптичні методи можна розділити на дві групи. У першій вимірюються форма індикатриси розсіяння світла частинками і характер її поляризації, в другій – залежність послаблення світла системою частинок від довжини хвилі. Проте в літературних джерелах не знайдено фактів використання методу спектрофотометрії для дослідження морфології та се-

диментаційної стійкості ліпідом-магнетитових суспензій. Нижче буде описано підхід до розв'язання задачі, який застосували автори.

Описані нижче дослідження відносяться до другої групи. За допомогою спектрофотометра знімалася залежність коефіцієнта пропускання світла кюветою, в якій знаходилася ліпідом-магнетитова суспензія, яка містить досліджувані частинки, від довжини хвилі.

Дана робота присвячена дослідженню спектрофотометричним методом морфологічних характеристик ліпідом-магнетитових суспензій (ЛМС) та їх седиментаційної стійкості, а також стабілізуючої дії домішок поверхнево-активних речовин.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є розробка метода оцінки седиментаційної стійкості ліпідом-магнетитових суспензій, визначення дисперсності, розміру частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною, а також концентрації суспензії.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- аналіз залежності коефіцієнта пропускання світла ліпідом-магнетитовою суспензією (ЛМС) від довжини хвилі та від часу витримки ЛМС при різних довжинах хвиль світла та оцінка стійкості суспензії у часі;
- визначення радіусу частинок суспензії (r) на підставі показнику степеня (q) та параметра (ρ);
- визначення концентрації частинок магнетиту в суспензії та аналіз зміни концентрації частинок магнетиту в ЛМС з часом;
- аналіз залежності коефіцієнту пропускання від часу витримки ЛМС при різних довжинах хвиль світла та оцінка стійкості суспензії у часі;
- визначення радіусу частинок суспензії (r) на підставі показнику степеня (q) та параметра (ρ);
- визначення концентрації частинок магнетиту в суспензії;
- аналіз зміни концентрації частинок магнетиту в ЛМС з часом.

4. Матеріали та методи дослідження седиментаційної стійкості ліпідом-магнетитових суспензій

4.1. Досліджувані речовини та обладнання, що використовували в експерименті

При отриманні суспензій було використано ультратонкий магнетит, який було синтезовано згідно з відомим методом співосадження солей дво- та трьохвалентного феруму в лужному середовищі [14].

Синтезований магнетит являє собою високодисперсний порошок чорного кольору з розміром частинок 30–60 нм.

В дослідженні використовувалась олія соняшникова рафінована дезодорована у відповідності до ДСТУ 4492:2005; олія кукурудзяна не рафінована ДСТУ ГОСТ 8808-2003 «Олія кукурудзяна. Технічні умови (ГОСТ 8808-2000. IDT)»; олія соєва не рафінована ДСТУ 4534:2006 «Олія соєва. Технічні умови»; жир свинячий за ГОСТ 25292-82; яловичий жир ГОСТ 1288-41; саломас нерафінований для марга-

ринової промисловості ТУ9145-181-00334534-96, ТУ15.4-13304871-005:2005; замінник молочного жиру «Віолія – молжир 3» ТУ15.4-13304871-005:2005, ГОСТ Р 53796-2010; кондитерський жир «Шортелінг» ТУ У 15.4-00373758:022-2006; ПАР (моноацилгліцерол) Dimodan HP.

Ліпідом-магнетитові суспензії (ЛМС) отримували за технологією [5], згідно з якою є стадія пептизації.

Отримані цим способом ЛМС з магнетитом в якості дисперсної фази та рослинних, або тваринних жирів в якості дисперсійного середовища мають високу стійкість в гравітаційному і магнітному полях.

Дослідження стійкості та концентрації суспензій, морфологічних особливостей частинок проводили з використанням спектрофотометрії (спектрометр Spekol 11).

4.2. Методика визначення стійкості, дисперсності та концентрації ліпідом-магнетитових суспензій

Суть метода полягає в аналізі спектра послаблення суспензії з наночастинками. Вимірюється залежність коефіцієнта пропускання T кювети з суспензією від довжини хвилі λ оптичного випромінювання, що проходить через кювету. В основі спектрофотометричного метода аналізу лежить закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світла, яке пройшло через кювету, l – товщина шару суспензії в кюветі (1,0 см), α – коефіцієнт послаблення світла.

Коефіцієнт пропускання T визначається за формулою:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світла, яке пройшло через кювету, T – коефіцієнт пропускання, ч. о.

Коефіцієнт послаблення α пов'язаний з коефіцієнтом пропускання T наступною формулою:

$$\alpha = -\frac{\ln T}{l}, \quad (3)$$

де l – товщина шару суспензії в кюветі (1,0 см), T – коефіцієнт пропускання, ч. о.

Типовий вигляд експериментальної залежності $\alpha(\lambda)$ для кукурудзяно-магнетитової суспензії наведено в табл. 2 та на рис. 3. При цьому α_i та λ_i визначали за формулами (4), (5):

$$\alpha_i = -\ln(T_i/100)/l, \quad (4)$$

$$\lambda_i = \lambda_0/n_0, \quad (5)$$

де λ_0 – довжина хвилі в повітрі, мкм (нм), λ_i – довжина хвилі в жирі (олії), мкм (нм), l – розмірний параметр (товщина) кювети (1 см або 10^{-2} м), T – коефіцієнт пропускання, %, $n_0=1,47$ – показник заломлення дисперсійного середовища (кукурудзяної олії), визначений експериментально.

З теорії розсіяння світла на малих частинках [23, 24] відомо, що залежність $\alpha(\lambda)$ добре описується степеневою функцією

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{\lambda^q}, \quad (6)$$

де A – коефіцієнт, який не залежить від довжини хвилі, q – показник степеня, значення якого залежить від співвідношення між розміром частинок r , μm (нм) і довжиною хвилі світла λ , mkm (нм).

Для знаходження q прологарифмуємо рівняння (6): $\ln\alpha = \ln A - q \ln \lambda$.

В табл. 3 та на рис. 4 наведено результати розрахунку $\ln\alpha_i$ і $\ln\lambda_i$ та графік залежності: $\ln\alpha_i = f(\ln\lambda_i)$.

Тангенс кута (кут приблизно 60°) нахилу кривої на рис. 4 відповідає q і дорівнює 1,657, тобто $q=1,657$. Значення параметра A знаходимо зі $\ln A$, який є відрізком осі ординат, відсіченим кривою на рис. 4: $\ln A=1,12$. Звідси A дорівнює 44,8.

Значення параметрів A і q в формулі (6) були також знайдені за допомогою методу найменших квадратів: $A=44,8$, $q=1,657$.

З теорії розсіяння світла відомо також, що коефіцієнт послаблення визначається за формулою (7)

$$\alpha = \pi r^2 N Q(\rho, m), \quad (7)$$

де N – концентрація частинок у суспензії, cm^{-3} , r – розмір частинок, μm (нм), Q – фактор ефективності послаблення світлового потоку, $\rho=2\pi r/\lambda$ – розмірний параметр, $m=p-ik$ – комплексний показник заломлення, p – показник заломлення, k – показник поглинання $i=\sqrt{-1}$ – уявна одиниця.

Визначивши з експериментальних даних показник степеня q (рис. 4), можна знайти параметр ρ . Це можна зробити за допомогою теоретичної кривої (рис. 5). На рис. 5 показана теоретична крива залежності (7) $q=f(\rho)$ суцільною лінією, яка розрахована для магнетиту з комплексним показником заломлення $m=2-0,04i$. Це табличне значення його показника заломлення відносно повітря. Оскільки частинки знаходилися в кукурудзяній олії з показником заломлення $n_0=1,47$, то при розрахунках величини ρ бралось значення показника заломлення частинок відносно цього середовища $m/n_0=1,36-0,027i$. З теоретичної кривої (рис. 5) випливає, що показнику степеня $q=1,657$ відповідає значення параметра $\rho=0,483$.

Ця формула показує – яка частина енергії видаляється з світлового потоку частинками, що знаходяться в суспензії. Частинки можуть і поглинати, і розсіювати світло. Якби в даній ситуації були справедливі закони геометричної оптики, ця частина дорівнювала б $\pi r^2 N$ – площі поперечного перетину всіх частинок, на які падає світло. Оскільки розміри частинок порівняні з довжиною хвилі світла, ефективний поперечний переріз залежить від співвідношення r/λ .

Поправка на це дається множником Q . Його значення залежить від параметра ρ і комплексного показника заломлення частинок m .

При розрахунках форма частинки вважається сферичною. Реальні частинки, звичайно, мають неправильну форму. Але при хаотичному розташуванні їх в просторі результати розрахунків для сферичних частинок добре співпадають з результатами експерименту.

Формули для розрахунку фактора ефективності послаблення Q добре відомі в теорії розсіяння світла [16, 17].

З комбінації формул (6) і (7) витікає, що

$$q = \frac{\rho}{Q(\rho, m)} \frac{\partial Q(\rho, m)}{\partial \rho}, \quad (8)$$

де q – показник степеня у нашому випадку дорівнює 1,657, Q – фактор ефективності послаблення світлового потоку, $\rho=2\pi r/\lambda$ – розмірний параметр, r – розмір частинок, μm (нм), λ – довжина хвилі світла в жирі (олії), mkm (нм), $m=p-ik$ – комплексний показник заломлення, p – показник заломлення, k – показник поглинання $i=\sqrt{-1}$ – уявна одиниця.

Це рівняння зв'язує величини q і ρ . Радіус частинок r можна знайти із співвідношення $\rho=2\pi r/\lambda$. При цьому використовується значення довжини хвилі світла в середовищі – кукурудзяній олії. Береться середнє значення довжини хвилі в досліджуваному діапазоні:

$$\lambda_{\text{cp}} = \frac{\lambda_{\text{max}} + \lambda_{\text{min}}}{2} = 0,503 \mu\text{m},$$

де λ_{max} – максимальна довжина хвилі в жирі (олії), mkm (нм), λ_{min} – мінімальна довжина хвилі в жирі (олії), $\lambda_{\text{ср.}}$ – середня довжина хвилі в жирі (олії), mkm (нм).

Тоді

$$r = \frac{\rho \lambda_{\text{cp}}}{2\pi} = 0,039 \mu\text{m}, \quad d = 2r = 0,078 \mu\text{m}.$$

Знаючи розмір частинок, можна за допомогою формули (9) знайти їх концентрацію в суспензії:

$$N = \frac{\alpha}{\pi r^2 Q(\rho, m)}, \quad (9)$$

де N – концентрація частинок у суспензії, cm^{-3} , r – розмір частинок, μm (нм), Q – фактор ефективності послаблення світлового потоку, $\rho=2\pi r/\lambda$ – розмірний параметр, $m=p-ik$ – комплексний показник заломлення, p – показник заломлення, k – показник поглинання $i=\sqrt{-1}$ – уявна одиниця, α – коефіцієнт послаблення світла.

5. Результати досліджень седиментаційної стійкості та морфологічних характеристик ЛМС

Результати вимірювання коефіцієнту пропускання (T , %) в залежності від довжини хвилі світла (λ , нм) у часі (співвідношення Fe_3O_4 :ПАР=0,05:0,70 мас. %) наведені в табл. 1, 2 та на рис. 1–4.

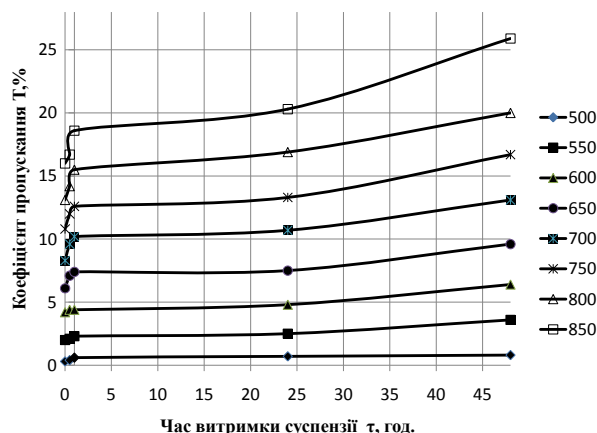


Рис. 1. Залежність коефіцієнту пропускання (T , %) від довжини хвилі світла λ (нм) у часі для кукурудзяно-магнетитової суспензії

Таблиця 1

Результати вимірювання коефіцієнту пропускання (Т, %) в залежності від довжини хвилі світла (λ, нм) у часі для кукурудзяно-магнетитової суспензії

| λ, нм | Коефіцієнт пропускання Т, % | | | | | ΔТ, % |
|-------|-------------------------------|------|------|------|------|-------|
| | Час витримки суспензії τ, год | | | | | |
| | 0 | 0,5 | 1,0 | 24,0 | 48,0 | |
| 500 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 62,5 |
| 550 | 2,0 | 2,1 | 2,3 | 2,5 | 3,6 | 44,4 |
| 600 | 4,2 | 4,4 | 4,4 | 4,8 | 6,4 | 34,4 |
| 650 | 6,1 | 7,1 | 7,4 | 7,5 | 9,6 | 36,5 |
| 700 | 8,3 | 9,6 | 10,2 | 10,7 | 13,1 | 36,6 |
| 750 | 10,8 | 12,0 | 12,6 | 13,3 | 16,7 | 35,3 |
| 800 | 13,1 | 14,2 | 15,5 | 16,9 | 20,0 | 34,5 |
| 850 | 16,0 | 16,7 | 18,6 | 20,3 | 25,9 | 38,2 |

Типовий вигляд експериментальної залежності α(λ) для кукурудзяно-магнетитової суспензії наведено в табл. 2 та на рис. 3. При цьому α_i та λ_i визначали за формулами (4, 5) n₀=1,47 – показник заломлення дисперсійного середовища (кукурудзяної олії), визначений експериментально.

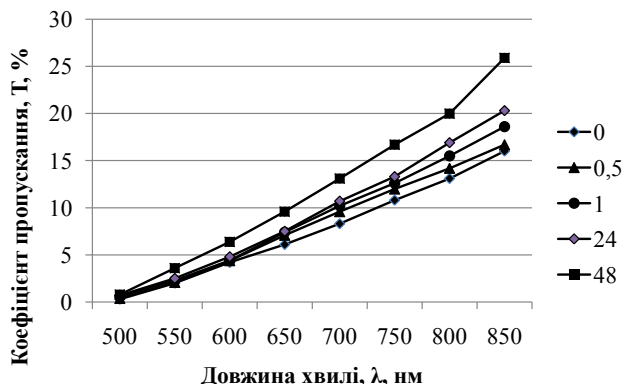


Рис. 2. Залежність коефіцієнту пропускання (Т, %) від часу витримки кукурудзяно-магнетитової суспензії (τ, год) при різних довжинах хвиль світла (λ = від 500 до 850 нм)

Таблиця 2

Результати розрахунку λ_i та α_i суспензії

| λ ₀ (нм) – Т _i (%); Т _i (д. о.) | λ _i , мкм | -ln T _i | α _i , м ⁻¹ |
|---|----------------------|--------------------|----------------------------------|
| 500–0,3; 0,03 | 0,340 | 5,81 | 581 |
| 550–2,0; 0,02 | 0,374 | 3,91 | 391 |
| 600–4,2; 0,042 | 0,408 | 3,17 | 317 |
| 650–6,1; 0,061 | 0,442 | 2,80 | 280 |
| 700–8,3; 0,083 | 0,476 | 2,49 | 249 |
| 750–10,8; 0,108 | 0,510 | 2,23 | 223 |
| 800–13,1; 0,131 | 0,544 | 2,03 | 203 |
| 850–16,0; 0,160 | 0,578 | 1,84 | 184 |

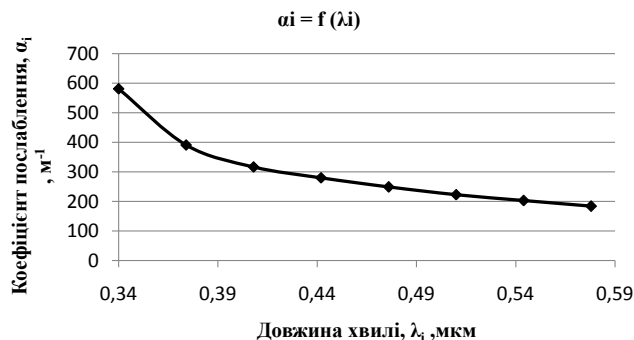


Рис. 3. Залежність коефіцієнта послаблення світла (α, м⁻¹) в кукурудзяно-магнетитової суспензії від довжини хвилі (λ, мкм)

В табл. 3 та на рис. 4 наведено результати розрахунку lnα_i і lnλ_i та графік залежності: lnα_i=f(lnλ_i).

Таблиця 3

Результати розрахунку lnα_i і lnλ_i суспензії

| λ ₀ (нм) | λ _i , мкм | -ln λ _i | α _i , м ⁻¹ | ln α _i |
|---------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| 500 | 0,340 | 1,120 | 581 | 6,365 |
| 550 | 0,374 | 0,998 | 391 | 5,969 |
| 600 | 0,408 | 0,896 | 317 | 5,759 |
| 650 | 0,442 | 0,815 | 280 | 5,635 |
| 700 | 0,476 | 0,742 | 249 | 5,517 |
| 750 | 0,510 | 0,673 | 223 | 5,407 |
| 800 | 0,544 | 0,609 | 203 | 5,313 |
| 850 | 0,578 | 0,548 | 184 | 5,215 |

Тангенс кута (кут приблизно 60°) нахилу кривої на рис. 4 відповідає q і дорівнює 1,657, тобто q=1,657. Значення параметра А знаходимо зі lnА, який є відрізком осі ординат, відсіченим кривої на рис. 4: lnА=1,12. Звідси А дорівнює 44,8. Значення параметрів А і q в формулі (6) були також знайдені за допомогою методу найменших квадратів: А=44,8, q=1,657.

Визначивши з експериментальних даних показник степені q (рис. 4), можна знайти параметр ρ. Це можна зробити за допомогою теоретичної кривої (рис. 5). На рис. 5 показана теоретична крива залежності (7) q=f(ρ).

З теоретичної кривої (рис. 5) впливає, що показнику степені q=1,657 відповідає значення параметра ρ=0,483.

Радіус частинок r знайшли із співвідношення ρ=2πr/λ. При цьому використовували значення довжини хвилі світла в середовищі – кукурудзяній олії. Брали середнє значення довжини хвилі в досліджуваному діапазоні (λ – від 500 до 850 нм).

$$\lambda_{cp} = \frac{\lambda_{max} + \lambda_{min}}{2} = 0,503 \mu m.$$

Тоді:

$$r = \frac{\rho \lambda_{cp}}{2\pi} = 0,039 \mu m, \quad d = 2r = 0,078 \mu m.$$

Знаючи розмір частинок, за допомогою формули (9) знайшли їх концентрацію в суспензії. В табл. 4 та на рис. 6 наведено результати вивчення зміни кількості (концентрації) часток в 1 см³ суспензії протягом 45 діб.

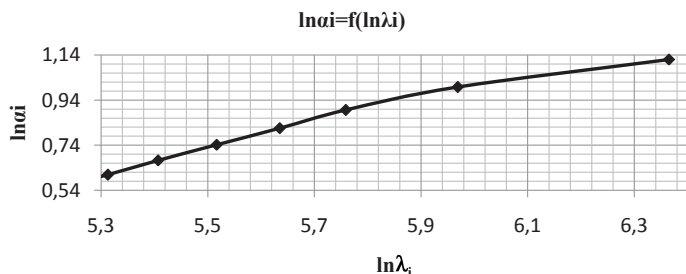


Рис. 4. Залежність логарифму коефіцієнту послаблення світла ($\ln\alpha$) від логарифму довжини хвилі ($\ln\lambda$) в кукурудзяно-магнетитовій суспензії

Таблиця 4

Кількість часток в 1 см^3 кукурудзяно-магнетитовій суспензії

| Кількість часток магнетиту в 1 см^3 суспензії | Час витримки КМС, t, год | | | | | |
|--|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | 0,5 | 1,0 | 24,0 | 48,0 | 1080,0 |
| | $1,33 \cdot 10^{12}$ | $1,32 \cdot 10^{12}$ | $1,30 \cdot 10^{12}$ | $1,23 \cdot 10^{12}$ | $1,13 \cdot 10^{12}$ | $1,09 \cdot 10^{12}$ |

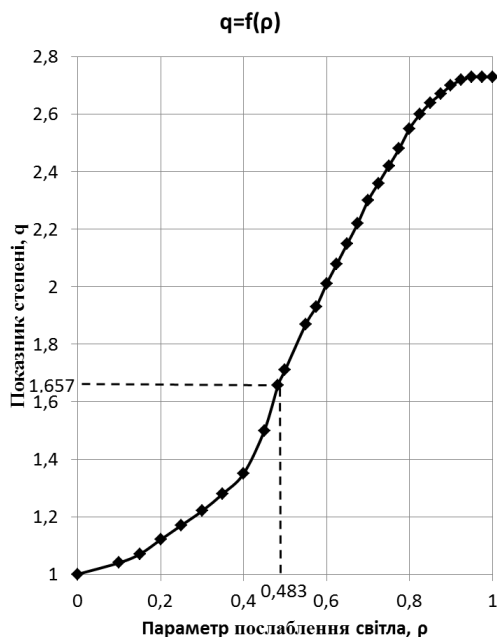


Рис. 5. Визначення розмірів частинок магнетиту у кукурудзяно-магнетитовій суспензії (теоретична крива)

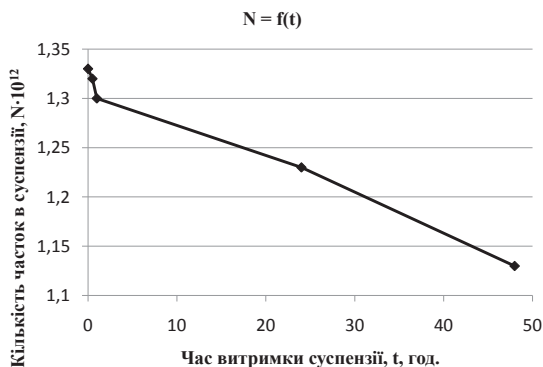


Рис. 6. Зміна концентрації частинок магнетиту в кукурудзяно-магнетитовій суспензії з часом

За експериментальними даними, наведеними в табл. 4 і на рис. 6 можливо судити про седиментаційну стійкість та дисперсність ЛМС.

6. Обговорення результатів дослідження стійкості ЛМС

Синтезований методом хімічної конденсації магнетит являє собою високодисперсний порошок чорного кольору. Раніше приведені авторами цитоморфологобіофізичні дослідження магнетиту довели його корисні властивості та благотворний вплив на організм людини [5]. Тому, при розробці нових форм дієтичних та харчових добавок найбільш доцільною в якості дисперсної фази в ліпідних суспензіях використовувати нетоксичну та корисну речовину – магнетит (Fe_3O_4).

Одержані різні ліпідно-магнетитові суспензії.

Спектрофотометричним методом була проведена оцінка седиментаційної стійкості ліпідно-магнетитових суспензій, а також визначено розміри частинок магнетиту з ПАР та їх концентрація в суспензіях, наприклад, діаметр часточок в кукурудзяно-магнетитовій суспензії дорівнює 78 нм.

Аналіз рис. 1 та табл. 1 показує, що з плином часу (0–48,0 год) та зростанням довжини хвилі (500–850 нм) спостерігається поступове збільшення коефіцієнта пропускання з 0,3 % (500 нм) до 16,0 % (800 нм) при 0 годинах витримки суспензії; з 0,8 % (500 нм) до 25,9 % (800 нм) при максимальному часу витримки суспензії (48 годин).

З табл. 1 та рис. 2 також видно, що найбільша зміна коефіцієнта пропускання (ΔT , %) з плином часу спостерігається при довжинах хвиль 500 та 550 нм (62,5 і 44,4 %) відповідно. При інших довжинах хвиль ΔT дорівнювало приблизно 36 %. Тому з урахуванням точності колориметричного методу аналізу для визначення стійкості суспензії краще рекомендувати довжини хвиль, при яких точність визначення буде вище, тобто 650–700 нм; далі ΔT починає змінюватися стрибками (то росте, то падає).

Дослідження показали, що усі суспензії (в яких дисперсійним середовищем використовували кукурудзяну, соняшникову, соєву олії, яловичий та свинячий жири, кондитерські жири, саломас) достатньо стійкі у часі. В роботі досліджувалися різні співвідношення компонентів ліпідно-магнетитових суспензій, при цьому, кращі результати за стійкістю показали суспензії, в яких співвідношення Fe_3O_4 : ПАР=0,02 г: 0,35 г або 0,04 мас. %: 0,70 мас. % та 0,025: 0,35 г або 0,05 мас. %: 0,70 мас. %. Та оскільки дослідження спиралися на медико-біологічні вимоги, був зупинений вибір на суспензіях із співвідношенням Fe_3O_4 : ПАР=0,025 г: 0,35 г або 0,05 мас. %: 0,70 мас. %.

Визначена концентрація (кількість частинок в 1 см^3) суспензії, яка, наприклад, під час виготовлення дорівнює $N=1,33 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$.

Встановлено зменшення у часі кількості частинок магнетиту з ПАР в 1 см^3 кукурудзяно-магнетитовій суспензії: за 48 годин концентрація в 1 см^3 зменшилась з $1,33 \cdot 10^{12}$ до $1,13 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$.

Аналіз табл. 4 та рис. 6 вказує на те, що кількість часток у шарі суспензії через 0,5 години зменшується

на 0,87 %, через 1,0 годину – на 2,25 %; через 24 години – на 9,65 %, через 48 годин – на 15,22 % і через 45 діб – на 18,17 %. Отримані дані свідчать про часткову однорідність часток магнетиту – в першу добу осідають найкрупніші частинки.

7. Висновки

1. Проведена оцінка седиментаційної стійкості ліпідом-магнетитових суспензій (в яких дисперсійним середовищем використовували кукурудзяну, соняшникову, соєву олії, яловичий та свинячий жири, кондитерські жири, саломас). Усі суспензії достатньо стійкі у часі. Кращі результати за стійкістю показали суспензії, в яких співвідношення Fe_3O_4 : ПАР=0,02 г: 0,35 г або 0,04 мас. %: 0,70 мас. % та 0,025 : 0,35 г або 0,05 мас. %:

0,70 мас. %. Визначено розміри частинок магнетиту з ПАР. Діаметр частинок складає 78 нм.

2. Встановлено, що з плином часу (0–48,0 год) та зростанням довжини хвилі (500–850 нм) спостерігається поступове збільшення коефіцієнта пропускання з 0,3 % (500 нм) до 16,0 % (800 нм) при 0 годинах витримки суспензії; з 0,8 % (500 нм) до 25,9 % (800 нм) при максимальному часу витримки суспензії (48 годин).

3. Визначена концентрація частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною – концентрація (кількість частинок в 1 см^3) під час виготовлення суспензії дорівнює $N=1,33 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Встановлено незначне зменшення у часі кількості частинок магнетиту з ПАР в 1 см^3 суспензії: за 48 годин концентрація зменшилась з $1,33 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до $1,13 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. За 1 год. концентрація зменшується приблизно на 2,25 %.

Література

1. Chapa Gonzalez, C. Development of Antibody – Coated Magnetite Nanoparticles for Biomarker Immobilization [Text] / C. Chapa Gonzalez, C. A. Martínez Pérez, A. Martínez Martínez, I. Olivás Armendáriz, O. Zavala Tapia, A. Martel-Estrada, P. E. García-Casillas // Journal of Nanomaterials. – 2014. – P. 1–7. doi: 10.1155/2014/978284
2. Unterweger, H. Development and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles with a cisplatin – bearing polymer coating for targeted drug delivery [Text] / H. Unterweger, R. Tietze, C. Janko, J. Zaloga, S. Lyer, N. Taccardi et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2014. – Vol. 1. – P. 3659–3676. doi: 10.2147/ijn.s63433
3. Mamani, J. B. Particokinetics: computational analysis of the superparamagnetic iron oxide nanoparticles deposition process [Text] / J. B. Mamani, T. T. Sibov, C. A. Caous, Jr. E. Amaro, L. F. Gamarra // International Journal of Nanomedicine. – 201. – P. 2699–2712. doi: 10.2147/ijn.s30074
4. Цихановская, И. В. О перспективах использования магнетита в качестве биологически активных добавок [Текст]: тез. док. 2-ой межд. науч.-тех. конф. / И. В. Цихановская, Т. А. Оноприенко, В. А. Коваленко, В. И. Оноприенко // Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли. – Харьков, НИИ масел и жиров, 2009. – С. 53–54.
5. Илюха, Н. Г. Технология производства и показатели качества пищевой добавки на основе магнетита [Текст] / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, В. А. Коваленко, И. В. Цихановская // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т. 6, № 10 (48). – С. 32–35. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/5847/5271>
6. Денисова, А. Ю. Дослідження впливу жиром-магнетитової суспензії на термін зберігання тваринних жирів. Ч. 1 [Текст]: тез. доп. Міжнар. наук.-практ. конф. / А. Ю. Денисова, И. В. Цихановская, О. Б. Скородумова, Я. М. Гончаренко, Г. О. Приймак, І. В. Шевченко // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Економічна стратегія і перспективи розвитку сфери торгівлі та послуг. – Х., ХДУХТ, 2013. – С. 71–72.
7. Cho, J. Characterization of particle aggregation in a colloidal suspension of magnetite particles Original Research Article [Text] / J. Cho, S. Koo // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 27. – P. 218–222. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.038
8. Lou, W. On the Electromagnetic Scattering and Absorption of Agglomerated Small Spherical Particles [Text] / W. Lou, T. T. Charalalampopoulos // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1994. – Vol. 27, Issue 11. – P. 2258–2270. doi: 10.1088/0022-3727/27/11/004
9. Xu, R. Particle Characterization: Light Scattering Methods [Text] / R. Xu. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 410 p.
10. Di Stasio, S. Feasibility of an Optical Experimental Method for the Sizing of Primary Spherules in Sub-Micron Agglomerates by Polarized Light Scattering [Text] / S. Di Stasio // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2000. – Vol. 70, Issue 4. – P. 635–643. doi: 10.1007/s003400050872
11. Mulholland, G. W. Measurement of 100 nm and 60 nm Particle Standards by Differential Mobility Analysis [Text] / G. W. Mulholland, M. K. Donnelly, Ch. R. Hadwood, S. R. Kukuck, V. A. Hackley, D. Y. H. Pui // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2006. – Vol. 111, Issue 4. – P. 257–312. doi: 10.6028/jres.111.022
12. Иванов, Л. А. Изменение световозвращения от стеклянных микрошариков и прогон качества свето-возвращающих покрытий [Текст] / Л. А. Иванов, Д. В. Кизеветтер, Н. Н. Киселев и др. // Опт. журн. – 2006. – Т. 73, № 1. – С. 35–40.
13. Кизеветтер, Д. В. Одновременное измерение размеров и скорости движения частиц [Текст] / Д. В. Кизеветтер, В. И. Малюгин // Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79, № 2. – С. 90–95.
14. Ershov, A. E. Effects of Size Polydispersity on the Extinction Spectra of Colloidal Nanoparticle Aggregates [Text] / A. E. Ershov, I. L. Isaev, P. N. Semina, V. A. Markel, S. V. Karpov // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. doi: 10.1103/physrevb.85.045421
15. Карпов, С. В. Оптические спектры коллоидов серебра с позиции физики фракталов [Текст] / С. В. Карпов, И. Л. Исаев, А. П. Гаврилук // Коллоид. журн. – 2009. – Т. 71, № 3. – С. 314.

16. Ван де Хюлст, Г. Рассеяние света малыми частицами [Текст] / Г. Ван де Хюлст. – М.: ИЛ, 1961. – 536 с.
17. Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation [Text] / M. Kerker. – N.Y., London, Academic Press, 1969. – 666 p.
18. Xu, R. Particle Characterization: Light Scattering Methods [Text] / R. Xu. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 410 p.
19. Di Stasio, S. Feasibility of an Optical Experimental Method for the Sizing of Primary Spherules in Sub-Micron Agglomerates by Polarized Light Scattering [Text] / S. Di Stasio // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2000. – Vol. 70, Issue 4. – P. 635–643. doi: 10.1007/s003400050872
20. Кизеветтер, Д. В. Одновременное измерение размеров и скорости движения частиц [Текст] / Д. В. Кизеветтер, В. И. Малюгин // Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79, № 2. – С. 90–95.
21. Papok, I. M. Using the dynamic light-scattering method for the analysis of a blood-serum model solution [Text] / I. M. Papok et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. – 2012. – Vol. 67, Issue 5. – P. 452–456.
22. Патент. на корисну модель № 54284, МПК С 01 G 49/00. Спосіб отримання магнетиту [Текст] / Люха М. Г, Цихановська І. В., Барсова З. В., Тимофеева В. П., Ведерникова І. О. – опубл. 10.11.2010. Бюл. № 21. – 4 с.
23. Кленин, В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных частиц [Текст] / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин. – Саратов: Изд-во СГУ, 1977. – 176 с.
24. Кленин, В. И. Практикум по коллоидной химии [Текст] / В. И. Кленин. – М.: Соль, 1996. – 56 с.