INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH
INFRASTRUCTURE AND ECOLOGY OF RURAL AREAS

Nr III/2/2016, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 857–866
Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi

DOI: http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2016.3.2.062

DOBÓR PARAMETRÓW PROWADZENIA REAKCJI OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH OTOCZKOWANYCH NANOZŁOTEM

Bożena Tyliszczak, Katarzyna Bialik-Wąs, Anna Drabczyk, Sonia Kudłacik
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

THE SELECTION OF REACTION PARAMETERS OF MAGNETIC NANOPARTICLES WITH NANOGOLD SHELLS

Streszczenie

W artykule opisano dobór parametrów prowadzenia reakcji otrzymywania nanocząstek magnetycznych (nanoFe_3O_4) na drodze syntezy Massarta. Jednakże nanocząstki magnetyczne należą do bardzo niestabilnych układów i szybko ulegają aglomeracji. Dlatego też, w drugim etapie syntezy przeprowadzono otoczkowanie nanocząstek magnetycznych nanozłotem (nanoFe_3O_4/Au) w obecności odpowiedniego stabilizatora. W związku z tym przeprowadzono syntezy w obecności 10% (wag.) r-ru PVP, 0,1M r-rze cytrynianu sodu oraz 3% r-ru gumy arabskiej, w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej do 80°C. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą spektrofotometrii UV-Vis. Uzyskane nanocząstki magnetyczne otoczkowane nanozłotem zostały poddane analizie rentgenograficznej oraz dla wybranych próbek wyznaczono średni rozmiar cząstek za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS).

Słowa kluczowe: nanocząstki magnetyczne, synteza Massarta, nanozłoto

Abstract

The article describes the selection of reaction parameters for preparing magnetic nanoparticles (nanoFe_3O_4) by Massart's synthesis. How-

ever, the magnetic nanoparticles belong to a group of unstable systems and rapidly agglomerate. Therefore, in the second step of the synthesis encapsulation of magnetic nanoparticles usung gold nanoparticles (nanoFe_3O_4/Au) in the presence of a suitable stabilizer was conducted. Hence, the synthesis was carried out in the presence of 10% (wt.) solution of PVP, 0.1 M sodium citrate and 3% solution of gum arabic. Such synthesis were conducted at room temperature and at 80°C. Progress of the reaction was monitored using UV-Vis spectrophotometry. The resulting magnetic-nanogold encapsulated nanoparticles were analyzed using X-ray diffraction. What is more, for selected samples the average particle size was determined using dynamic light scattering (DLS).

Keywords: *magnetic nanoparticles, Massart's synthesis, nanogold*

WPROWADZENIE

Nanomateriałami nazywa się materiały, w których co najmniej jeden z wymiarów jest mniejszy lub porównywalny do 100 nm. Przykładem takich materiałów są nanocząstki, nanopręty, nanorurki oraz nanowłókna. Interesującą cechą tych materiałów jest zmiana ich właściwości zależna od zmiany rozmiaru, czego przykładem może być nanozłoto, gdyż nanocząsteczki złota standardowo przyjmują barwę żółtą, natomiast w rozmiarach około 25 nm zmieniają barwę na czerwoną.

Nanotechnologia jest obecnie jedną z szerzej rozwijających się dziedzin naukowych. Ułatwia ona naukowcom pracę na poziomie molekularnym i komórkowym, co skutkuje postępem takich dziedzin jak medycyna, ochrona środowiska, biotechnologia czy materiałoznawstwo. Z uwagi na rozmiar nanocząstki są materiałami cechującymi się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi.

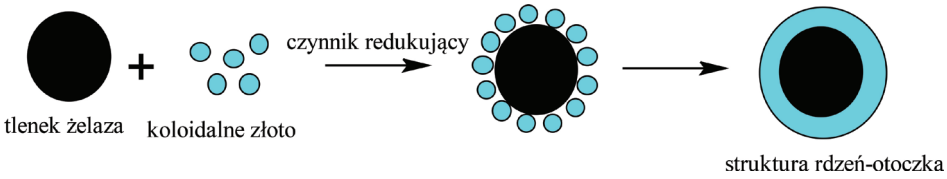
Nanocząstki magnetyczne mają dużą zdolność do mocowania przeciwciał na swojej powierzchni i ze względu na możliwość poruszania dzięki ich obecności zewnętrznym polem magnetycznym są obiecującym materiałem znajdującym zastosowanie w efektywnym podawaniu leku.

Nanocząstki mogą być otrzymywane poprzez współstrącanie jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} z wodnego roztworu NaOH. Po raz pierwszy zostały one otrzymane w ten sposób w 1981r. przez Massarta. Proces ten można schematycznie przedstawić reakcją:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+}\ 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

Prowadzone prace nad otoczkowaniem nanocząstek żelaza przez nanozłoto mogą stanowić ciekawą alternatywę dla leczenia chorób nowotworowych. Schemat reakcji otoczkowania przedstawiono na Rysunku 1. Nanozłoto

wykazuje właściwości niszczenia komórek nowotworowych poprzez zjawisko hipertermii, czyli przegrzania. Proces niszczenia komórek polega na wprowadzeniu nanozłota do komórek nowotworowych i zmianie energii świetlnej lasera padającego na zmiany nowotworowe w energię cieplną, która prowadzi do przegrzania i niszczenia wrogich komórek. Zaletą tej metody jest mała inwazyjność i brak ubytków w zdrowych komórkach.



Rysunek 1. Schemat powstawania struktury Au@Fe_3O_4.
Figure 1. A scheme of formation of the structure of Au@Fe_3O_4.

MATERIAŁ I METODY

Materiały: W przeprowadzonych syntezach zastosowano następujące odczynniki: wodorotlenek sodu, sole żelaza (II, III) – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, kwas solny, $NH_2OH \cdot HCl$, $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, PVP o masie cząsteczkowej 55 000 g/mol, cytrynian sodu i gumę arabską. Wszystkie odczynniki pochodziły z firmy Avantor Performance Materials Poland.

Synteza: W pierwszym etapie badań przeprowadzono reakcję otrzymywania nanocząstek magnetycznych na drodze syntezy Massarta. W tym celu przygotowano 250 ml 1,5M r-ru NaOH, który w dalszej kolejności został podgrzany do temperatury 80°C w atmosferze gazu inertnego oraz podczas intensywnego mieszania na mieszadle mechanicznym. Następnie, mieszanina składająca się z 5,4g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i 2g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ została uprzednio rozpuszczona w 25 ml 10 mmol HCl oraz stopniowo wkroplona do r-ru NaOH. Natychmiast pojawił się czarny osad, który na koniec syntezy został kilkukrotnie przemyty wodą destylowaną na drodze dekantacji. W dalszym etapie podjęto się prób dobrania odpowiedniej temperatury prowadzenia reakcji oraz właściwego stabilizatora. W tym celu 7,5 ml nanocząstek magnetycznych wprowadzono do 140 ml przygotowanego stabilizatora. Szczegółowy skład i parametry przebiegu syntezy zostały podane w Tabeli 1. Następnie do układu dodano 625 µl 0,1M r-ru $NH_2OHxHCl$, który stanowił czynnik redukujący Au^{+3} do Au oraz wprowadzono źródło złota – 750 µl 0,2 M r-ru $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$. Drugi etap syntezy był przeprowadzany zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w T = 80°C.

Tabela 1. Skład kompozycji oraz parametry syntezy.
Table 1. The substrate composition and synthesis parameters

Próbka	Stabilizator	Temperatura [^{o}C]
1.	brak	25
2.	10 % r-r PVP	25
3.	10% r-r PVP	80
4.	0,1 M cytrynian sodu	25
5.	3 % r-r gumy arabskiej	25
6.	3 % r-r gumy arabskiej	80

Metody badawcze:

Spektroskopia UV-Vis: Przebieg reakcji redukcji Au^{+3} do Au był kontrolowany przy użyciu spektroskopii UV-Vis. Analizy wykonywano na spektrofotometrze Evolution 220 firmy ThermoScientific w zakresie długości fali 300 – 750 nm oraz przy zastosowaniu następujących parametrów: szczelina: 1 nm, czas integracji: 0,05 s, szybkość skanowania: 1200 nm/min.

Dyfraktometria rentgenowska (XRD): Analizę składu fazowego przygotowanych próbek (po liofilizacji) dokonano metodą rentgenograficzną z użyciem dyfraktometru Philips X' Pert zaopatrzonego w monochromator grafitowy PW 1752/00. Odczytane kąty ugięcia przeliczono na wartość d_{hkl} (przyjmując lambda = 0,154 nm oraz n=1) w oparciu o wzór Bragga.

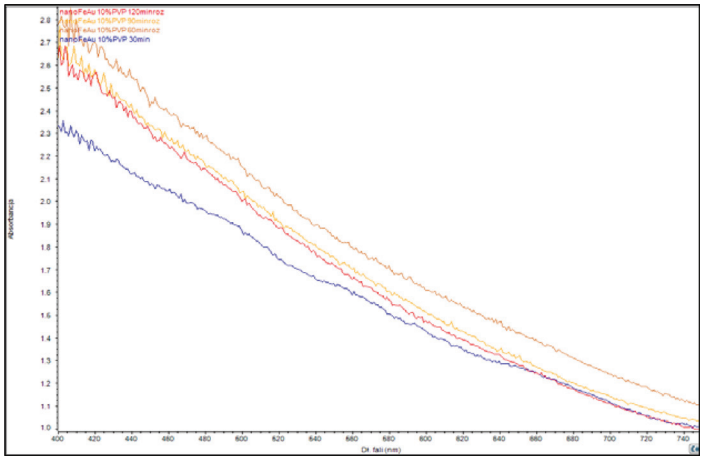
Metoda dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS): Analizy zostały wykonane przy użyciu aparatu Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments Ltd. Każdy pomiar był wykonywany trzykrotnie w temperaturze pokojowej.

WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzone wyniki wyraźnie wskazują, że zastosowanie 10 % (wag.) r-r PVP 55 000 nie sprzyja stabilizacji układu, a wręcz przeciwnie uniemożliwia prawidłowe zajście reakcji redukcji Au^{+3} do Au zarówno w temperaturze pokojowej jak i w T = 80°C. Najprawdopodobniej wynika to z budowy polimeru, który składa się z długich łańcuchów, które zakłócają przebieg reakcji otoczkowania. Na **Rysunku 2.** wyraźnie widać, że reakcja nie zaszła, ponieważ nie obserwuje się żadnego maximum absorbancji z zakresu 600-730 nm.

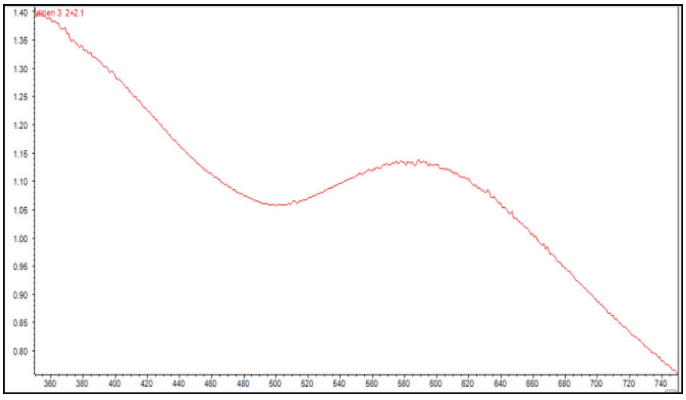
W konsekwencji dalsze reakcje zostały przeprowadzane w obecności innego stabilizatora – 0,1 M cytrynianu sodu. Okazało się, że w układzie nastąpiła redukcja Au^{+3} do Au, o czym świadczy max absorbancji przy długości fali 590 nm (**Rysunek 3**). Nasuwa się pytanie, dlaczego następują takie przesunięcia, skoro dla nanozłota max absorbancji wynosi 510-530 nm. Takie zmiany są spo-

wodowane obecnością nanocząstek magnetycznych. Kolejno dla uzyskanego układu wyznaczono średni rozmiar uzyskanych cząstek nanoFe_3O_4/Au metodą DLS (**Rysunek 4**).



Rysunek 2. Widma UV-Vis dla reakcji otrzymywania nanocząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 10 % (wag.) r-rem PVP 55 000 po 30, 60, 90 i 120 min.

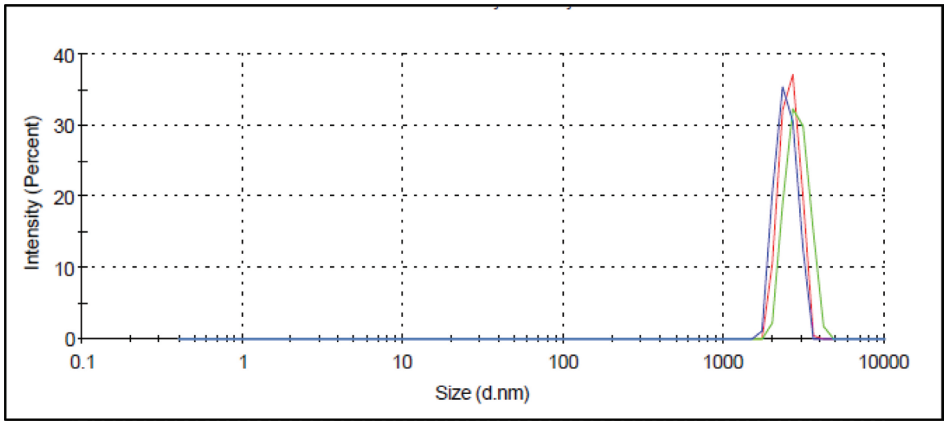
Figure 2. UV-Vis spectra for the synthesis of magnetic nanoparticles encapsulated with nanogold and stabilized by 10 % (wt.) solution of PVP 55 000 after 30, 60, 90 and 120 min.



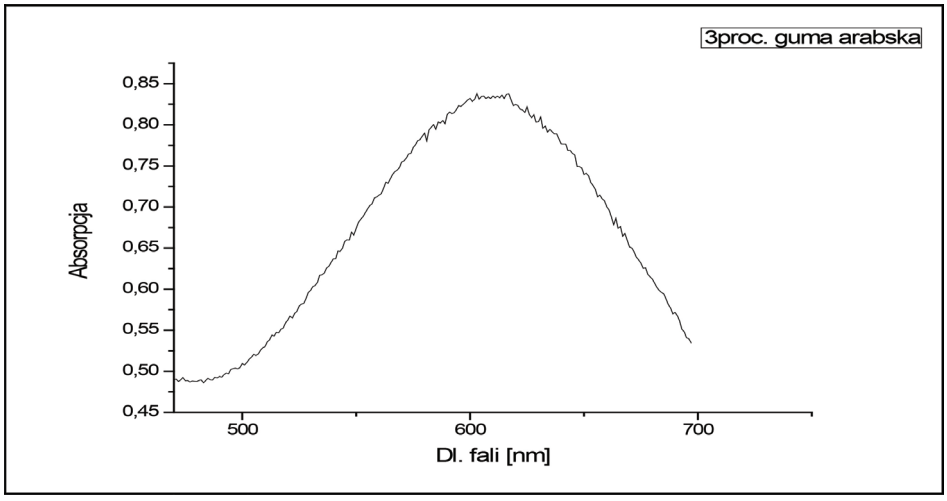
Rysunek 3. Widmo UV-Vis otrzymanych cząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 0,1 M cytrynianem sodu po 120 min.

Figure 3. UV-Vis spectra of obtained magnetic particles encapsulated with nanogold and stabilized by 0.1 M sodium citrate after 120 min.

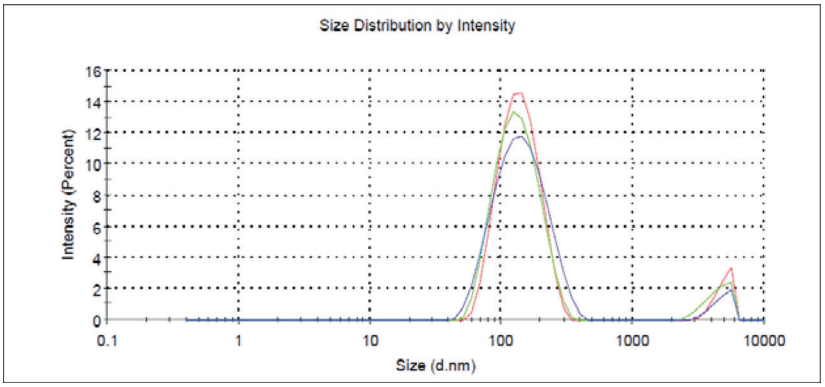
Jednakże przeprowadzona analiza metodą DLS wskazuje, że uzyskano mikrocząstki Fe_3O_4/Au zamiast nanocząstek nanoFe_3O_4/Au. Średni rozmiar uzyskanych cząstek wynosił około 1150 nm.



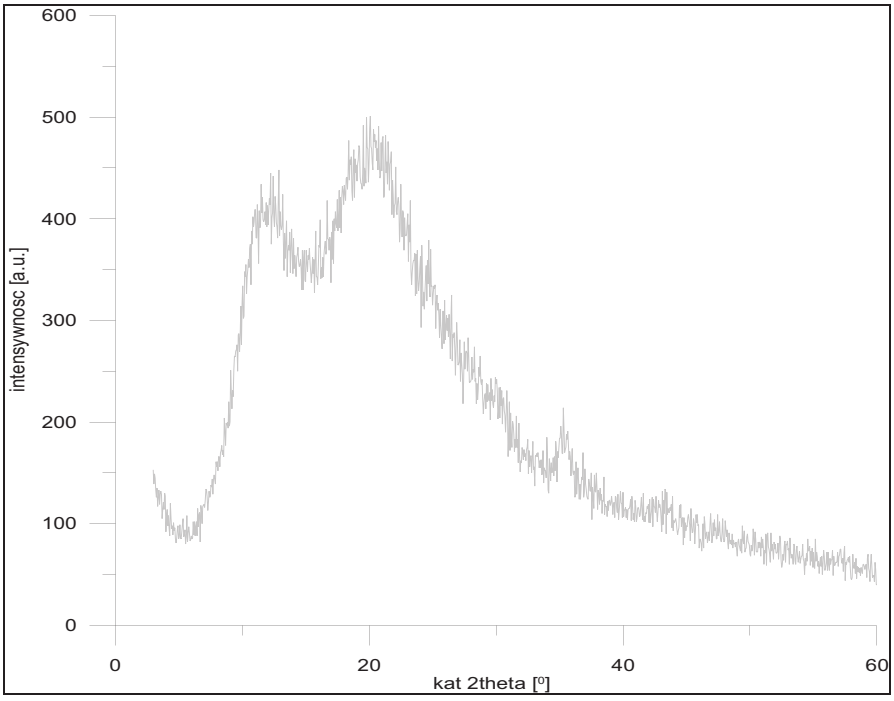
Rysunek 4. Rozkład wielkości cząstek otrzymanych układów stabilizowanych 0,1 M cytrynianem sodu po 120 min.
Figure 4. The particle size distribution of obtained systems stabilized by 0.1 M sodium citrate after 120 min.



Rysunek 5. Widmo UV-Vis otrzymanych nanocząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 3 % r-rem gumy arabskiej po 120 min.
Figure 5. UV-Vis spectra of obtained magnetic nanoparticles encapsulated with nanogold and stabilized by 3 % (wt.) solution of gum arabic after 120 min.



Rysunek 6. Rozkład wielkości cząstek otrzymanych układów stabilizowanych 3 % r-rem gumy arabskiej po 120 min.
Figure 6. The particie size distribution of obtained systems stabilized by 3 % (wt.) solution of gum arabic after 120 min.

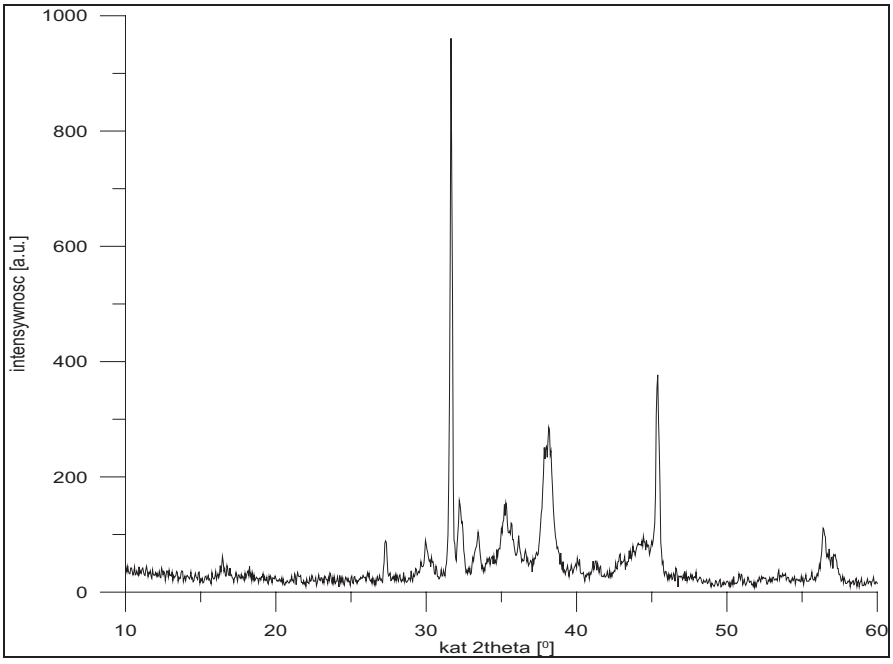


Rysunek 7. Dyfraktogram XRD cząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 0,1 M cytrynianem sodu po 120 min.
Figure 7. The XRD pattern of magnetic particles encapsulated with nanogold and stabilized by 0.1 M sodium citrate after 120 min.

W dalszym etapie badań stwierdzono, że należy wykonać syntezy w obecności innego stabilizatora i w tym celu wybrano 3 % r-r gumy arabskiej. Na **Rysunku 5.** przedstawiono widmo UV-Vis dla układu cząstki magnetyczne – nano-Au, które potwierdza zajście reakcji redukcji Au^{+3} do Au. Max absorbancji jest widoczne przy długości fali około 600 nm.

Uzyskane cząstki magnetyczne zostały poddane analizie metodą DLS (**Rysunek 6.**). Na jej podstawie stwierdzono, że udało się otrzymać układy o średnim rozmiarze 138 nm.

Dla wybranych układów została przeprowadzona analiza rentgenograficzna, która pozwoliła określić skład fazowy otrzymanych cząstek magnetycznych. Na **Rysunku 7** przedstawiono dyfraktogram dla układu stabilizowanego 10 % r-rem PVP 55 000, w którym nie zaszła reakcja otoczkowania nanocząstek magnetycznych nanozłotem. Natomiast **Rysunek 8** ukazuje dyfraktogram XRD cząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 3 % r-rem gumy arabskiej po 120 min.



Rysunek 8. Dyfraktogram XRD cząstek magnetycznych otoczkowanych nanozłotem i stabilizowanych 3 % r-rem gumy arabskiej po 120 min.

Figure 8. The XRD pattern of magnetic particles encapsulated with nanogold and stabilized by 3 % (wt.) solution of gum arabic after 120 min.

Na dyfraktogramie rentgenowskim dla nano-Fe_3O_4/Au pojawiają się następujące piki dyfrakcyjne o wartościach kąta 2θ wynoszących 30,03°, 35,2°, 43,2°, 53,56°, 56,85°. Wymienione piki są charakterystyczne dla płaszczyzn krystalograficznych (220), (311), (400), (422), (511) (karta JCPDS, numer 19-0629) kryształu nanotlenku żelaza (II,III) posiadającego strukturę odwróconego spinelu. Uzyskane piki dyfrakcyjne nanotlenku żelaza (II,III) pokrywają się z danymi literaturowymi. Poza tym są również widoczne piki o wartościach kąta 2θ wynoszących $38,15^0$ i $44,3^0$, co odpowiada płaszczyzną krystalograficznym (111) i (200) (karta JCPDS, numer 04-0784) kryształu złota.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych, rentgenograficznych oraz analizy rozkładu wielkości cząstek dobrano najbardziej korzystne warunki syntezy nanoFe_3O_4/Au. Okazało się, że najlepiej jest prowadzić reakcję w T = 80°C w obecności 3 % r-ru gumy arabskiej, która spełniała rolę stabilizatora. Takie parametry umożliwiły właściwy przebieg reakcji redukcji Au^{+3} do Au, co z kolei pozwoliło na uzyskanie stabilnych układów nanoFe_3O_4/Au o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 138 nm.

LITERATURA

Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S., (2012) *Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine.* Akbarzadeh et al. Nanoscale Research Letters ,7:144.

Chen C., Mwakwari S. C., Oyelere A. K., (2008) *Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing.* Nanotechnology, Science and Aplications, 1.

Cui Y., Wang Y., Hui W., Zhang Z., Xin X., Chen C., (2005) *The synthesis of GoldMag nano-particles and their application for antibody immobilization,* Biomedical Microdevices 7(2): 153–156.

Fang, C., Zhang M., (2009) *Multifunctional magnetic nanoparticles for medical imaging applications.* Journal of Materials Chemistry 19: 6258-6266.

Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., (2010) *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications.*J. Iran. Chem. Soc. 7: 1-37.

Gupta A.K., Gupta M., (2005*) Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.* Biomaterials 26: 3995-4021.

Lan-Lan Pang, Ji-Shan Li, Jian-Hui Jiang, Yuan Le, Guo Li Shen, Ru-Qin Yu, (2007) *A novel detection method for DNA point mutation using QCM based on Fe3O4/Au core/shell nanoparticle and DNA ligase reaction,* Sensors and Actuators B, 127: 311–316.

Lu, A.-H., Salabas E.L., Schüth F., (2009*) Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application.* Angewandte Chemie International Edition 46: 1222-1244.

Badania realizowane w ramach projektu IUVENTUS PLUS o numerze 0489/IP3/2015/73.

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Wpłynęło: 21.04.2016
Akceptowano do druku: 30.05.2016