

УДК 546.723.722-31

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВ МАГНЕТИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Кузнецов А.А., Шут В.Н., Мозжаров С.Е., Куксевич В.Ф., Самолетов В.Г.

Аннотация: Метод синтеза оксидов железа существенно влияет на характер температурных превращений и переходов между метастабильными состояниями. Поэтому было проведено исследование термической стабильности магнетита, полученного при воздействии ультразвука. Показано, что магнетит, полученный этим методом, может использоваться как агент гипертермической обработки при терапии онкологических заболеваний.

Ключевые слова: магнетит, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, локальная гипертермия.

Магнитные наночастицы являются уникальным средством для медицины и биологии. Их внедрение в практику является основой современного прогресса в областях диагностики и терапии, в том числе на клеточном и геномном уровнях. Магнитные однодоменные частицы, в частности наночастицы магнетита, широко применяют в качестве рентгеноконтрастных, сорбционных и транспортных средств, а также для магнитной гипертермии. Особенно актуальными являются работы по диагностике и терапии онкозаболеваний. Использование локальной гипертермии, когда магнитные наночастицы подвергают селективному нагреванию связанные с ними клеточные или молекулярные структуры за счет эффективного поглощения ими энергии высокочастотного электромагнитного поля, позволяет проводить терапию таких заболеваний без применения химических препаратов [1]. В связи с этим вызывает интерес изучение стабильности наночастиц магнетита при нагревании.

Магнетит Fe_3O_4 – ферримагнитный материал, содержащий как ионы Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . В окислительных условиях магнетит неустойчив и претерпевает однофазное окисление с образованием катион-дефицитного магнетита вплоть до маггемита [2]. Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ изоструктурен магнетиту, но обладает меньшим размером ячейки и плотностью упаковки. Он также является ферримагнетиком. Маггемит неустойчив к нагреву и необратимо трансформируется в гематит в диапазоне температур 300 °С до 500 °С. Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – антиферромагнитный оксид. Он характеризуется исключительно высокой стабильностью и поэтому часто является конечным этапом трансформации других оксидов железа.

Метод синтеза оксидов железа существенно влияет на характер температурных превращений и переходов между метастабильными состояниями [3]. Анализируемый порошок магнетита был получен по разработанной нами методике с использованием ультразвука [4]. Ультразвук вводился в реакционную камеру при добавлении раствора аммиака в водный раствор солей двухвалентного и трехвалентного железа. Реакции образования магнетита происходит по следующей схеме:



Средний размер частиц магнетита полученного в условиях воздействия УЗ составлял 20-25 нм. Вторая характерная особенность материалов, полученных при УЗ воздействии, – округлая форма частиц (отсутствие острых углов). Этот момент очень важен в контексте применения магнетита при адресном терапевтическом воздействии.

Исследование термостабильности было проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Прибор позволяет провести как дифференциальную сканирующую калориметрию, так и термогравиметрический анализ. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это термоаналитическая методика, в которой разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. И образец, и эталон поддерживаются при практически одинаковой температуре в течение всего эксперимента [5]. Термогравиметрический анализ (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры [6]. При синхронном ТГ-ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функция от температуры. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов, благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, фазовые переходы) от тех, при которых происходит изменение массы (например, дегидратация).

Полученные нами кривые термогравиметрического анализа (ТГ), показывающие изменение (уменьшение/увеличение) массы образцов при нагревании/охлаждении, а также кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), отражающие тепловые эффекты (экзопики вверх, эндопики вниз), вызванные химическим и фазовыми превращениями образцов в ходе нагрева/охлаждения представлены на рисунках 1 и 2.

Исследования в атмосфере азота проводились для сравнения, так как они не представляют практической ценности с целью использования полученных порошков в качестве гипертермических агентов. Для измерения брали навески по 10 мг, нагревание до 560 °С и охлаждение до 35 °С осуществляли со скоростью 10°/мин.

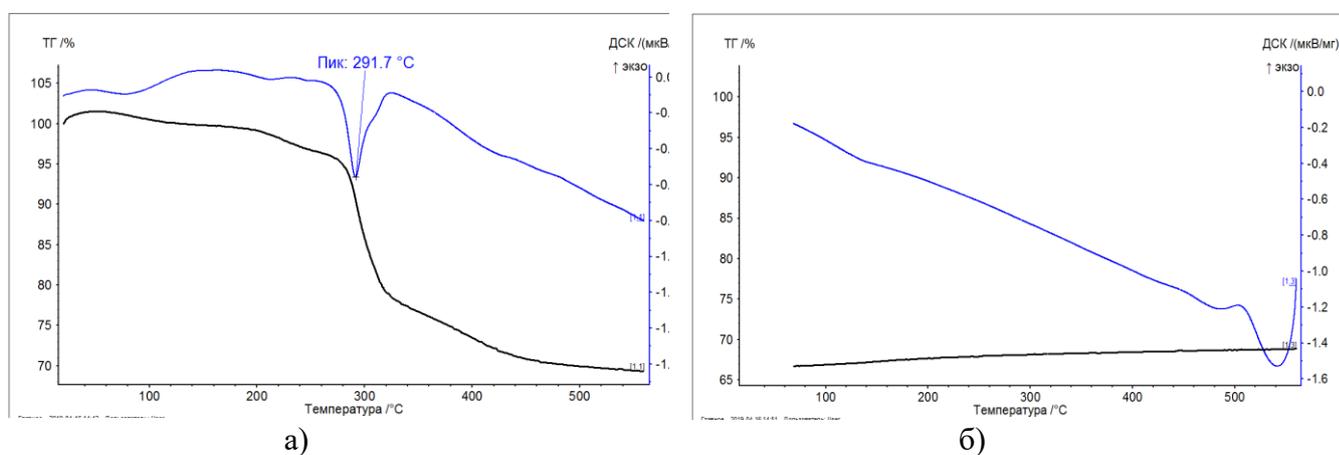


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ в атмосфере азота (а – нагрев, б – охлаждение)

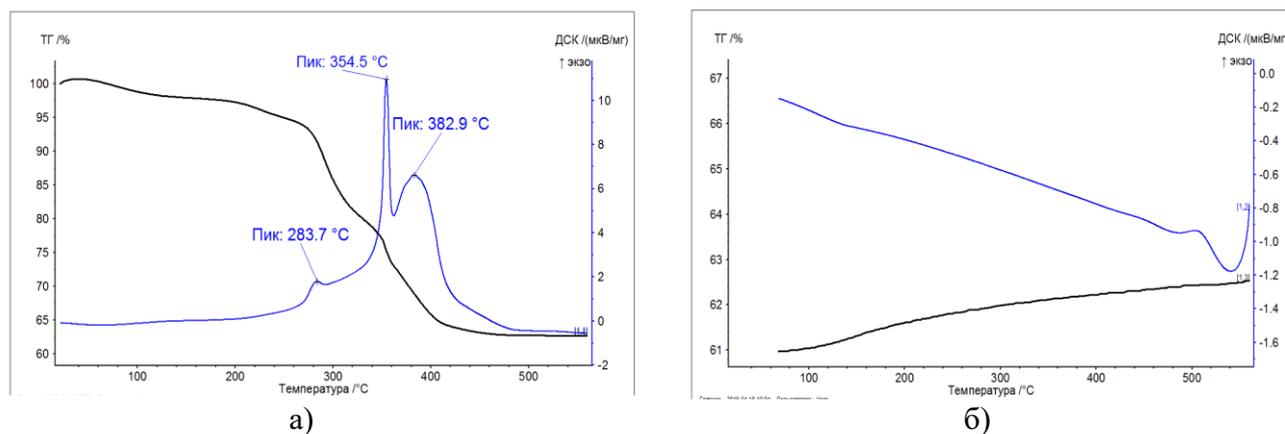


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ на воздухе (а – нагрев, б – охлаждение)

Убыль массы при температурах ниже 200 °С как в атмосфере азота, так и на воздухе очень незначительна (размытый эндопик при 80-120 °С), и вероятно связана с удалением физически сорбированной (слабосвязанной) воды. При дальнейшем нагревании образца происходит резкое уменьшение массы, вероятно, за счет удаления структурной воды. Наблюдаемые экзоэффекты при нагревании на воздухе при температуре выше 200 °С вызваны структурной перестройкой Fe^{2+} в Fe^{3+} . В этот момент происходит зарождение новой фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющейся продуктом низкотемпературного окисления [7]. Указанные фазы различаются окраской и наличием у оксида Fe_3O_4 избыточных атомов кислорода, которые не влияют на магнитные свойства.

Таким образом, показано, что магнетит, полученный с использованием ультразвука, может использоваться как агент гипертермической обработки при терапии онкологических заболеваний.

Список литературы

1. Шпак А.П. Нанокomпозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита / А.П Шпак и др. // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Київ: Наук. думка, – 2007. – Т.1. – С. 45 – 87.
2. Cornell, R.M. The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses / R.M. Cornell, U. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2003. – 683 p.
3. Катасонов П.А. Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе / П.А. Катасонов, Р.А. Гарифуллин / Письма о материалах. – 2013, Т.3. – С. 322 – 325.
4. Шут В.Н. Морфология и дисперсность порошков магнетита, полученных при воздействии ультразвука / В.Н. Шут, С.Е. Мозжаров, В.Ф. Куксевич // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. 2019, №4, С. 96 – 100.
5. Дифференциальная сканирующая калориметрия [Электронный ресурс] Режим доступа. – [https://ru.wikipedia.org/wiki/Дифференциальная сканирующая калориметрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Дифференциальная_сканирующая_калориметрия). – Дата доступа: 15.11. 2022.
6. Термогравиметрия [Электронный ресурс] Режим доступа. – <https://ru.wikipedia.org/wiki/Термогравиметрия>. – Дата доступа: 15.11. 2022.
7. Юрьев Б.П. Исследование процесса окисления магнетита / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. –2016. – Т. 59. № 10. – С. 735 – 739.

Кузнецов Андрей Александрович, д.т.н., профессор, Республика Беларусь, Витебск, УО «Витебский государственный технологический университет»,

Шут Виктор Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, Республика Беларусь, shut@vstu.by, Витебск, УО «Витебский государственный технологический университет»,

Мозжаров Сергей Евгеньевич, научный сотрудник, Республика Беларусь, Витебск, УО «Витебский государственный технологический университет»,

Куксевич Виталий Фёдорович, старший преподаватель, pallmall5@bk.ru, Республика Беларусь, Витебск, УО «Витебский государственный технологический университет».

Самолетов Владимир Григорьевич, научный сотрудник, Республика Беларусь, Витебск, УО «Витебский государственный технологический университет»,

**STUDY OF THE THERMOSTABILITY OF MAGNETITE POWDERS UNDER
THERMAL EXPOSURE**

Kuznetsov A.A., Shut V.N., Mozzharov S.E., Kuksevich V.F., Samoletov V.G.

Annotation: The method of synthesis of iron oxides significantly affects the nature of temperature transformations and transitions between metastable states. Therefore, a study was made of the thermal stability of magnetite obtained under the action of ultrasound. It has been shown that magnetite obtained by this method can be used as an agent of hyperthermal treatment in the treatment of oncological diseases.

Key words: magnetite, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, local hyperthermia.