

МАГНІТНІ НАНОКОМПОЗИТИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ТА ІМУНОСОРБЕНТИ НА ЇХ ОСНОВІ

Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

На основі біосумісних наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (з використанням як перекурсорів тетраметоксисилану, тетраетоксисилану і силікату натрію), було одержано моделі імуносорбентів з іммобілізованим на їх поверхні імуноглобуліном людини. Оцінено здатність одержаних наноконкомпозитів з вмістом 0,1 – 0,7 г SiO_2 (на 1 г магнетиту) до адсорбції імуноглобулінів при різній їх концентрації. Встановлено, що максимальна кількість імуноглобуліну при фізичній адсорбції для наноконкомпозиту магнетит/оксид кремнію при вмісті 0,1 – 0,2 г SiO_2 (на 1 г магнетиту) складає відповідно 31 – 35 мг на 1 г наноконкомпозиту. Виявлено, що імуносорбенти проявляють стійкість до фізіологічного розчину і слабколужних середовищ.

Вступ

Сучасний розвиток нанотехнологій та біонанотехнологій сприяв створенню унікальних наноструктурних матеріалів з ієрархічною архітектурою і поліфункціональними властивостями. Розробка нових методик формування наночасток, наночарів, молекулярний дизайн поверхні та супрамолекулярних структур дозволяють вирішувати задачі розробки перспективних магнітокерованих адсорбентів, магнітних імуносорбентів та імуномагнітних комплексів, що містять клітини, бактерії, віруси та інші організми [1 – 12].

Інформацію стосовно магнітних адсорбентів наведено в [6 – 12], а магнітокерованих імуносорбентів в [13]. Особливий інтерес викликає розробка імуносорбентів. Магнітні імуносорбенти – це шаруваті матеріали, що складаються з магнітної основи (ядра), біосумісної немагнітної оболонки сорбенту та зовнішнього покриття з імуного компоненту (переважно імуноглобуліну (Ig)). Зовнішній шар може бути суцільним, або мати характер островків. Як магніточутливу фазу використовують переважно залізо, кобальт, нікель, оксиди заліза [14 – 16]. Для створення сорбційної оболонки застосовують оксиди кремнію, титану, олова [17]. Для підвищення біосумісності використовують полімери синтетичного (полівініловий спирт, полівінілпіролідон) та природного походження (желатину, агар-агар, декстрин, хітозан та ін.) [8].

Найбільш поширеними шаруватими наноконкомпозитами для магнітних адсорбентів є матеріал магнетит/оксид кремнію. Для отримання поверхневого шару наноконкомпозитів типу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ можуть бути використані силікати лужних металів [12, 15], або алкоксиди кремнію [18]. Раніше нами була показана принципова можливість створення наноконкомпозитів типу магнетит/оксид кремнію та імуносорбентів на їх основі [6 – 13]. Проте ряд питань, що стосуються оптимальних умов одержання імуносорбентів, раціонального вибору прекурсорів для покриття та вмісту покриття оксиду кремнію в наноконкомпозитах і імуносорбентах, умови отримання супрамолекулярних структур в імуномагнітних комплексах та інші залишилися не вирішеними.

Мета роботи: оцінити вплив покриття в наноконкомпозитах магнетит/ SiO_2 , виготовлених з використанням декількох прекурсорів SiO_2 , на процеси адсорбції та десорбції

імуноглобулінів на їх поверхні, одержати магнітокеровані імуносорбенти; визначити стійкість імуносорбентів до певних середовищ.

Методики експерименту

Об'єктами дослідження в даній роботі є нанокристалічний магнетит, який складає магнітне ядро нанокompatитів, а також нанокompatити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ із різним вмістом відповідних оксидів в поверхневих шарах нанокompatитів, та імуносорбенти, одержані на їх основі.

Як прекурсори SiO_2 використовували тетраметоксисилан (ТМЕС), тетраетоксисилан (ТЕОС), силікат натрію. Вибір прекурсорів ТМЕС і ТЕОС з ряду алкоксидів кремнію пояснюється тим, що вони не дають зайвих домішок при утворенні SiO_2 . Застосування як прекурсора SiO_2 силікату натрію поряд з вищезазначеними алкоксидами для створення шаруватого нанокompatиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ зумовлено його низькою вартістю, що важливо при розробці нанотехнологій.

Одержання та властивості магнітокерованих нанокompatитів, синтезованих з використанням ТМЕС та ТЕОС, наведено в [19]. Виготовлення цих нанокompatитів включає такі основні стадії: синтез магнетиту, попередній гідроліз прекурсора в суміші відповідного спирту і води в присутності каталізатора, обробка заданої наважки магнетиту продуктами попереднього гідролізу ТМЕС або ТЕОС, змішування, нагрівання, поліконденсації продуктів гідролізу на поверхні магнетиту та термообробку. Вміст SiO_2 на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0 до 0,5 г.

Нанокompatити, де як прекурсор використовували силікат натрію, одержували, проводячи такі основні стадії: гідроліз силікату натрію у присутності HCl , поліконденсацію кремнієвої кислоти до полікремнієвих кислот та термообробку [13]. Вміст SiO_2 на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0 до 0,7 г.

Для визначення властивостей магнетиту, та одержаних нанокompatитів застосовували такі методики.

Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ визначали по адсорбції азоту (метод БЕТ) на установці "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Для ідентифікації магнетиту в нанокompatиті застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). РФА проводили за допомогою дифрактометра (ДРОН-4-07) у випромінюванні кобальтового аноду ($\lambda = 1,79021\text{\AA}$) з залізним фільтром у відбитих променях і геометріїю зйомки за Бреггом-Брентано. Для визначення наявності шару SiO_2 в нанокompatиті застосовували ІЧ-Фур'є спектроскопію. Дослідження нанокompatитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS виробництва Thermo Nicolet (США) в діапазоні $600 - 4000\text{см}^{-1}$.

Для дослідження магнітних властивостей порошків магнетиту і нанокompatитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливань і підсилювачем низької частоти. Вимірювання проведено на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразками для досліджень служили сухі розмагнічені порошки. Методика вимірів описана в [7, 8]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень намагніченості (σ) від напруженості магнітного поля (H) – петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики порошків магнетиту та нанокompatитів: індукцію та намагніченість насичення (B_s та M_s , відповідно), питому намагніченість насичення (σ_s), залишкову намагніченість (σ_r) та коерцитивну силу по індукції (H_c).

Тестування адсорбційної здатності отриманих зразків та оцінку принципової можливості утворення імуносорбентів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /імуноглобулін проводили з використанням розчину комерційного нормального імуноглобуліну людини. Останній був очищений від стабілізатора (гліцина) шляхом діалізу проти фізіологічного розчину

протягом 24 год за $T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вихідна концентрація Ig дорівнювала 86,37 мг/мл. Визначення адсорбційної здатності нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ проводили на зразках з вмістом SiO_2 в поверхневому шарі від 0,1 до 0,7 г на 1 г магнетиту.

Для визначення кількості адсорбованого імуноглобуліну розчин з осадом функціоналізованого нанокompозиту витримували протягом 30 хв та 2 год, а потім перевіряли кількість адсорбованого імуноглобуліну на спектрофотометрі Lambda-35 (Perkin-Elmer USA) при поглинанні 280 нм. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого імуноглобуліна на поверхні 100 мг нанокompозиту від вмісту SiO_2 в поверхневому шарі 1 г Fe_3O_4 .

Для опису процесів адсорбції Ig на поверхні нанокompозитів використовували рівняння Ленгмюра типу $A = A_{\max} \cdot K \cdot c / (1 + K \cdot c)$, де A – величина адсорбції, K – коефіцієнт, c – відповідна концентрація. $b = 1/A_{\max} \cdot K$. Використовуючи лінеаризовану форму адсорбції Ig, за рівнянням Ленгмюра обчислювали параметри, які характеризують адсорбцію [23]. Це константа адсорбційної рівноваги b та величина максимальної адсорбції, яка відповідає повному заповненню поверхні мономолекулярним шаром адсорбата A_m (цей параметр зазвичай називають ємність моношару). E – середнє квадратичне відхилення при лінеаризації кривої.

Для оцінки процесів десорбції імуноглобулінів як модельні середовища обрано фізіологічний розчин і гліциновий буферний розчин ($\text{pH} = 2,6$, складається із суміші розчинів 0,2 М амінооцтової кислоти та 0,2 М розчину HCl).

Результати та їх обговорення

Деякі одержані результати наведено на рис. 1 – 5.

На основі аналізу одержаних результатів встановлено закономірності зміни структури і властивостей нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, виготовлених з вищезазначених прекурсорів. Із збільшенням вмісту SiO_2 в поверхневих шарах нанокompозитів питома поверхня переважно збільшується. Так, при зміні вмісту SiO_2 в нанокompозиті від 0 до 0,3 г питома поверхня зростає від 100 до 164 $\text{m}^2/\text{г}$.

Ідентифікація фази Fe_3O_4 в композитах було підтверджено даними дифракції рентгенівського випромінювання за присутністю на дифрактограмах (рис. 1) рефлексів при кутах відбиття $2\theta = 21,5^{\circ}; 35^{\circ}; 41,5^{\circ}; 50,5^{\circ}; 63,4^{\circ}; 67,5^{\circ}; 74^{\circ}$, з міжплощинним відстаням 4,8; 2,95; 2,52; 2,9; 1,7; 1,6; 1,48 Å, що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629). Однак рефлексів, характерних для кристалічної ґратки діоксиду кремнію, виявлено не було. Про присутність покриття з SiO_2 в нанокompозитах свідчить зменшення інтенсивності рефлексів Fe_3O_4 на дифрактограмах досліджуваних зразків модифікованого магнетиту (рис. 1, диф. 3).

За умови мінімального вмісту модифікатора на дифрактограмі присутній слабкий пік при $2\theta = 38,5^{\circ}$, який відповідає найбільш інтенсивному рефлексу кристалічної ґратки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33 – 664). Це свідчить про те, що така маса покриття не достатня для утворення суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту і сприяє окисленню поверхні. Проте при подальшому збільшенні вмісту SiO_2 в нанокompозитах фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зникає в зв'язку з утворенням суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту. На основі проведених досліджень, а також даних робіт [7, 8] встановлено, що мінімальна товщина шару, яка перешкоджає окисленню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0,15 – 0,18 г SiO_2 на 1 г магнетиту; 1,5 – 1,8 мг на 1 m^2 магнетиту.

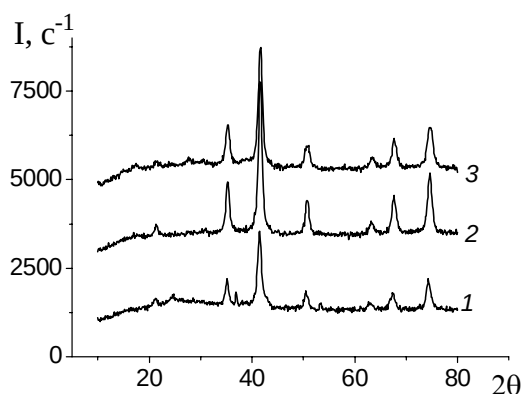


Рис. 1. Типові дифрактограми зразків наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ з використанням прекурсору силікату натрію, одержаних після термообробки при 450°C . Вміст SiO_2 (г) в поверхневих шарах наноконкомпозитів в розрахунку на 1 г магнетиту: 1 (0,1), 2 (0,3), 3 (0,68).

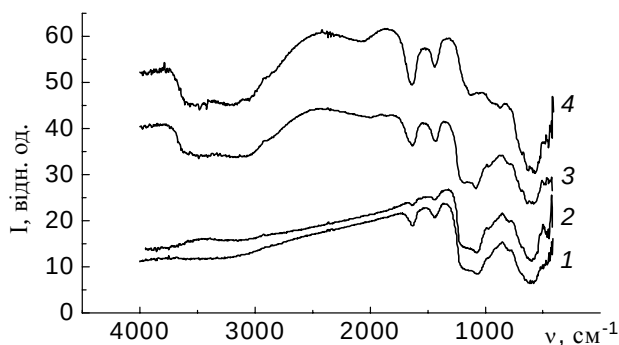


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектри наноконкомпозитів на основі магнетиту, модифікованого SiO_2 , одержаних з використанням прекурсору силікату натрію. Вміст SiO_2 (г) в поверхневому шарі наноконкомпозиту в розрахунку на 1 г магнетиту: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,68.

Наявність покриття SiO_2 в наноконкомпозитах підтверджено за допомогою методу ІЧ-Фур'є спектроскопії для всіх наноконкомпозитів при використанні різних прекурсорів [6 – 8, 19]. Наприклад, при вмісті оксиду кремнію 0,68 г на 1 г магнетиту (прекурсор силікат натрію) спостерігаються смуги поглинання 1070 і 799 см^{-1} , що відповідають SiO_2 . [9]. З літератури відомо, що смуги поглинання 1070 , 798 , 460 см^{-1} належать зв'язкам Si-O-Si в кремнеземі, 970 см^{-1} – валентні коливання зв'язків Si-O в групі Si-OX (X – в більшості випадків H або Me) [20]. Окрім цих СП спостерігається також дифузна смуга поглинання в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанням гідроксильних груп води в рідкій фазі, зв'язаної з поверхнею оксидів [20]. Більш детально ІЧ-Фур'є спектри розглянутих наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ обговорюються в [6 – 8].

Для зразків наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 3.), одержаних із застосуванням силікату натрію, як і для аналогічних зразків, де використано прекурсори ТМЕС і ТЕОС, характерні вузькі петлі гістерезису, типові для нанокристалічних матеріалів [7]. Виходячи з аналізу даної роботи і наших попередніх досліджень [6 – 8, 19] слід було очікувати, що питома намагніченість при насиченні σ_s в наноконкомпозиті буде зменшуватися при зменшенні об'єму в ньому магнітного компонента у порівнянні з немодифікованим магнетитом при однаковому їх об'ємі. Проте зразок наноконкомпозиту, що містить 0,1 г SiO_2 в поверхневому шарі на 1 г магнетиту і термооброблений при 450°C протягом 2 год в атмосфері аргону, має значення σ_s дещо нижчі, ніж очікувані. Таке зниження пов'язано з тим, що наноконкомпозит має вміст SiO_2 недостатній для повного покриття поверхні магнетиту (внутрішнього магнітного ядра), це призводить до окислення непокритих шарів магнетиту, утворення немагнітної фракції $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ і зниженню магнітних характеристик [6]. Збільшення маси покриття SiO_2 до 0,2 зумовлює утворення суцільного покриття і перешкоджає окисленню магнетиту. Такий факт сприяє підвищенню значень σ_s наноконкомпозиту. Проте подальше підвищення маси немагнітного шару із SiO_2 в наноконкомпозиті призводить до зниження значень σ_s . Порівняння величини σ_s зразків із вмістом SiO_2 в поверхневому шарі 0,68 г на 1 г магнетиту із відповідними значенням немодифікованого магнетиту свідчить, що таке збільшення маси зумовлює зниження σ_s на 38 % (з 5,15 до 3,18 мкТл·м²/кг). При цьому величина коерцитивної сили H_c зменшу-

ється майже в 4 рази (з 8,36 до 2,15 кА/м). Отже можна стверджувати, що для забезпечення високих значень питомої намагніченості при насиченні необхідно вибирати оптимальну масу немагнітного покриття в нанокompозиті. Також потрібно ретельно проводити синтез нанокompозитів, обирати раціональні умови синтезу і враховувати адсорбційну здатність поверхневого шару.

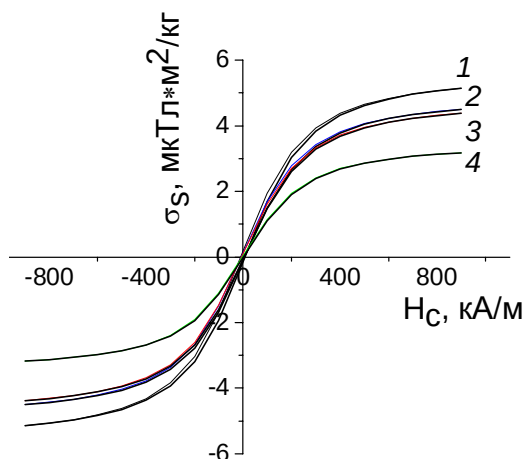


Рис. 3. Залежність намагніченості насичення (σ_s) від напруженості магнітного поля (H_c) для вихідного магнетиту (1) та нанокompозитів, що містять 0,1 (2), 0,3 (3), 0,68 (4) грам SiO_2 в поверхневому шарі на 1 г магнетиту, та були піддані термообробці при 450°C протягом 2 год. Нанокompозити одержані з використанням силікату натрію як прекурсору SiO_2 .

Існує декілька методів приєднання імуноглобулінів і антитіл до поверхні нанокompозитів і одержання імуносорбентів. Найчастіше це приєднання здійснюється за рахунок фізичної адсорбції, ковалентних зв'язків або хелатного зв'язування позитивно заряджених іонів на поверхні нанокompозиту і від'ємно заряджених аніонів карбоксильних груп COO^- імуноглобулінів в лужному середовищі [21]. Найпростішим з них є адсорбційний. Оскільки Ig є білком, то йому притаманні амфотерні властивості. Ізоелектрична точка сироваточного γ -глобуліна спостерігається в межах $\text{pH} = 5 \dots 6$ [22], тому в кислому середовищі молекули Ig дисоціюють як основи, а в лужному – як кислоти. Враховуючи той факт, що pH крові і її плазми знаходяться в області $\text{pH} \approx 7,2 \dots 7,5$ [10, 22], то бажано проводити адсорбцію Ig за умови таких же pH . В зв'язку з цим нами ретельно було досліджено вплив умов синтезу (сушки, термообробки, вмісту SiO_2 на поверхні магнетиту) на адсорбційну здатність Ig, а також підбрані оптимальні умови синтезу нанокompозитів. Було встановлено, що найбільші значення адсорбції Ig спостерігаються після термообробки нанокompозитів при 400°C при використанні всіх вищезазначених прекурсорів. Окрім того, адсорбція Ig на поверхні нанокompозитів в значній мірі залежить від вмісту SiO_2 в поверхневому шарі композиту. Так, при визначенні впливу вмісту SiO_2 в нанокompозиті виявлено, що при збільшенні концентрації SiO_2 від 0,1 до 0,7 г відбувається зниження кількості адсорбованого Ig за 30 хв (для нанокompозитів з використанням прекурсору силікату натрію від 35 мг до 14,7 мг). Проте нанокompозити з вмістом 0,1 г на 1 г магнетиту мають занижені значення магнітних характеристик, зумовлені тим, що SiO_2 не повністю покриває поверхню магнетиту і відбувається його часткове окислення до Fe_2O_3 [6-8, 19]. Тому в подальшому процеси адсорбції та десорбції Ig проводили з використанням композитів, що містять 0,15-0,2 г SiO_2 на 1 г магнетиту.

Розглянемо процеси адсорбції Ig на нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, одержаних з використанням різних прекурсорів SiO_2 , та отримання імуносорбентів. Адсорбцію Ig проводили у фізіологічному середовищі протягом 2 год в динамічному режимі при кімнатній температурі. Кількість адсорбованої речовини на поверхні нанокompозитів визначали вимірюванням концентрації Ig контактних розчинів до і після адсорбції. Концентрацію вимірювали за допомогою спектрофотометра при $\lambda = 280 \text{ нм}$ по калібру-

вальному графіку. На рис. 4 представлено типову криву адсорбції Ig на нанокompозиті $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, виготовленого з використанням прекурсорів силікату натрію.

Ізотерма адсорбції Ig на композиті $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ має насичення (рис. 4) і описується рівнянням Ленгмюра, характерним для мономолекулярної адсорбції на адсорбентах з енергетично активними адсорбційними центрами.

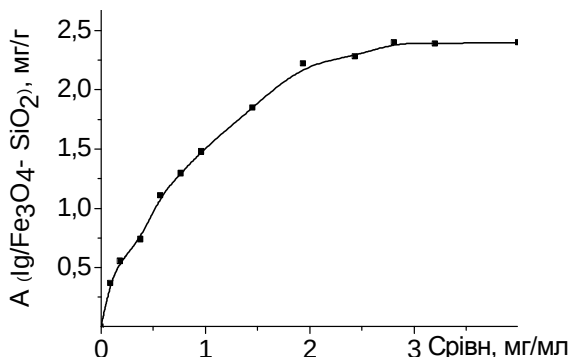


Рис. 4. Ізотерма адсорбції нормального Ig людини на нанокompозиті $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Аналогічні криві адсорбції одержано для нанокompозитів, виготовлених при застосуванні як прекурсорів ТМЕС і ТЕОС (табл. 1). Характеристики параметрів адсорбції Ig наведено в таблиці.

Таблиця. Параметри процесу адсорбції Ig людини, визначені експериментально, на досліджених нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ з різними прекурсорами.

Нанокompозит	Найменування показників			
	A, мг/г	A_m	b	E
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (прекурсор ТМЕС, вміст SiO_2 0,15 г на 1 г магнетиту)	2,8	24,39	0,02	0,178
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (прекурсор ТЕОС, вміст SiO_2 0,2 г на 1 г магнетиту)	3,5	3,47	7,62	0,075
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (прекурсор силікат натрію, вміст SiO_2 0,2 г на 1 г магнетиту)	2,4	2,09	2,24	0,073

З одержаних даних і таблиці видно, що параметри адсорбції залежать від типу прекурсорів, вмісту SiO_2 в поверхневому шарі нанокompозитів, технологічного режиму виготовлення та умов адсорбції.

Являло інтерес з'ясувати стійкість імуносorbентів до модельних середовищ. Дослідження показали, що одержані магнітні імуносorbенти стійкі до дії фізіологічного розчину і слабо лужних середовищ ($\text{pH} = 7 \dots 8$). Їх розшарування при таких умовах не відбувається і Ig не десорбується протягом декількох діб. Цей факт дуже важливий при подальшому використанні магнітокерованих імуносorbентів.

Дослідження процесів кінетики десорбції Ig з поверхні імуносorbентів в гліциновий буферний розчин ($\text{pH} = 2,6$) проводили таким чином. Зразок масою 0,1 г заливали буферним розчином ($\text{pH} = 2,6$) (5,0 мл) і через певний час вимірювали оптичну густину за спектрофотометричним методом УФ-поглинання при $\lambda = 280$ нм та, відповідно, визначали концентрацію десорбованої речовини $C_{\text{дес}}$ за калібровочним графіком. На рис. 5. наведено типову криву десорбції Ig з поверхні нанокompозиту, одержаного з використанням як прекурсорів SiO_2 силікату натрію.

При вивченні кінетики десорбції Ig в гліциновий буферний розчин встановлено, що десорбція частково відбувається в кисле середовище (суміш розчинів 0,2 М амінооцтової кислоти ($C_2H_5NO_2$) та 0,2 М розчину HCl pH = 2,6). Як видно з рис. 5, величина десорбції в складала ~30 %. З одержаних кінетичних кривих можна бачити, що при кількості іммобілізованого Ig 2,4 мг/г за перші 10 хв десорбція йде стрімко, десорбується 8 % імуноглобуліну, а потім процес дещо уповільнюється і між 60 і 120 хв змінюється від 25 до 30 %. Аналогічні закономірності встановлено при дослідженні процесів десорбції Ig на прикладі нанокompозитів, одержаних з використанням прекурсорів ТМОС, ТЕОС.

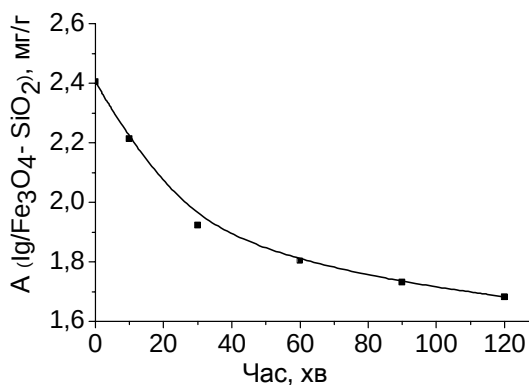


Рис. 5. Кінетика десорбції імуноглобуліну людини з Fe_3O_4/SiO_2 .

Таким чином, нами виявлено, що одержані магнітокеровані імуносорбенти стійкі в фізіологічному розчині та слабко лужних буферних системах (pH = 7,3...8,0), але нестійкі в кислих середовищах.

Отримані нанокompозити Fe_3O_4/SiO_2 можуть бути застосовані для утворення магнітних імуносорбентів типу $Fe_3O_4/SiO_2/Ig$, а також одержання біомагнітного комплексу магнітний адсорбент-антиген (Ang), тобто $Fe_3O_4/SiO_2/Ig/Ang$. Як антиген можуть бути використані віруси гепатиту (A, B, C). Вище зазначені імуномагнітні комплекси можуть бути апробовані при деконтамінації плазми крові від вірусів.

Висновки

Проведено порівняльний аналіз структури нанокompозитів, характеристик поверхні і магнітних показників нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 , одержаних із застосуванням прекурсорів ТМЕС, ТЕОС, силікату натрію.

Встановлено взаємозв'язок між структурою, складом та магнітними властивостями нанокompозитів. Показано, що величини питомої намагніченості при насиченні зразків нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 з вмістом 0,15 – 0,2 г немагнітних компонентів (на 1 г магнітного) наближаються до відповідних значень вихідних компонентів магнітної фази. Виявлено зменшення питомої намагніченості при насиченні зразків і нелінійне змінення коерцитивної сили при збільшенні вмісту немагнітних компонентів.

Розроблено методики іммобілізації імуноглобулінів на поверхню SiO_2 нанокompозитів, одержаних з використанням декількох прекурсорів SiO_2 (ТМЕС, ТЕОС, силікату натрію) і одержано магнітокеровані імуносорбенти різного складу.

Показано, що максимальна кількість імуноглобуліну при фізичній адсорбції для нанокompозитів магнетит/ оксид кремнію, одержаних з використанням прекурсорів ТМЕС, ТЕОС і силікату натрію спостерігається для системи магнетит/оксид кремнію при вмісті 0,1 – 0,2 г SiO_2 (на 1 г магнетиту) і складають відповідно 31, 35, 2,4 мг на 1 г нанокompозиту або 207, 350 мг на 1 г SiO_2 (адсорбенту).

Для опису процесів адсорбції Ig на поверхні нанокompозитів Fe₃O₄/SiO₂ запропоновано рівняння Ленгмюра. Обчислено основні параметри, які характеризують адсорбцію Ig на поверхню нанокompозиту Fe₃O₄/SiO₂.

Виявлено, що адсорбційний зв'язок між поверхнею нанокompозитів Fe₃O₄/SiO₂ та імуноглобуліном в одержаних імуносорбентах стійкий до фізіологічного розчину (рН = 7) та слабколужних буферних систем. При використанні як модельного середовища гліцинового буферу (суміші амінооцтової кислоти та соляної за умови рН = 2,6) відбувається часткова десорбція імуноглобулінів з поверхні імуносорбентів.

Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под. ред. М. К.Роко, Р.С. Уильямса / Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – P. 3995 – 4021.
3. Горбик П.П. Супрамолекулярна хімія на межі розподілу фаз: пріоритетні напрямки та перспективи. // Тези конф. «Нанорозмірні системи. Будова – Властивості – Технології. – НАНСИС 2007. – Київ, Україна (21-23 листопада 2007). – Київ: Комункомплекс, 2007. – С. 9.
4. Оборотові Н.А. Направленная доставка противоопухолевых препаратов // *Антибиотики и химиотерапия*. – 1991. – Т. 36, № 10 – С. 47 - 50.
5. Grüttner C., Teller J., Sehlütt W., Westphal F. Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application // *Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers*. – N.Y: Plenum Press. – P. 53 – 67.
6. Медико-біологічні нанокompозити на основі магнетиту: синтез, модифікація, функціоналізація поверхні для застосування in vitro / П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, Л.С. Семко, В.Ф. Чехун // *Хімія, фізика та технологія поверхні: Зб. наук. пр.* – К.: Наук. думка, 2006. – Вип. 11-12. – С 374 – 397.
7. Синтез та властивості нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію / Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, О.О. Чуйко, О.І. Оранська, О.І. Скрипка // *Доп. НАН України*. – 2007. – № 3. – С. 153 – 160.
8. Nanocomposites based on the magnetite modified by silica / L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin // *NATO advanced research workshop "Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection"*. – International conference "Nanomaterials in chemistry, biology and medicine". – Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine. – September 14-17, 2005. – P. 120.
9. Биодegradируемые иммуномагнитные сорбенты в онкологии / М.Ю. Ларин, П.К. Иванов, Д.Ю. Блохин, Н.В. Голубцова, Е.А. Голенкина, В.И. Филиппов, О.Л. Ершов, Н.Г. Мошечков // *Российский Биотерапевтический журн.* – 2005. – Т. 3, № 4. – С. 24 – 29.
10. Перехрестенко П.М., Назарчук Л.В., Ларічева Н.І. Діяльність закладів служби крові в Україні за 2004 рік. – 2005. – 231 с.
11. Латкин А.Т. Иммуномагнитная сепарация с последующей АТФ-метрией в экспресс-синдикации шигелл Зонне / Автореферат дис. канд. мед. наук. – Москва, 2005 – 25 с.
12. Пат. 6447911 США, МКИ В32В 005/16. Silica adsorbent on magnetic substrate: J. Neil, L. Lee. – № 723446, 09.2002; Prior. 10.09.2002.
13. Синтез и свойства перспективных магнитоуправляемых адсорбентов и иммуносорбентов / Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, Е.И. Кручек, П.П. Горбик // XIII Всеросс. симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – Москва-Клязьма, 2009. – С. 127.

14. Пат. 6447911 США, МКИ В32В 005/16. Silica adsorbent on magnetic substrate: J. Neil, L. Lee. – № 723446, 09.2002; Prior. 10.09.2002.
15. Пат. 6924033 США, Int. Cl. В32В 005/16. Silica adsorbent on magnetic substrate: J. Neil, L. Lee. – № 615998, 07.2003; Prior. 2.08.2005.
16. Пат. 6274387 США, Int. Cl. В01D035/06. Magnetic carrier, preparation thereof, and method of extraction of nucleic acid: Yamauchi, Syoichi, Kasai, Kiyoshi. – № 220848, 28.12.1998; Prior. 14.08.2001.
17. Пат. України, 7 В01J20/02, 20/30. Спосіб приготування магнітного нанорозмірного сорбенту для імунологічних і біохімічних об'єктів: В.В. Павліщук, С.В. Колотілов, Б.А. Снопко, П.М. Болтовець, В.Д. Походенко – 2005.
18. Brinker C.I., Scherer C.W. Sol-Gel Science // N.Y.: Acad. Press. Inc. – 1990. – 908 p.
19. Структура та магнітні властивості нанокompозитів магнетит/діоксид кремнію / Л.С. Семко, П.П. Горбик, М.В. Абрамов, О.Г. Сіренко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська // Хімія, фізика та технологія поверхні: Зб. наук. пр. – К.: Наук. думка, 2008. – Вип. 14. – С. 374 – 382.
20. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – Мир: Москва, 1969. – 514 с.
21. Пат. Рос. Фед. № 2140084. Матрица иммуносорбента: В.И. Филиппов, М.А. Владимирский, М.В. Андросова, Э.К. Добринский. – 1999.
22. Биохимия: Учебник / Н.Е. Кучеренко, Ю.Д. Бабенюк, А.Н. Васильев и др. – К.: Выща шк. Изд.-во при Киевском ун-те, 1988. – 432 с.
23. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волюнец Н.Ф. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. пособие. – СПб.:СЗТУ, 2004. – 68 с.

MAGNETIC NANOCOMPOSITES Fe₃O₄/SiO₂ AND IMMUNOADSORBENTS ON THEIR BASIS

L.S. Semko, L.P. Storozhuk, P.P. Gorbyk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

We prepared models of immunosorbents on the base of magnetite modified with silica (using tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and sodium silicate as the precursors) carrying immobilized human Ig. It was estimated ability of the nanocomposites containing 0.1 – 0.7 g SiO₂ (per 1 g magnetite) to adsorb Ig at varying concentrations. It was found that the maximal adsorbed amount of Ig for physical adsorption onto the nanocomposite containing 0.1 – 0.2 g SiO₂ (per 1 g magnetite) is equal to 31 – 35 mg per 1 g nanocomposite.

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ И ИММУНОСОРБЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

На основе биосовместимых наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (с использованием как прекурсоров тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана и силиката натрия), получены модели иммуносорбентов с иммобилизованным на их поверхности иммуноглобулином человека. Оценена способность полученных наноконпозитов с содержанием 0,1 – 0,7 г SiO_2 (на 1 г магнетита) к адсорбции иммуноглобулинов при различной их концентрации. Установлено, что максимальное количество иммуноглобулина при физической адсорбции для наноконпозита магнетит/оксид кремния при содержании 0,1 – 0,2 г SiO_2 (на 1 г магнетита) составляет соответственно 31 – 35 мг на 1 г наноконпозита. Обнаружено, что иммуносорбенты проявляют стойкость к физиологическому раствору и слабо-щелочным средам.