

Метадами фотометрії та електронної мікроскопії визначені функції розподілу частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною, за розмірами, і їх комплексний показник заломлення. За допомогою вимірювання коефіцієнта пропускання виконаний аналіз процесу седиментації наночастинок в ліпідно-магнетитових суспензіях різного складу і концентрації. За тимчасовим залежностям коефіцієнта пропускання розрахований ефективний середній радіус наночастинок. Ці частинки синтезовані як компонент біологічно-активних та харчових добавок

Ключові слова: магнетит, фотометрія, електронна мікроскопія, розмір частинок, стійкість, ліпідно-магнетитова суспензія

Метадами фотометрії та електронної мікроскопії определены функции распределения частиц магнетита, стабилизированных поверхностно-активным веществом, по размерам, и их комплексный показатель преломления. С помощью измерения коэффициента пропускания выполнен анализ процесса седиментации наночастиц в липидно-магнетитовых суспензиях различного состава и концентрации. По временным зависимостям коэффициента пропускания рассчитан эффективный средний радиус наночастиц. Эти частицы синтезированы как компонент биологически-активных и пищевых добавок

Ключевые слова: магнетит, фотометрия, электронная микроскопия, размер частиц, устойчивость, липидно-магнетитовая суспензия

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ ЛІПІДО- МАГНЕТИТОВИХ СУСПЕНЗІЙ МЕТОДАМИ ФОТОМЕТРІЇ І ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

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

Н. А. Доценко

Кандидат технічних наук, асистент

Кафедра загальнотехнічних дисциплін

Миколаївський національний аграрний університет

вул. Паризької Комуни, 9, м. Миколаїв, Україна, 54010

E-mail: gorbenkonatalija@rambler.ru

*Кафедра харчових та хімічних технологій

Українська інженерно-педагогічна академія

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

1. Вступ

На сьогоднішній день важливим завданням, яке стоїть перед харчовою промисловістю, є розширення асортименту продукції з підвищеною харчовою цінністю і тривалим терміном зберігання, а також економія дефіцитних видів сировини [1].

Для нормального функціонування організм людини повинен отримувати харчові речовини і енергію в кількостях, які адекватні своїм витратам. За останній час багато уваги в харчуванні приділяється ліпідам (тваринним жирам і оліям) – продуктам з високими харчовими та енергетичними показниками.

Істотний вплив на харчові властивості (якість) ліпідів надають їх хімічні перетворення під дією температури, води, інших інгредієнтів [2].

Присутність продуктів хімічних і термічних перетворень в ліпідах (жирах, оліях) значно погіршує їх харчові, енергетичні та органолептичні показники, а також ускладнює технологічну переробку і засвоєння організмом [3, 4].

Тому є актуальним вирішення проблеми хімічних перетворень (в основному, окиснення) ліпідів – оскільки ці продукти відповідальні за псування і скорочення термінів придатності жирів, олій, жирових і жиромісних харчових продуктів; зниження їх харчової цінності і фізіологічної безпеки [2–5].

В якості антиоксиданта досліджений магнетит – подвійний оксид дво-, і тривалентного феруму (FeO·Fe₂O₃) [6].

З огляду на позитивний вплив самого магнетиту на організм людини [7] і застосування Fe₃O₄ як джерела

засвоюваного феруму [8], можливо його використання в продуктах харчування з метою збагачення організму Fe (II) і створення протианемічної групи продуктів (для лікування і профілактики).

Весь цей комплекс отриманих даних дозволяє рекомендувати Fe₃O₄ в якості харчової добавки комплексної дії в ліпідно-магнетитових суспензіях (ЛМС), в яких дисперсійним середовищем є ліпіди (рослинні масла – олії, топлени тваринні жири і жирно-олійні композиції) [4–6, 9].

Тому створення стійких у часі ЛМС; аналіз процесу їх седиментації; визначення розмірів стабілізованих частинок магнетиту Fe₃O₄, функції розподілу за розмірами та їх комплексного показника заломлення є актуальною і важливою задачею.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Оскільки багато фізико-хімічних властивостей наночастинок, на відміну від об'ємних матеріалів, сильно залежать від їх розміру, останнім часом проявляється значний інтерес до методів вимірювання розмірів наночастинок у суспензіях (розчинах), внаслідок цього необхідна розробка комплексу методів аналізу для вимірювання параметрів наночастинок.

Крім того, для підвищення показників якості продукції, що виготовляється з різних матеріалів (сплави, графітові вироби, пластмаси, фармацевтичні препарати, косметичні вироби, харчові продукти та ін.), в процесі їх отримання зараз все ширше застосовуються нанопорошки (зокрема ферити, магнетит і т. д.). Тому одним з перспективних напрямків сучасної науки є розробка нанотехнологій – сукупності методів отримання та використання наночастинок [10].

Наноматеріали діляться на «наноструктуровані» матеріали і нанодисперсії (наносуспензії). Нанодисперсії складаються з дисперсійного середовища (вакуум, газ, рідина або тверде тіло), в якій розподілені ізольовані один від одного наночастинки [11]. Лінійні розміри (від 1 до 100 нм) наночастинок мають один порядок величини; зазвичай, наночастинки мають сфероподібну форму. В силу унікальних властивостей (наприклад, магнітних, бактериостатических, бактерицидних – як у магнетиту) і своїх розмірів наночастинки вимагають ретельного вивчення. Існує понад 20 способів отримання наночастинок [11] і їх умовно можна розбити на чотири групи:

- шляхом хімічних реакцій в розчині або газовій фазі отримують молекулярні кластери;
- конденсацією в газовій фазі шляхом первісного випаровування отримують газофазного кластери;
- в результаті протікання твердотільних хімічних реакцій або імплантації іонів виникають твердотільні кластери;
- шляхом нуклеації з розчинів і розплавів або шляхом золь – гель перетворень отримують колоїдні кластери.

Процеси, в результаті яких відбувається формування наноструктур, – це кристалізація, рекристалізація, фазові перетворення, високі механічні навантаження, інтенсивна пластична деформація, повна або

часткова кристалізація аморфних структур [10, 11]. Характеристики одержуваного продукту – гранулометричний склад і форма частинок, вміст домішок, величина питомої поверхні – можуть коливатися в залежності від способу отримання в досить широких межах.

Промисловістю різних країн проводяться різноманітні наночастинок різного хімічного складу, але їх застосування не завжди дає бажані результати, що пов'язано в основному з незнанням їх справжніх розмірів, визначення яких являє собою досить складну проблему. Так, наприклад, використання одних і тих же наночастинок, що відрізняються розмірами (через різні виробничі технології або застосування різних методів визначення їх розмірів), призводить до отримання кінцевих продуктів з різними властивостями.

Далі перелічимо найбільш вживані методи визначення розмірів наночастинок [10–30]:

- електронна мікроскопія (в основі лежить аналіз зразка за допомогою пучка прискорених електронів) [10–16];

- просвічує електронна мікроскопія (просвічування зразка пучком електронів з визначенням розміру і внутрішньої структури частинок) [10, 11];

- скануюча (растрова) електронна мікроскопія (сканування поверхні зразка пучком електронів з одночасною реєстрацією вторинних електронів і отримання об'ємного зображення) [10, 12];

- скануюча зондова мікроскопія (аналіз за допомогою зонда рельєфу поверхні зразка) [10, 13];

- скануюча тунельна мікроскопія (аналіз рельєфу струмопровідних поверхонь шляхом фіксування величини тунельного струму, що виникає між вістря зонда і поверхнею зразка) [10, 14];

- атомно-силова мікроскопія (аналіз рельєфу і механічних властивостей поверхонь шляхом фіксування величини Ван-дер-Ваальсових сил, що виникають між вістря зонда і поверхнею зразка) [10, 15];

- світлорозсіювання (метод статистичного розсіювання світла) (визначення розміру часток по інтенсивності розсіяного світла) [10, 16];

- фотонна кореляційна спектроскопія (метод динамічного розсіювання світла) (визначення розміру часток за коефіцієнтом дифузії, що визначається шляхом інтенсивності і частотних характеристик розсіяного світла) [10, 16];

- малокутове розсіювання (рентгенівських променів і нейтронів) (оцінка розміру часток по кутовий залежності інтенсивності дифузного розсіяння (в області малих кутів)) [10, 17];

- дифракційні методи (рентгено-електронно-нейронографія) (дифракція випромінювання на кристалічній решітці зразка з отриманням дифрактограми і оцінка розмірів кристалів за величиною розширення дифракційних максимумів) [10–18];

- седиментація (визначення розміру часток по швидкості їх осідання); адсорбційний метод (БЕТ) (визначення питомої поверхні (розміру часток) зразка шляхом вимірювання величини низькотемпературної адсорбції інертних газів (азоту)) [10, 18].

Дослідниками були проведені вимірювання розміру часток заліза різними способами, в табл. 1 показано, наскільки можуть відрізнятися отримані результати [10].

Таблиця 1

Результати визначення розміру часток Fe,
отриманих різними методами

Методи аналізу	Розмір частинок, нм
Скануюча електронна мікроскопія	50–80
Просвічуюча електронна мікроскопія	300–1000
Рентгенографія	20
Малокутове розсіювання: нейтрографія	24–64
Низькотемпературна адсорбція (БЕТ)	60
Статичне світлорозсіювання	50–8000
Динамічне світлорозсіювання	70

Загальноприйнятим способом визначення розмірів наночастинок є їх вивчення за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Але, наприклад, за її результатами, нітрид титану TiN, вироблений фірмою NaBond Technologies Co., Ltd, HONG KONG [12], неможливо класифікувати, хоча розміри його часток не перевищують 100 нм. Крім того, наночастки схильні до утворення конгломератів. Подібні дані наведені в роботах [13, 14]. Повне уявлення про дисперсності порошоків дає знання сукупності таких характеристик, як розміри частинок, їх повна питома поверхня і морфологія. Існує безліч методів визначення розміру часток, що використовують різні фізичні принципи, такі, наприклад, як лазерна дифракція світлового потоку на частинках, седиментація частинок по вазі в дисперсійному середовищі.

Істотне доповнення в дослідження розміру, геометрії і морфології частинок дає метод визначення їх питомої поверхні, а також скануюча електронна мікроскопія [10, 15, 16]. При цьому не завжди різні за принципами дослідження методи дають подібні результати, що і було показано в роботі [15] при оцінці ультратонкого порошку вольфраму зазначеними вище методами.

Складність визначення розмірів частинок порошоків полягає ще і в тому, що вони схильні до агломерації [10, 15].

Застосовуються й інші методи визначення розмірів частинок нанопорошків, але як показав їх аналіз, жоден з них не дає точні розміри наночастинок [10]. Так, в роботах [17] методами седиментації та ЯМР аналізувалися кінетика процесів осадження і стійкість суспензій з супермагнітними наночастинами оксиду феруму. Недоліками цього методу є неточність (в разі седиментації) і використання дорогого обладнання (ЯМР). Недостатня точність визначення стійкості магнетитової суспензії в комплексному методі (віскозиметрія+седиментація) [18]. Во флуоресцентному методі [19] існують обмеження за рахунок обмежених можливостей стандартних флуоресцентних приладів. Недоліком лазерних методів [20] є залежність результатів вимірювання від стану поверхні частинок в суспензії. Роздільна здатність системного аналізатора диференціальної рухливості (DMA) [21, 22] і точність вимірювання сильно змінюється в залежності від тиску і температури. Недоліками оптичного методу «вимірювання форми індикатриси розсіяного частинками світла» [23–25] є трудомісткість вимірювання форми індикатриси розсіяння і необхідність знати показник заломлення. Крім того, метод не можна застосувати для вимірювання розмірів наночастинок, бо ширинка першого пелюстка індикатриси стає дуже великою,

більшою 90°, і точність вимірювань значно зменшується. Недоліками методу «динамічного розсіяння світла» [26] є складність експериментального устаткування, яке повинне дати можливість вимірювати дуже малі інтенсивності розсіяного світла і неможливість вимірювання розмірів мікрочастинок. У роботі [27] для вивчення екстакції і морфологічних характеристик частинок магнетиту в водних суспензіях були запропоновані методи спектрофотометрії і скануючої мікроскопії. Недоліком є неприйнятним даних методик для ліпідних суспензій магнетиту. В оптичному методі визначення концентрації і розмірів частинок магнетиту за допомогою флуктуацій прозорості дослідження базуються на водневих суспензіях магнетиту, тому вони непридатні для ліпідно-магнетитових суспензій [28]. В спектрофотометричному методі [29, 30] має місце трудність в обробці даних, хоча метод має високу точність.

Тому дослідники розмірів та морфологічних характеристик наночастинок, які десятки років працюють з ультратонкими частинками, заявляють, що «для об'єктивної оцінки властивостей і морфології нанопорошків необхідна розробка комплексу методів аналізу».

Крім того, в літературних джерелах [10–30] не знайдено фактів використання методів фотометрії і електронної мікроскопії для дослідження морфологічних характеристик й оптичних властивостей наночастинок магнетиту в ЛМС, заснованих на обробці спектра ослаблення й електронної мікрофотографії наночастинок Fe₃O₄ (гістограми): розмірів, функції розподілу частинок Fe₃O₄ за розмірами і їх комплексного показника заломлення.

Тому за допомогою методів фотометрії і електронної мікроскопії був досліджений процес седиментації ЛМС різного складу та концентрацій; визначені розміри стабілізованих частинок магнетиту Fe₃O₄, функції розподілу за розмірами та їх комплексний показник заломлення.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження методами фотометрії і електронної мікроскопії процесу седиментації ліпідно-магнетитових суспензій різного складу та концентрації, визначення розмірів стабілізованих частинок магнетиту Fe₃O₄, функції розподілу за розмірами та їх комплексного показника заломлення.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

- аналіз залежності коефіцієнта пропускання світла ліпідно-магнетитовою суспензією (ЛМС) від довжини хвилі та від часу витримки ЛМС при різних довжинах хвиль світла та оцінка стійкості суспензії у часі;
- визначення розміру частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною (моноцилгліцеролом), за допомогою методів електронної мікроскопії та фотометрії, а також функції розподілу частинок за розмірами $f(r)$, їх показників заломлення (n) і поглинання (k), концентрації N ; аналіз зміни концентрації частинок магнетиту в ЛМС з часом;
- визначення та аналіз спектрів пропускання розбавлених ЛМС різного складу та різної концентрації;
- визначення кінетичної залежності коефіцієнта пропускання для суспензій з різною концентрацією магнетиту та середнього ефективного радіусу частинок.

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

4.1. Досліджувані речовини та обладнання, що використовували в експерименті

При отриманні суспензій було використано ультратонкий магнетит (з розміром частинок 30–60 нм), який було синтезовано згідно з відомим методом співосадження солей двох- та трьохвалентного феруму в лужному середовищі [31].

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 маргаринової промисловості ТУ 9145-181-00334534-96, ТУ 15.4-13304871-005:2005; замітник молочного жиру «Віолія-молжир 3» ТУ 15.4-13304871-005:2005, ГОСТ Р 53796-2010; кондитерський жир «Шортенінг» ТУ У 15.4-00373758:022-2006; ПАР (моноацилгліцерол) Dimodan HP.

На рисунку 1 наведені такі ліпиди: олії (соєва, кукурудзяна, соняшникова); саломас, яловичий, свинячий та кондитерські жири «Віолія-молжир 3» і «Шортенінг».



Рис. 1. Досліджувані ліпиди

Ліпідо-магнетитові суспензії (ЛМС) отримували за технологією [7]. Отримані цим способом ЛМС з магнетитом в якості дисперсної фази мають рослинні або тваринні жири в якості дисперсійного середовища.

Дослідження стійкості та концентрації суспензій, морфологічних особливостей частинок проводили з використанням спектрофотометрії (спектрометр Spekoll 11) або ПЕ-5400 УФ (ТОВ «Екохім») та електронної мікроскопії (трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ) JSM-820 (JEOL)).

4.2. Методика визначення стійкості, дисперсності ліпідо-магнетитових суспензій різного складу і концентрації, а також розмірів, функції розподілу частинок Fe₃O₄ за розмірами і їх комплексного показника заломлення

Метод базується на аналізі спектра поглинання суспензій з наночастинками. З методикою визначення стійкості, дисперсності ліпідо-магнетитових суспензій різного скла-

ду і концентрації, а також розмірів, функції розподілу частинок Fe₃O₄ за розмірами і їх комплексного показника заломлення можна ознайомитись в роботі [32–37].

5. Результати досліджень седиментаційної та агрегативної стійкості, морфологічних характеристик ЛМС

Результати вимірювання коефіцієнту пропускання (Т, %) в залежності від довжини хвилі світла (λ, нм) у часі (співвідношення Fe₃O₄:ПАР=0,05:0,70 мас. %; концентрація суспензії 29,25 мг/л) наведені в табл. 1 та на рис. 2, 3.

Таблиця 1

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

λ, нм	Коефіцієнт пропускання Т, %					ΔТ, %
	Час витримки суспензії τ, год.					
	0	0,5	1,0	24,0	48,0	
210	25	25,6	26,3	26,9	27,5	10,0
250	23	24,1	25,2	26,7	27,2	18,3
300	26	26,5	27,3	28,5	29,9	15,0
350	28,2	29,7	31,4	32,9	34,4	21,9
400	29	30,6	31,9	33,8	35,7	23,1
450	33,1	34,4	35,7	37,3	39,5	19,3
500	31,5	33,8	34,5	35,6	38	20,6
550	30,5	32,6	33,3	34,5	36,8	20,6
600	48,6	50,7	52,8	58,2	63,5	30,7
650	54,6	55,8	58,4	63,5	68,7	25,8
700	57,8	59,6	62,5	66,7	71,3	23,4
750	58,5	60,3	64,6	68,3	72	23,1
800	61,2	62,9	66,5	70,3	74,6	21,9
850	64,5	66,2	68,6	72,5	76,1	18,0
900	69,6	70,9	73,4	76,3	80	14,9
950	71,6	72,3	73,9	76,9	80,9	13,0
1000	71,9	72,5	73,7	77	81,2	12,9

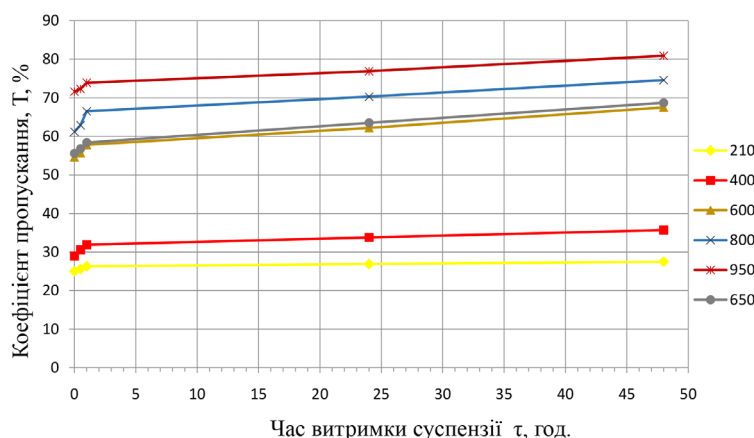


Рис. 2. Залежність коефіцієнту пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла λ (нм) у часі для соєво-магнетитової суспензії (СМС)

Типовий вигляд експериментальної залежності $\alpha(\lambda)$ для соєво-магнетитової суспензії наведено в табл. 2 та на рис. 4. При цьому α_i та λ_i визначали за формулами (11), (12) $n_0=1,48$ – показник заломлення дисперсійного середовища (соєвої олії), визначений експериментально.

Таблиця 2

Результати розрахунку λ_i та α_i суспензії

$\lambda_0(\text{нм}) - T_i (\%); T_i (\text{д. о.})$	$\lambda_i, \text{мкм}$	$\ln T_i$	$\alpha_i, \text{м}^{-1}$
210 – 25,0; 0,25	0,142	1,65	165
250 – 23,0; 0,23	0,169	1,47	147
300 – 26,0; 0,26	0,203	1,31	131
350 – 28,2; 0,282	0,236	1,18	118
400 – 29,0; 0,29	0,27	1,045	104,5
450 – 33,1; 0,331	0,304	0,93	93
500 – 31,5; 0,315	0,34	0,82	82
550 – 30,5; 0,305	0,374	0,72	72
600 – 48,6; 0,486	0,408	0,66	66
650 – 54,6; 0,546	0,442	0,61	61
700 – 57,8; 0,578	0,476	0,57	57
750 – 58,5; 0,585	0,510	0,536	53,6
800 – 61,2; 0,612	0,544	0,5	50
850 – 64,5; 0,645	0,578	0,465	46,5
900 – 69,6; 0,696	0,612	0,442	44,2
950 – 71,6; 0,716	0,646	0,414	41,4
1000 – 71,9; 0,719	0,680	0,395	39,5

Теоретична крива побудована шляхом апроксимації експериментальних даних залежності коефіцієнта послаблення від довжини хвилі.

За допомогою рівняння:

$$\alpha(N, r, m, \lambda) = N\pi r^2 Q(r, m, \lambda),$$

де r – радіус частинки, $m=n-ik$, n – показник заломлення, k – показник поглинання, λ – довжина хвилі в середовищі, що оточує частку, Q – фактор ефективності послаблення.

Визначався середній радіус частинок r і параметри n , k і N . Для цього складалася функція:

$$S(r, n, k, N) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} [N\pi r^2 Q(r, n, k, \lambda_i) - \alpha_i]^2,$$

де λ_i – довжини хвиль, при яких вимірювався коефіцієнт послаблення α_i .

Значення параметрів r, n, k, N , при яких функція $S(r, n, k, N)$ має мінімум, визначалися методом найменших квадратів. Розрахунок функції мінімізації проводили за допомогою програми Mathcad.

Далі проводили додатковий контроль виду графіків з експериментальними точками α_i і кривою $\alpha(r, n, k, N, \lambda)$, яка повинна проходити поблизу цих точок (рис. 4). Контролювалося і значення функції $S(r, n, k, N)$, яке також залежить від початкових наближень і має бути найменшим.

Для досліджуваної соєво-магнетитової суспензії вийшли наступні значення $r=38$ нм, $n=1,48$, $k=0,01$, $N=1,43 \times 10^{12} \text{ м}^{-3}$.

Значення показників заломлення і поглинання задовільно узгоджуються з довідковими даними для магнетиту: в діапазоні довжин хвиль від 0,4 до 0,8 мкм його показник заломлення змінюється від 1,9 до 1,7, а показник поглинання – від 0,1 до 0,01.

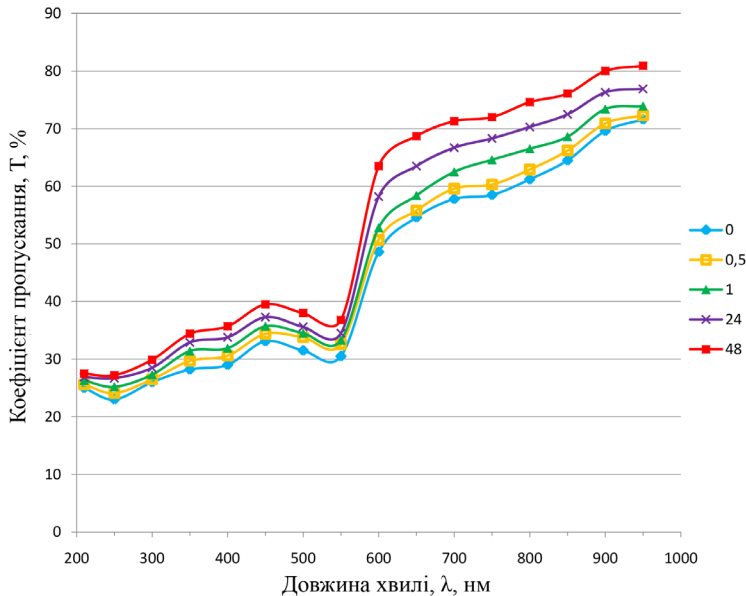


Рис. 3. Залежність коефіцієнта пропускання (Т, %) від часу витримки соєво-магнетитової суспензії (τ, год.) при різних довжинах хвиль світла (λ – від 210 до 1000 нм)

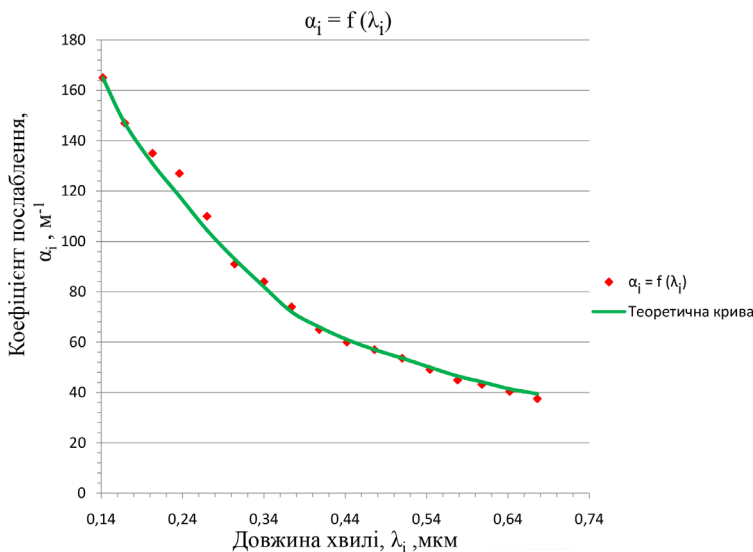


Рис. 4. Залежність коефіцієнта послаблення світла ($\alpha, \text{м}^{-1}$) в соєво-магнетитовій суспензії від довжини хвилі ($\lambda, \text{мкм}$)

Отримані дані використовувалися в програмі MathCAD для визначення параметрів β і μ в функції розподілу часток за розмірами.

На рис. 5 показаний графік нормованої функції розподілу частинок $f(r)$ за розміром.

Для порівняння на рис. 6 показана гістограма розподілу частинок магнетиту в соєво-магнетитовій суспензії (СМС) за розміром, отримана в результаті обробки спостережень за допомогою електронного мікроскопа, звідки видно, що результати обох методів узгоджуються один з одним.

Таблиця 3

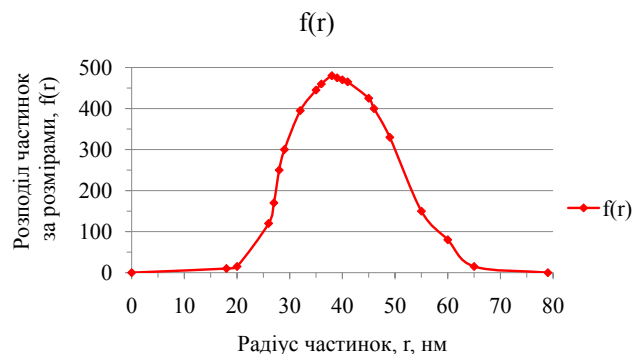


Рис. 5. Розподіл частинок магнетиту в соєво-магнетитовій суспензії (СМС) за розмірами, виміряними оптичним методом

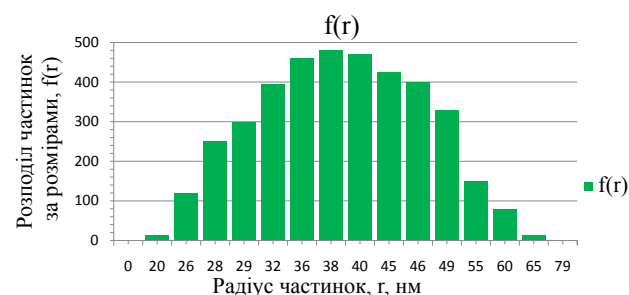


Рис. 6. Гістограма розподілу частинок магнетиту в соєво-магнетитовій суспензії (СМС) за розміром, отримана в результаті обробки спостережень за допомогою електронного мікроскопа

На рис. 7 показаний знімок частинок, зроблений в ході електронно-мікроскопічних спостережень.

Як можна побачити на наведеному ТЕМ (рис. 7), відбувається агрегування частинок з утворенням кластерів. Угрупування частинок у кластери забезпечує замикання магнітного потоку та може бути пояснено відсутністю зовнішнього магнітного поля під час проведення електронно-мікроскопічних досліджень [36]. При цьому, добре видно, що кластери складаються з дрібних частинок, межі кожної частинки при цьому чітко видні.

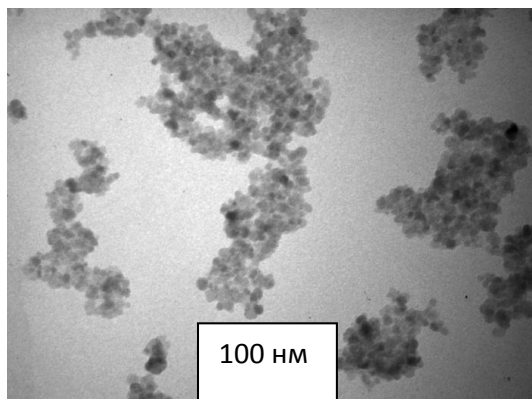


Рис. 7. Електронна мікрофотографія частинок магнетиту в (СМС)

Знаючи розмір частинок, знайшли також їх концентрацію в суспензії. В табл. 3 та на рис. 8 наведено результати вивчення зміни кількості (концентрації) часток в 1 см³ суспензії протягом 45 діб.

Кількість часток в 1 см³ соєво-магнетитової суспензії

Кількість часток магнетиту в 1 см ³ суспензії	Час витримки СМС, τ, год					
	0	0,5	1,0	24,0	48,0	1080,0
	1,43·10 ¹²	1,42·10 ¹²	1,40·10 ¹²	1,34·10 ¹²	1,23·10 ¹²	1,19·10 ¹²

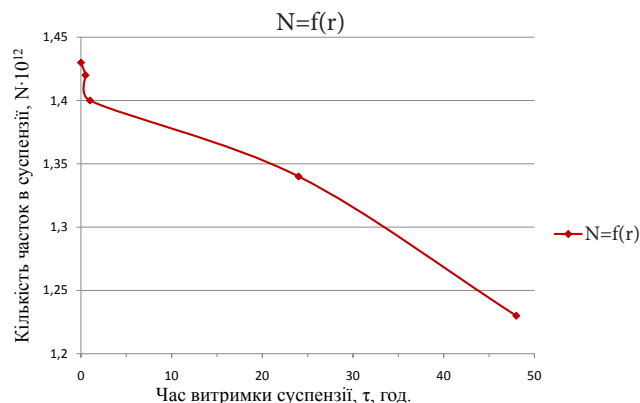


Рис. 8. Зміна концентрації частинок магнетиту в соєво-магнетитовій суспензії з часом

За експериментальними даними, наведеними в табл. 3 і на рис. 8, можливо судити про седиментаційну стійкість та дисперсність ЛМС (на прикладі СМС).

Експериментальні дані по залежності коефіцієнта пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла (λ, нм) для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різного складу та з різною концентрацією Fe_(зар.) наведені в табл. 4, 5 та на рис. 9, 10.

Спектри пропускання розбавлених суспензій (концентрація 4,85 мг/л) наведено на рис. 9.

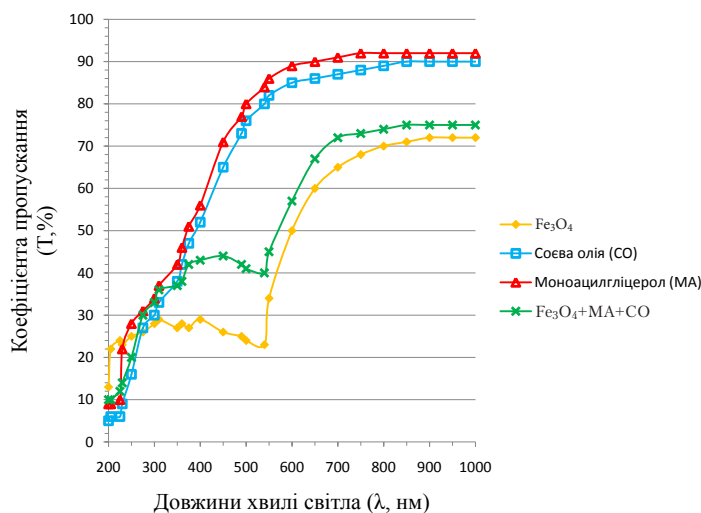


Рис. 9. Залежність коефіцієнта пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла (λ, нм) для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різного складу

Оцінка агрегативної стійкості була проведена за допомогою кінетичних вимірювань.

На рис. 10 показані кінетичні залежності коефіцієнта пропускання для суспензій з різною концентрацією магнетиту (Fe_{зар.}), СМС без стабілізатора (моноацилгліцеролу). Ефективність застосовуваної методики стабілізації можна оцінити, порівнявши кінетику седиментації з

випадком соєво-магнетитової суспензії рівній концентрації, в якій було відсутнє поверхнево-активна речовина (стабілізатор). Існування різних фракцій частинок магнетиту і інтенсивна їх агрегація обумовлюють нелінійний закон зміни коефіцієнта пропускання для суспензій магнетиту без стабілізатора або з високим вмістом магнетиту.

Апроксимуючи отримані залежності прямими лініями і екстраполюючи їх до досягнення $T=100\%$, можна оцінити середній ефективний радіус частинок. В табл. 6 та на рис. 11 наведено тимчасові залежності коефіцієнта пропускання досліджуваних суспензій на довжині хвилі 600 нм. Отримані значення часу седиментації і ефективного середнього радіусу наведені в табл. 7.

За даними табл. 7 можна оцінити ефективний середній радіус частинок в ЛМС різної концентрації, а також агрегативну стійкість суспензій.

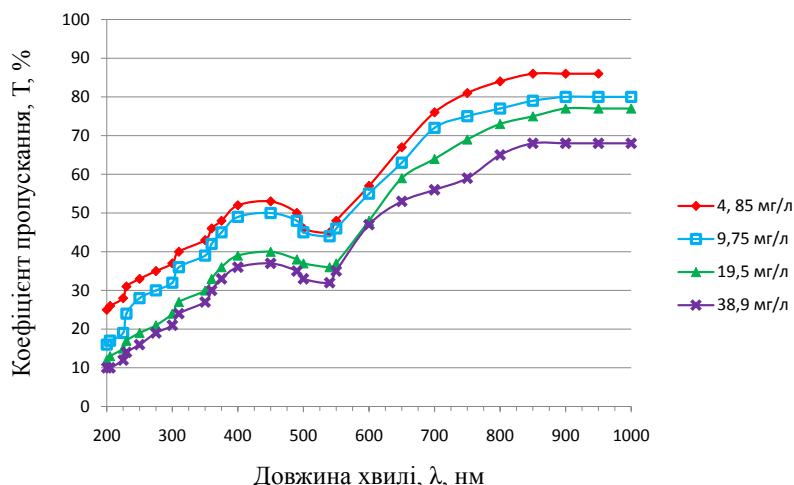


Рис. 10. Залежність коефіцієнта пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла (λ, нм) для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різної концентрації

Таблиця 4

Залежність коефіцієнта пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла (λ, нм) для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різного складу (концентрація суспензій 4,85 мг/л)

Довжина хвилі світла (λ, нм)	Fe ₃ O ₄	Моноацилгліцерол (МА)	Соєва олія (СО)	Fe ₃ O ₄ +МА	Fe ₃ O ₄ +СО	МА+СО	Fe ₃ O ₄ +МА+СО
200	13	9	5	9	7	10	10
205	22	9	6	11	9	12	10
225	24	10	6	14	13	16	12
230	23	22	9	20	18	19	14
250	25	28	16	26	23	25	20
275	26	31	27	29	27	28	30
300	28	34	30	35	31	32	33
310	29	37	33	39	35	36	36
350	27	42	38	43	39	39	37
360	28	46	42	40	36	44	38
375	27	51	47	44	40	48	42
400	29	56	52	50	48	52	43
450	26	71	65	47	46	54	44
490	25	77	73	43	44	62	42
500	24	80	76	42	43	66	41
540	23	84	80	41	42	71	40
550	34	86	82	47	49	78	45
600	50	89	85	56	58	82	57
650	60	90	86	64	66	85	67
700	65	91	87	72	70	87	72
750	68	92	88	78	76	90	73
800	70	92	89	82	80	92	74
850	71	92	90	82	80	92	75
900	72	92	90	81	79	92	75
950	72	92	90	80	79	91	75
1000	72	92	90	80	79	91	75

Таблиця 5

Залежність коефіцієнта пропускання (Т, %) від довжини хвилі світла (λ, нм) для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різної концентрації

Коефіцієнт пропускання Т, %				
Довжина хвилі світла, λ, нм	Концентрація Fe _{заг.} в суспензії, мг/л			
	4,85 мг/л	9,75 мг/л	19,5 мг/л	38,9 мг/л
200	25	16	12	10
205	26	17	13	10
225	28	19	15	12
230	31	24	17	14
250	33	28	19	16
275	35	30	21	19
300	37	32	24	21
310	40	36	27	24
350	43	39	30	27
360	46	42	33	30
375	48	45	36	33
400	52	49	39	36
450	53	50	40	37
490	50	48	38	35
500	46	45	37	33
540	45	44	36	32
550	48	46	37	35
600	57	55	48	47
650	67	63	59	53
700	76	72	64	56
750	81	75	69	59
800	84	77	73	65
850	86	79	75	68
900	86	80	77	68
950	86	80	77	68
1000	86	80	77	68

Таблиця 6

Тимчасові залежності коефіцієнта пропускання (Т, %) соєво-магнетитових суспензій (СМС) різної концентрації на довжині хвилі світла (λ=600 нм)

Коефіцієнт пропускання Т, %					
Час витримки суспензії, τ, год.	Концентрація Fe _{заг.} в суспензії, мг/л				
	4, 85 мг/л	9,75 мг/л	19,5 мг/л	38,9 мг/л	4, 85 мг/л, без ПАР
0	67	63	59	53	58
1800	68,4	64,8	61,3	56,9	72,7
3600	69,2	66	63,2	64,5	82,7
6000	71,7	67,3	66,9	68,9	89,8

Таблиця 7

Результати розрахунків часу седиментації t_{sed} і середнього ефективного радіусу частинок r_{eff} при різній концентрації суспензії

Параметр	Концентрація Fe _{заг.} , мг/л			
	4,85	9,75	19,5	38,9
t _{sed} , час	454	228	168	147
r _{eff} , нм	76	92	146	168

6. Обговорення результатів дослідження стійкості ЛМС

Синтетичний магнетит (Fe₃O₄) – ультратонкий порошок чорного кольору, розмір частинок порядку 30 нм, не токсичний, має корисні властивості: бактерицидний, бактериостатичний, проявляє антиоксидантну активність; благотворно впливає на організм людини; є джерелом легкозасвоюваного заліза [6–9]. Тому Fe₃O₄ можна запропонувати в якості дисперсної фази в ліпідних складових біологічно-активних та харчових добавок.

Одержані різні ліпідно-магнетитові суспензії, в яких дисперсійним середовищем використовувалися: олія соняшникова рафінована дезодорована, олія кукурудзяна не рафінована, олія соєва не рафінована, яловичий жир, жир свинячий, саломас нерафінований для маргаринової промисловості, замінник молочного жиру «Віолія-Молжир 3», кондитерський жир «Шортенінг».

За допомогою методів фотометрії та електронної мікроскопії була проведена оцінка седиментаційної стійкості ліпідно-магнетитових суспензій, а також визначено розміри частинок магнетиту з ПАР, функції розподілу частинок магнетиту Fe₃O₄ за розмірами, їх комплексний показник заломлення та їх концентрація в суспензіях, наприклад діаметр частинок в соєво-магнетитовій суспензії дорівнює 76 нм.

Аналіз рис. 2 та табл. 1 показує, що з плином часу (0–48,0 год) та зростанням довжини хвилі (210–1000 нм) спостерігається поступове

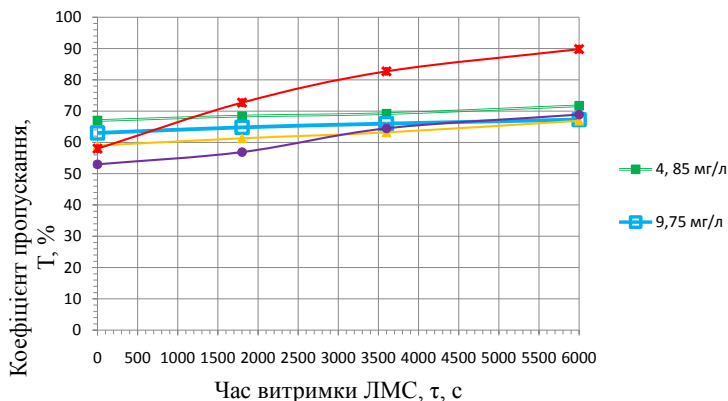


Рис. 11. Тимчасові залежності коефіцієнту пропускання (Т, %) на довжині хвилі 600 нм для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різної концентрації

збільшення коефіцієнта пропускання з 25 % (210 нм) до 71,9 % (1000 нм) при 0 годинах витримки суспензії; з 27,5 % (210 нм) до 81,2 % (1000 нм) при максимальному часу витримки суспензії (48 годин).

З табл. 1 та рис. 3 також видно, що найбільша зміна коефіцієнта пропускання (ΔT , %) з плином часу спостерігається при довжинах хвиль 600 та 650 нм (30,7 і 25,8 %) відповідно. При інших довжинах хвиль ΔT дорівнювало приблизно 18,4 %. Тому з урахуванням точності фотометричного методу аналізу для визначення стійкості суспензії краще рекомендувати довжини хвиль, при яких точність визначення буде вище, тобто 600–650 нм; далі ΔT починає поступово падати. Кінетичні дослідження теж проводилися на довжині хвилі світла 600 нм.

Експериментально встановлено, що всі досліджені ліпідно-магнетитові суспензії достатньо стійкі у часі. Досліджувалися різні співвідношення компонентів ліпідно-магнетитових суспензій, при цьому кращі результати за стійкістю показали суспензії, в яких співвідношення $Fe_3O_4:PAR=0,02 \text{ г}:0,35 \text{ г}$ або $0,04 \text{ мас. \%}:0,70 \text{ мас. \%}$ та $0,025:0,35 \text{ г}$ або $0,05 \text{ мас. \%}:0,70 \text{ мас. \%}$. Та оскільки дослідження спиралися на медико-біологічні вимоги, був зупинений вибір на суспензіях із співвідношенням $Fe_3O_4:PAR=0,025 \text{ г}:0,35 \text{ г}$ або $0,05 \text{ мас. \%}:0,70 \text{ мас. \%}$.

На основі аналізу експериментальних точок $\alpha_i = f(\lambda_i)$ (табл. 2) і теоретичної кривої $\alpha = f(r, n, k, N, \lambda)$, яка була побудована шляхом апроксимації експериментальних даних залежності коефіцієнта послаблення від довжини хвилі, та яка проходить поблизу цих точок (рис. 4), вийшли наступні значення для соєво-магнетитової суспензії (СМС): $r=38 \text{ нм}$, $n=1,48$, $k=0,01$, $N=1,43 \times 10^{12} \text{ м}^{-3}$. При цьому контролювалося і значення функції $S(r, n, k, N)$, яке також залежить від початкових наближень і має бути найменшим.

Слід зазначити, що значення показників заломлення (n) і поглинання (k) задовільно узгоджуються з довідковими даними для магнетиту: в діапазоні довжин хвиль від 0,4 до 0,9 мкм його показник заломлення змінюється від 1,9 до 1,7, а показник поглинання – від 0,1 до 0,01.

Отримані результати використовувалися в програмі MathCAD для розрахунку функції мінімізації та визначення параметрів β і μ в функції розподілу частинок за діаметром. На рис. 5 показаний графік нормованої функції розподілу частинок $f(r)$ за розміром добре узгоджується з гістограмою (рис. 6), отриманою в результаті обробки даних ТЕМ знімків дослідного зразку СМС (рис. 7). Число частинок у виборці для визначення середніх значень було не менш ніж 500. Встановлена функція розподілу достатньо вузька та симетрична, що атестує систему синтезованих наночастинок як однорідну з невисоким ступенем полідисперсності. Встановлений порядок середнього розміру частинок становить $\langle d \rangle = 38 \text{ нм}$.

Визначена концентрація (кількість частинок в 1 см^3) суспензії, яка, наприклад під час виготовлення, дорівнює $N=1,43 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Встановлено зменшення у часі кількості частинок магнетиту з PAR в 1 см^3 соєво-магнетитової суспензії: за 48 годин концентрація в 1 см^3 зменшилась на 20 % – з $1,43 \cdot 10^{12}$ до $1,19 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (табл. 3).

Аналіз табл. 3 та рис. 8 вказує на те, що кількість часток у шарі суспензії через 0,5 години зменшується на 0,7 %, через 1,0 годину – на 2,1 %; через 24 години – на 6,7 %, через 48 годин – на 16,5 % і через 45 діб – на

20,0 %. Отримані дані свідчать про часткову однорідність часток магнетиту – в першу добу осідають найкрупніші частинки.

Проведено аналіз процесу седиментації в суспензіях різного складу і концентрації за допомогою вимірювання коефіцієнта пропускання.

Оптичні спектри пропускання були досліджені для соєво-магнетитових суспензій (СМС) різної концентрації.

Для визначення внеску окремих компонентів розчину в результуючий спектр були приготовлені суспензії магнетиту без стабілізатора. Отримані оптичні спектри пропускання наведені в табл. 4, 5 та на рис. 9, 10. В УФ-спектрах (рис. 9) є слабкі смуги переходу $n \rightarrow \pi^*$ при 200–210 нм, які характерні для насичених ацильних радикалів (моноацилгліцерол – МА), та більш сильні смуги переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ при 210–230 нм, які характерні для α , β -ненасичених ацилів (соєва олія – СО). В спектрі магнетиту спостерігаються широкі смуги поглинання в області 490 і 540 нм, асоційовані з гратчастими коливаннями Fe–O – зв'язків в тетра- і октаедричних позиціях Fe_3O_4 . Співставляючи ці криві із залежністю коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для СМС, можна бачити присутність особливостей спектра, характерних для магнетиту, моноацилгліцеролу і соєвої олії.

Порівняння спектрів пропускання суспензій з різним ступенем розведення (рис. 10) свідчить про хімічну ідентичність зразків. Оцінка агрегативної стійкості була проведена за допомогою кінетичних вимірювань. В табл. 6 та на рис. 11 показані кінетичні залежності коефіцієнта пропускання для суспензій з різною концентрацією магнетиту ($Fe_{\text{зар}}$), СМС без стабілізатора (моноацилгліцеролу). Аналіз рис. 11 показує нелінійний закон зміни коефіцієнта пропускання для суспензій магнетиту без стабілізатора або з високим вмістом магнетиту (38,9 мг/л), що можна пояснити існуванням різних фракцій частинок магнетиту і їх агрегацією. В УФ – області спектра при малих концентраціях спостерігається пряма пропорційність між коефіцієнтом пропускання і концентрацією $Fe_{(\text{зар})}$, тобто поглинаючих центрів Fe_3O_4 .

Розрахунок ефективного середнього радіусу (табл. 7) для СМС з концентрацією 38,9 мг/л дає занижене значення, що, мабуть, обумовлено обмеженнями лінійного наближення, так як залежність $T(t)$ в даному випадку нелінійна. Можна зробити припущення, що підвищення концентрації до 38,9 мг/л призводить до значного зниження агрегативної стійкості.

Середній радіус частинок магнетиту в ліпідній суспензії без стабілізатора оцінити достовірно таким шляхом можна, лінійна екстраполяція кривої дозволяє отримати ($r_{\text{eff}}=400 \text{ нм}$). Візуально СМС проявляла високу агрегативну стійкість з повним часом седиментації кілька десятків годин.

Оцінка ефективного середнього радіусу частинок з кінетики седиментації дає значення 76–168 нм, причому до концентрації 38,9 мг/л залежність (r_{eff}) від C ($Fe_{(\text{зар})}$) носить лінійний характер. Процес седиментації в разі високих концентрацій і чистого магнетиту, який не стабілізований моноацилгліцеролом, носить яскраво виражений нелінійний характер, що пов'язане з інтенсивною агрегацією частинок і різною швидкістю седиментації для різних фракцій.

7. Висновки

1. Проведена оцінка седиментаційної та агрегативної 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 76 нм. Встановлено, що з плином часу (0–48,0 год) та зростанням довжини хвилі (210–1000 нм) спостерігається поступове збільшення коефіцієнта пропускання з 25 % (210 нм) до 71,9 % (1000 нм) при 0 годинах витримки суспензії; з 27,5 % (210 нм) до 81,2 % (1000 нм) при максимальному часу витримки суспензії (48 годин).

2. Визначена концентрація частинок магнетиту, стабілізованих поверхнево-активною речовиною – концентрація (кількість частинок в 1 см^3) під час виготовлення суспензії дорівнює $N=1,43 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Встановлено зменшення у часі кількості частинок магнетиту з ПАР в 1 см^3 соєво-магнетитової суспензії: за 48 годин концентрація в 1 см^3 зменшилась на 20 % – з $1,43 \cdot 10^{12}$ до $1,19 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Визначено наступні значення для соєво-магнетитової суспензії (СМС): $r=38 \text{ нм}$, $n=1,48$, $\kappa=0,01$. Встановлена функція розподілу достатньо вузька та симетрична, що атестує систему синтезованих наночастинок як однорідну з невисоким ступенем полідисперсності. Встановлений порядок середнього розміру частинок становить $\langle r \rangle \sim 38 \text{ нм}$.

3. В УФ – спектрах є слабкі смуги переходу $n \rightarrow \pi^*$ при 200–210 нм, які характерні для насичених ацильних радикалів (моноацилгліцерол – МА) та більш сильні смуги переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ при 210–230 нм, які характерні для α , β -ненасичених ацилів (соєва олія – СО). В спектрі магнетиту спостерігаються широкі смуги поглинання в області 490 і 540 нм, асоційовані з гратчастими коливаннями Fe–O– зв'язків в тетра- і октаедричних позиціях Fe_3O_4 . Сопоставляя ці криві із залежністю коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для ЛМС, можна бачити присутність особливостей спектра, характерних для магнетиту, моноацилгліцеролу і олії (ліпиду). Порівняння спектрів пропускання суспензій з різним ступенем розведення свідчить про хімічну ідентичність зразків.

4. Аналіз кінетичних залежностей коефіцієнту пропускання для ЛМС показує нелінійний закон зміни коефіцієнта пропускання для суспензій без стабілізатора або з високим вмістом магнетиту (38,9 мг/л), що можна пояснити існуванням різних фракцій частинок магнетиту і їх агрегацією. В УФ-області спектра при малих концентраціях спостерігається пряма пропорційність між коефіцієнтом пропускання і концентрацією Fe(заг.), тобто поглинаючих центрів Fe_3O_4 . Оцінка ефективного середнього радіусу частинок з кінетики седиментації дає значення 76–168 нм, причому до концентрації 38,9 мг/л залежність (r_{eff}) від $C(\text{Fe}_{\text{(заг.)}}$) носить лінійний характер. Процес седиментації в разі високих концентрацій і чистого магнетиту, який не стабілізований моноацилгліцеролом, носить яскраво виражений нелінійний характер, що пов'язане з інтенсивною агрегацією частинок і різною швидкістю седиментації для різних фракцій.

Література

1. Скурихин, И. М. Всё о пище с точки зрения химика [Текст] / И. М. Скурихин. – М.: Высш.шк., 1991. – С. 33–40.
2. Тютюнников, Б. Н. Химия жиров; 3-е изд., перераб. и доп. [Текст] / Б. Н. Тютюнников. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
3. Рогинский, В. А. Кинетика окисления эфиров полиненасыщенных жирных кислот, ингибированного замещенными фенолами [Текст] / В. А. Рогинский // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, Вып. 3. – С. 546–552.
4. Демидов, И. М. Вплив ступеня ненасиченості олій на склад вторинних продуктів їх окиснення [Текст]: тез. доп. Міжн. наук.-техн. конф. / И. М. Демидов, А. В. Григорова // Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олійно-жирової та молочної галузей, 2012. – С. 42–43.
5. Демидов, И. Н. Определение сроков хранения жиров и жировых продуктов ускоренным методом [Текст]: тез. доп. VII Межд. конф. / И. Н. Демидов, Д. В. Невмивака // Масложировая отрасль: технологии и рынок, 2014. – С. 27–28.
6. Денисова, А. Ю. Дослідження впливу жиром-магнетитової суспензії на термін зберігання тваринних жирів [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. – 2013. – Ч. 1. – С. 71–72.
7. 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. 48) 10 № 6). – С. 35–32. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/5271/5847>
8. Цихановская, И. В. Изучение растворимости магнетита в условиях, имитирующих пищеварительные процессы желудочно-кишечного тракта [Текст] / И. В. Цихановская, А. Ю. Денисова, О. Б. Скородумова, Е. Я. Левитин, В. А. Коваленко, А. В. Александров, З. В. Барсова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 60) 6 № 6). – С. 31–29. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/4988/5547>
9. Цихановська, І. В. Дослідження процесів окиснювальних та термічних перетворень в системі: олія – ліпідом-магнетитова суспензія [Текст]: зб. наук. пр. / І. В. Цихановська, З. В. Барсова, І. М. Демидов, Л. Ф. Павлоцька // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – 2015. – Вип. 21) 1). – С. 362–353.
10. Крушенко, Г. Г. Проблемы определения размеров наночастиц [Текст] / Г. Г. Крушенко, С. Н. Решетникова // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. – 2011. – Вып. 2. – С. 167–170.

11. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физико–химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст] / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 365 с.
12. Keeskes, L. J. Characterization of a nanosized iron powder by comparative methods [Text] / L. J. Keeskes, R. H. Woodman, S. F. Trevino, B. R. Klotz, S. G. Hirsch, B. L. Gersten // KONA. – 2003. – Vol. 21. – P. 143–149. doi: 10.14356/kona.2003017
13. NaBond Technologies Co [Electronic resource]. – Available at: http://www.nabond.com/TiN_nanopowder.html
14. Егорова, Е. М. Стабильные наночастицы серебра в водных дисперсиях, полученных из мицеллярных растворов [Текст] / Е. М. Егорова и др. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 10. – С. 1620–1625.
15. Пименова, Н. В. Порошки вольфрама, полученные различными способами [Текст] / Н. В. Пименова // Технология металлов. – 2 № – .2011. – С. 27–25.
16. Xu, R. Particle Characterization: Light Scattering Methods [Text] / R. Xu. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 410 p.
17. 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. – 2012. – Vol. 2012:7. – P. 2699–2712. doi: 10.2147/ijn.s30074
18. 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
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. 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
21. Иванов, Л. А. Изменение световозвращения от стеклянных микрошариков и прогон качества световозвращающих покрытий [Текст] / Л. А. Иванов, Д. В. Кизеветтер, Н. Н. Киселев и др. // Опт. журн. – 2006. – Т. 73, № 1. – С. 35–40.
22. Ван де Хюлст, Г. Рассеяние света малыми частицами [Текст] / Г. Ван де Хюлст. – М.: ИЛ, 1961. – 536 с.
23. Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation [Text] / M. Kerker. – N.Y., London, Academic Press, 1969. – 666 p.
24. Xu, R. Particle Characterization: Light Scattering Methods [Text] / R. Xu. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 410 p.
25. Papok, I. M. Using the dynamic light-scattering method for the analysis of a blood-serum model solution [Text] / I. M. Papok, G. P. Petrova, K. A. Anenkova, E. A. Papish // Moscow University Physics Bulletin. – 2012. – Vol. 67, Issue 5. – P. 452–456. doi: 10.3103/s0027134912050104
26. Sohrabi-Gilani, N. Extraction of ultratrace amounts of nelfinavir from biological samples and pharmaceutical formulations using surfactant-modified magnetite nanoparticles followed by spectrophotometric determination [Text] / N. Sohrabi-Gilani, S. Makani // Microchemical Journal. – 2016. – Vol. 129. – P. 332–338. doi: 10.1016/j.microc.2016.06.003
27. Sutorikhin, I. Исследования концентрации и размеров частиц водной взвеси с помощью оптического метода флуктуаций прозрачности [Текст] / Sutorikhin, I., Bukaty, V., Zalaeva, U., & Akulova, O. // Izvestiya of Altai State University. – 2013. – Vol. 1, Issue 2. – P. 189–193. doi 10.14258/izvasu(2013)1.2-39
28. 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, Issue 4. doi: 10.1103/physrevb.85.045421
29. Патент. на корисну модель № 54284, МПК С 01 G 49/00. Спосіб отримання магнетиту [Текст] / Глюха М. Г, Цихановська І. В., Барсова З. В., Тимофеева В. П., Ведерникова І. О. – опубл. 10.11.2010. Бюл. № 4 – .21 с.
30. Van de Hulst, H. Light Scattering by Small Particles [Text] / H. Van de Hulst. – N.Y.: J. Willey & Sons, 1957. – 536 p.
31. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии; 2-е изд. [Текст] / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
32. Иванов, Л. А. Изменение световозвращения от стеклянных микрошариков и прогон качества световозвращающих покрытий [Текст] / Л. А. Иванов, Д. В. Кизеветтер, Н. Н. Киселев и др. // Опт. журн. – 2006. – Т. 73, № 1. – С. 35–40.
33. 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.
34. Чехун, В. Магнітні наноструктури в пухлинних клітинах [Текст] / В. Чехун, С. Горобець, О. Горобець, І. Дем'яненко // Вісн. НАН України. – 2011. – № 11. – С. 13–20.
35. Alexandrov, A. Stability and morphological characteristics of lipid-magnetite suspensions [Text] / A. Alexandrov, I. Tsykhanovska, T. Gontar, N. Kokodiy, N. Dotsenko // Eureka: Life Sciences. – 2016. – Vol. 3 (3). – P. 14–25. doi: 10.21303/2504-5695.2016.00143