



Ukrainian Journal of Natural Sciences
№ 12
Український журнал природничих наук
№ 12

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

УДК 544.7; 546.3; 549.5
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.12.2025.13>

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНОГО Fe_3O_4

Н. В. Кусяк¹, К. П. Свиридюк², О. Ю. Кичкирук³, В. В. Листван⁴, П. П. Горбик⁵

Нанорозмірний магнетит широко використовується для створення магніточутливих нанокомпозитів біологічного та медичного призначення. Низька токсичність і можливість функціоналізації поверхні роблять його унікальним об'єктом для досліджень.

Нанорозмірний магнетит (Fe_3O_4) синтезовано золь-гель методом, як прекурсори використано хлориди Fe(II) і Fe(III) та 25% розчин аміаку. Морфологічні характеристики наночастинок магнетиту (МНЧ) визначали методом електронної мікроскопії (JEOL 1200 EX із вольфрамовою ниткою (прискорювальна напруга – 120 кВ). Відповідно до одержаних даних, наночастинок магнетиту мають сферичну форму із середнім діаметром $6,76 \pm 1,54$ нм без значної агрегації.

Рентгеноструктурні дослідження проведені методом порошкової рентгенівської дифракції (DRON-UM1 із Fe-фільтром $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, фокусування Бреґга – Брентано, у діапазоні 2θ 20–60° із кроком 0,1°, експозиція 1 с.). На дифрактограмах спостерігаються рефлексії

¹кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії

(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир;
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України, м. Київ)
e-mail: nkusyak@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0143-3399

² магістр,

асистент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: sviridyuk-97@ukr.net
ORCID: 0009-0000-1258-7644

³ кандидат хімічних наук,

доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: panova_o_yu@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0558-1647

⁴ кандидат хімічних наук,

доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: listvan@ukr.net
ORCID: 0000-0002-8366-2813

⁵ доктор фізико-математичних наук, професор,

завідувач відділу наноматеріалів
(Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України, м. Київ)
e-mail: phorbyk@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0533-4427

(за $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,4; 62,8$ із міжплощинними відстанями $2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47$), що відповідають кристалічній фазі магнетиту. Методом рН-метрії досліджено кислотно-основні властивості поверхні: значення рН ізоелектричного стану поверхні ($pH_{\text{ІЕТ}}$), сумарну концентрацію та значення K_i і pK поверхневих гідроксильних груп, активних у діапазоні рН 4–9, і розраховані залежності частки гідроксильних груп поверхні від рН середовища в $0,015\text{ M}$ розчині NaCl . Встановлено, що для наночастинок синтезованих зразків переважають нейтральні гідроксильні групи, що дає можливість утворювати центри як кислотного, так і основного типу. Так, для Fe_3O_4 до рН = 6 активні основні центри ($C = 155,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$), сила яких зменшується зі зниженням рН ($pK = 2,65 - 4,48$). Кислотні центри в дуже малій кількості ($4,93 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$) фіксуються в діапазоні рН 6,5–9 і проявляють слабкокислі властивості ($pK = 10,95 - 11,24$).

Ключові слова: магнетит, гідроксильна група, кислотно-основні властивості, гідролітична адсорбція.

ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF NANOSCALE Fe_3O_4

N. V. Kusiak, K. P. Svyrydiuk, O. Y. Kychkyruk, V. V. Lystvan, P. P. Gorbyk

Nanosized magnetite is widely used to create magnetically sensitive nanocomposites for biological and medical applications. Its low toxicity and the possibility of surface functionalization make it a unique object for research. Nanosized magnetite (Fe_3O_4) was synthesized by the sol-gel method, using Fe(II) and Fe(III) chlorides and 25% ammonia solution as precursors. The morphological characteristics of magnetite nanoparticles (MNPs) were determined by electron microscopy (JEOL 1200 EX with a tungsten filament (accelerating voltage 120 kV). According to the obtained data, MNPs have a spherical shape with an average diameter of $6,76 \pm 1,54 \text{ nm}$ without significant aggregation. X-ray structural studies were carried out by powder X-ray diffraction (DRON-UM1 with Fe filter CuK α -radiation, Bragg-Brentano focusing, in the range 2θ 20–60° with a step of 0,1°, exposure 1 s.). The diffraction patterns show reflections (at $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,4; 62,8$ with interplanar distances $2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47$), which correspond to the crystalline phase of magnetite.

The acid-base properties of the surface were investigated by pH-metry: the pH value of the surface isoelectric state ($pH_{\text{ІЕТ}}$), the total concentration and the K_i and pK values of surface hydroxyl groups active in the pH range 4–9, and the dependences of the proportion of surface hydroxyl groups on the pH of the medium in a $0,015\text{ M}$ NaCl solution were calculated. It was found that for nanoparticles of synthesized samples, neutral hydroxyl groups prevail, which makes it possible to form centers of both acidic and basic types. Thus, for Fe_3O_4 up to pH = 6, basic centers ($C = 155,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) are active, the strength of which decreases with decreasing pH ($pK = 2,65 - 4,48$). Acid centers in a very small amount ($4,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) are fixed in the pH range 6,5–9 and exhibit weakly acidic properties ($pK = 10,95 - 11,24$).

Key words: magnetite, hydroxyl group, acid-base properties, hydrolytic adsorption.

Вступ

Наночастинки оксиду заліза, зокрема магнетиту, широко використовуються для створення магніточутливих наноконструкцій біологічного та медичного призначення завдяки своїм унікальним властивостям (невеликому розміру, низькій токсичності, магнетизму та здатності до хімічного модифікування поверхні різними біосумісними хімічними речовинами та біохімічними структурами) (Albukhaty et al., 2024). Можливість їх використання визначається складом і структурою як усього композиту, так і характеристиками поверхні, зокрема кислотно-основними (Yew et al., 2020; Abramov et al., 2016).

Дослідження впливу електронних і катіонних вакансій на різні типи структур

поверхні магнетиту розкривають хімічну природу процесів на поверхні (Noh et al., 2015). Це дозволяє пояснити протолітичні та депротолітичні властивості поверхні магнетиту та композитів на його основі, зокрема якісні та кількісні характеристики активних центрів, що є важливою передумовою розуміння природи іммобілізаційної активності поверхні наночастинок для реагентів різної природи (Parks, 1965; Cristiano et al., 2011; Kosmowski, 2016). Одним з ефективних методів оцінювання активних центрів є метод рН-метрії (Nagarajan & Venkatanarasimhan, 2020).

Матеріал і методи

Для одержання монодисперсного нанорозмірного магнетиту за реакцією Елмора (Gorbyk et al., 2012) використано «м'який»

синтез стехіометричного $\text{FeO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, а саме в результаті рівномірного додавання розчину солей Fe(II) і Fe(III) до 25% розчину аміаку. Цей метод забезпечує максимальний вихід продукту.

Форму та розмір одержаних наночастинок магнетиту (далі – МНЧ) визначали методом електронної мікроскопії з використанням трансмісійного електронного мікроскопа “JEOL 1200 EX” (Токіо, Японія) з вольфрамовою ниткою (прискорювальна напруга у 120 кВ). Зразки дисперсій НЧ розводили в дейонізованій воді, поміщали на мідну сітку з вуглецевим покриттям (ЕМ Resolutions Ltd) і сушили за кімнатної температури протягом 12 годин (рис. 1, 2). Рентгеноструктурні дослідження проводили методом порошкової рентгєнівської дифракції (XRD) за допомогою приладу “DRON-UM1” з Fe-фільтром $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, фокусування Бреґґа – Брєнтано, у діапазоні 2θ 20–60° із кроком 0,1°, експозиція 1 с.

Кислотно-основні властивості поверхні зразків досліджували методом рН-метрії окремих зразків, що дозволяє оцінити інтегральну кислотність поверхні в дослідженні зміни рН водної суспензії досліджуваних зразків. У конічні колби вносили 0,1 г проби, додавали по 20 мл розчину електроліту. Як індиферентний електроліт використовували 0,015 М розчин NaCl з різним рН ($\text{pH}_0 = 4\text{--}9$ з інтервалом 0,5 од. встановлювали шляхом додавання 0,01 М розчинів NaOH і HCl). Суспензії перемішували на шейкері протягом двох годин. Розчин відокремлювали від зразка декантацією на постійному магніті та вимірювали рН (pH_{eq}).

Результати

Відповідно до одержаних даних (рис. 1-а), МНЧ мають сферичну форму із середнім

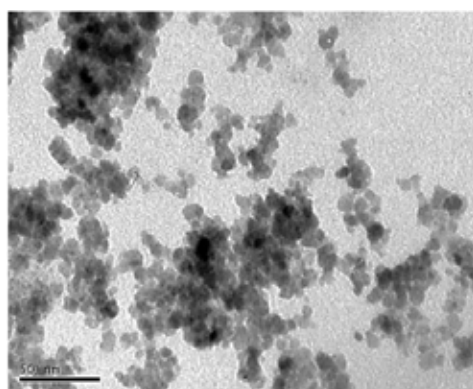
діаметром $6,76 \pm 1,54$ нм (рис. 1-б) без значної агрегації.

Для підтвердження кристалічної структури магнетиту синтезовані зразки були проаналізовані методом порошкової рентгєнівської дифракції (XRD) (рис. 2). На дифрактограмах магнетиту спостерігаються рефлекси (за $2\theta = 30,1; 35,6; 44; 53,3; 57,4; 62,8$ із міжплощинними відстанями 2,96; 2,52; 2,05; 1,71; 1,60; 1,47), що відповідають кристалічній фазі магнетиту.

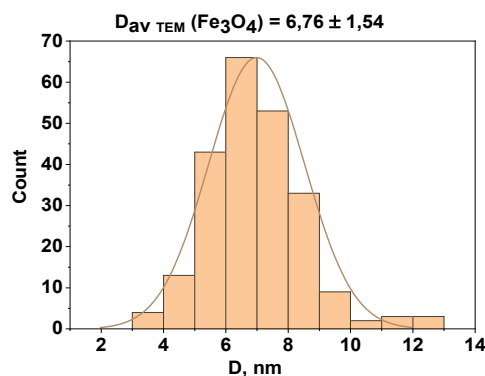
Зміна рН водної суспензії, отже, і поверхневого заряду оксидів металів у суспензіях відбувається завдяки процесам адсорбції за участю іонів H^+ і OH^- , дисоціації поверхневих гідроксильних груп ($=\text{E-OH}$), а також дисоціації молекул води за гетеролітичним механізмом. У результаті проведеного аналізу залежностей гідролітичної адсорбції можна дійти висновку про природу кислотно-основного характеру поверхневих груп (Kosmulski, 2016).

Різниця у значеннях кислотності розчинів до (pH_0) і після (pH_{eq}) гідролітичної адсорбції показує зміну ($\pm\Delta\text{pH}$) у результаті $\pm\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_{\text{eq}}$. Побудовано графіки залежності $\pm\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_0)$. Оскільки загалом в іонному обміні, окрім H^+ і OH^- , беруть участь інші іони, значення рН, за якому спостерігається рівність адсорбції іонів H^+ і OH^- , визначається як ізоелектрична точка pH_{IET} , яка є важливою характеристикою кислотно-основних властивостей поверхні. Точка перетину прямої $\Delta\text{pH} = a\Delta\text{pH}_0 \pm b$ із віссю pH_0 вказує на значення ізоелектричної точки, тангенс кута нахилу – на характеристику обмінної ємності поверхневих груп.

Визначення інтегральних показників кислотно-основних властивостей суспензій базується на розрахунку констант іоні-



а



б

Рис. 1. ТЕМ зображення МНЧ (масштаб – 50 нм) (а); гранулометричний склад (б)

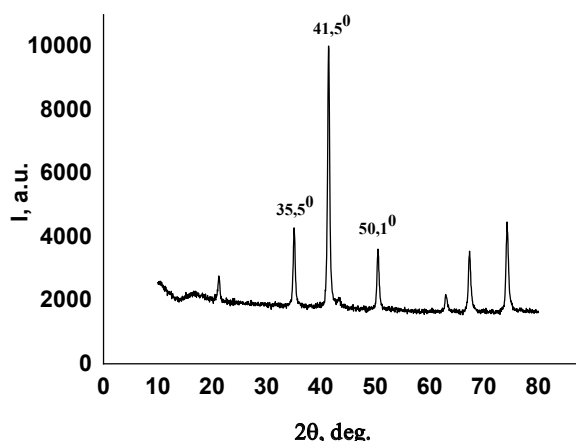
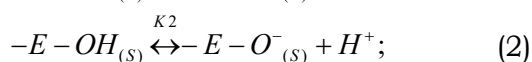
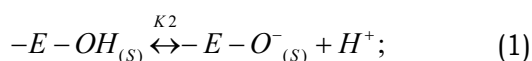


Рис. 2. Дифрактограма синтезованого зразка МНЧ

зації поверхневих гідроксильних груп K_1 і K_2 , які характеризують такі поверхневі рівноваги:



$-E-OH^+_{2(s)}$ – група на поверхні, яка вини-

кає внаслідок адсорбції H^+ із рідкої фази;

$-E-OH_{(s)}$ – нейтральна гідроксильна

група на поверхні;

$-E-O^-_{(s)}$ – група на поверхні, яка вини-

кає внаслідок дисоціації OH -групи та пере-

ходу H^+ у рідку фазу;

$-H^+$ – протони у фазі суспензії;

K_1 і K_2 – константи іонізації (кількісна характеристика кислотності й основності поверхневих груп).

Виходячи з рівнянь 1 та 2, розраховують значення ΔpH_i . За допомогою значень для K_1 і K_2 отримуємо вираз:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [-E-OH_{(s)}]}{[-E-OH^+_{2(s)}]}; \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [-E-O^-_{(s)}]}{[-E-OH_{(s)}]}; \quad (4)$$

Зміна $[H^+]$ у суспензії визначається рівнянням:

$$\Delta[H^+] = [H^+]_0 - [H^+]_{eq}, \quad (5)$$

де $[H^+]_{eq}$ – рівноважна концентрація протонів у суспензії, $[H^+]_0$ – концентрація прото-

нів у вихідному розчині; $\Delta[H^+]$ – відповідна різниця концентрацій протонів.

$$\Delta[H^+] = \Delta[H^+]_1 + \Delta[H^+]_2 = ([-E-OH^+_{2(s)}]_0 -$$

$$[-E-OH^+_{2(s)}]_{eq}) + ([-E-O^-]_0 - [-E-O^-]_{eq}), \quad (6)$$

де $\Delta[H^+]_1$ – зміна концентрації H^+ , пов'язана з поверхневими групами $-E-OH^+_{2(s)}$;

$\Delta[H^+]_2$ – зміна концентрації H^+ , пов'язана з поверхневими групами $-E-O_{(s)}$;

$[-E-OH^+_{2(s)}]_0$ і $[-E-O^-]_0$ – концентрації протонізованих і депротонізованих поверхневих груп, що характеризують вихідний стан поверхні;

$[-E-OH^+_{2(s)}]_{eq}$ і $[-E-O^-]_{eq}$ – концентрації протонізованих і депротонізованих поверхневих груп, що характеризують рівноважний стан поверхні.

Розраховано значення іонної сили та коефіцієнт активності, які були використані для розрахунків. З використанням рівняння (6) і розрахованих за експериментальними даними значень $\Delta[H^+]_1$ і $\Delta[H^+]_2$ для кожного зі значень рН визначаються $[-E-OH^+_{2(s)}]$ і $[-E-O^-]$ – концентрації протонізованих і депротонізованих поверхневих груп.

Загальна концентрація поверхневих гідроксильних груп (C_s) визначається як:

$$C_s = [-E-OH] + [-E-O^-] + [E-OH^+_{2(s)}]. \quad (7)$$

Рівняння (3, 4, 7) використовуються для визначення частки негативно (α^-)- $E-O^-_{(s)}$, позитивно (α^+)- $E-O^-_{(s)}$ заряджених і нейтральних (α^0)- $E-OH_{(s)}$ груп у діапазоні рН, що досліджується:

$$\alpha^- = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + [H^+]^2}; \quad (8)$$

$$\alpha^+ = \frac{[H^+]^2}{[H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + [H^+]^2}; \quad (9)$$

$$\alpha^0 = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + [H^+]^2}; \quad (10)$$

За результатами розрахунків побудовано діаграму залежності часток поверхневих груп поверхні Fe_3O_4 від рН середовища.

Виходячи з рівнянь 8–10 і 6 розраховують значення α_0^+ і α_0^- , які теоретично оцінюють внесок позитивно і негативно заряджених груп у взаємодію з водним розчином за різних значень рН:

$$\Delta[H^+]_a = Cs \cdot \left(\alpha_0^+ - \frac{[H^+]^2}{[H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + [H^+]^2} \right); \quad (11)$$

$$\Delta[H^+]_b = Cs \cdot \left(\alpha_0^- + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + [H^+]^2} \right). \quad (12)$$

Узагальненою характеристикою заряду поверхні є точка нульового заряду

(Kosmulski, 2016). У разі однакової концентрації іонізованих груп $[-E-OH_2^+]$ і $[-E-O^-]$ поверхня стає нейтральною, що відповідає точці нульового заряду ($\sigma = 0$). pH_0 середовища визначають з умови, що $[H^+]^2 = K_1 K_2$. Тоді:

$$pH_0 = 0,5(pK_1 + pK_2). \quad (13)$$

Результати трьох паралельних вимірювань обробляються методами математичної статистики (Brown & Ekberg, 2016), похибка точності прямого вимірювання не перевищила 2,5%. Оцінювання похибки результатів вимірювань виконується з урахуванням значень точності вимірювальних приладів, аналізу експериментальних похибок. Порівняння результатів із літературними даними свідчить про достовірність даних, отриманих у цій роботі.

За експериментальними значеннями (pH_0) та (pH_{eq}), які були отримані під час гідролітичної адсорбції в розчинах різної іонної сили, розраховано зміну ($\pm \Delta pH$) та побудовано графіки залежності $\pm \Delta pH = f(pH_0)$.

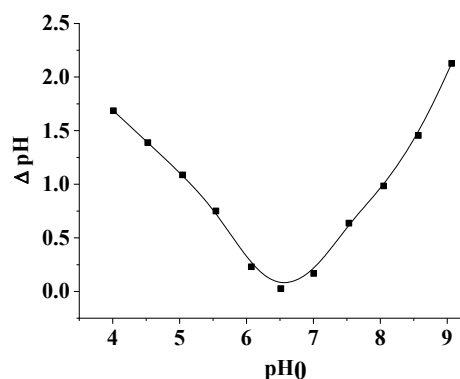
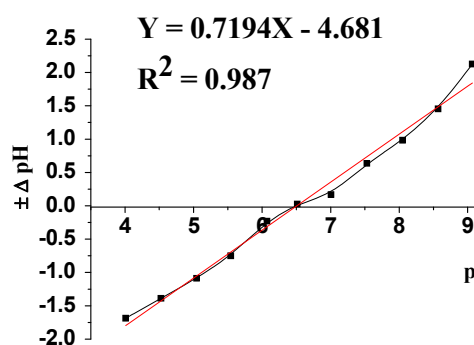


Рис. 3. Залежність $\pm \Delta pH$ від pH_0 (а) та крива гідролітичної адсорбції (б) для поверхні Fe_3O_4 (середовище – 0,015 М розчин NaCl)

Таблиця 1

Залежність концентрації протонізованих $-E-OH_2^+$ і депротонізованих $-E-O^-$ гідроксильних груп поверхні Fe_3O_4 (0,015 М розчин NaCl) від рН розчину

pH	$[-E-OH_2^+] \cdot 10^{-5} \pm X \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$	pH	$[-E-O^-] \cdot 10^{-7} \pm X \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$
4,01	$110,0 \pm 3,32$	6,51	$2,17 \pm 0,55$
4,52	$32,9 \pm 1,75$	7,01	$5,36 \pm 1,29$
5,04	$9,54 \pm 0,38$	7,53	$11,31 \pm 3,78$
5,54	$2,71 \pm 0,04$	8,05	$8,85 \pm 17,56$
6,07	$0,40 \pm 0,01$	8,56	$8,55 \pm 13,31$
6,51		9,06	$13,09 \pm 26,02$
$\Sigma ([-E-OH_2^+] \cdot 10^{-5} \pm X \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1})$		$\Sigma ([-E-O^-] \cdot 10^{-7} \pm X \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1})$	
$155,6 \pm 1,10$		$49,3 \pm 10,42$	

Визначено значення $pH_{\text{ІЕТ}}$ поверхні Fe_3O_4 в середовищі 0,015 М розчину NaCl (рис. 3).

За результатами аналізу (рис. 3-а) $pH_{\text{ІЕТ}} = 6,5-6,8$ форма кривої гідролітичної адсорбції відповідає наявності на поверхні Fe_3O_4 різних типів кислотно-основних активних центрів. За значення $pH < pH_{\text{ІЕТ}}$ відбуваються процеси гідролітичної адсорбції за участю основних центрів (поверхня набуває позитивного заряду завдяки адсорбції катіона H^+), що зумовлено здатністю до протонування поверхневих гідроксильних груп: $(-E-OH^0 + H^+ \rightarrow -OH_2^+)$.

За значення $pH > pH_{\text{ІЕТ}}$ процеси гідролітичної адсорбції протікають за участю кислотних центрів (поверхня має негативний заряд), це зумовлено здатністю до депротонування поверхневих гідроксильних груп: $(-E-OH_2^+ + OH^- \rightarrow -E-O^- + H_2O)$.

Були експериментально отримані значення $[H]_0$ і $[H]_{\text{eq}}$, а зміни ΔaH і $\Delta[H^+]$ розраховували для отримання концентрацій протонуваних $-E-OH_2^+$ і депротонуваних $-E-O^-$ гідроксильних груп поверхні. У таблиці 1 наведені значення сумарної концентрації поверхневих гідроксильних груп Fe_3O_4 за різних pH , одержані відповідно до рівнянь (6) та значення (7).

Сс у цьому діапазоні значень pH розрахований за експериментальними даними – $1,56 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, що задовільно узгоджується з результатами термогравіметричних досліджень ($1,8 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) Fe_3O_4 (Gorbyk et al., 2012).

З використанням (3, 4) експериментально отриманих і розрахованих значень обчислили значення K_1 і K_2 і відповідні їм значення pK_1 і pK_2 для різних pH (табл. 2). Виходячи із рівнянь (3, 4, 7), розраховували частки негативно (α^-), позитивно (α^+) заряджених і нейтральних (α^0) груп у діапазоні pH (рис. 4).

Таблиця 2

Значення pK гідроксильних груп поверхні Fe_3O_4 (0,015 М розчину NaCl) залежно від pH

pH	$E-OH_2^+$	pH	$-E-O^-$
	pK_1		pK_2
4,01	$4,48 \pm 0,01$	6,51	$11,28 \pm 0,03$
4,52	$4,17 \pm 0,02$	7,01	$11,24 \pm 0,03$
5,04	$3,85 \pm 0,01$	7,53	$10,97 \pm 0,04$
5,54	$3,47 \pm 0,01$	8,05	$11,25 \pm 0,22$
6,07	$2,65 \pm 0,01$	8,56	$11,31 \pm 0,18$
6,51		9,07	$10,95 \pm 0,21$

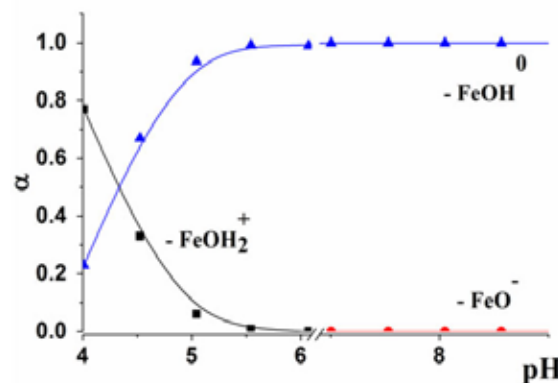


Рис. 4. Залежність частки нейтральних (α^0) негативно (α^-) та позитивно (α^+) заряджених груп на поверхні Fe_3O_4 від pH середовища (0,015 М розчин NaCl)

Теоретичний розрахунок значень α_0^+ і α_0^- за допомогою рівнянь (6, 8–10) дозволяє теоретично оцінити внесок позитивно і негативно заряджених груп у взаємодії з водним розчином за різних значень pH (табл. 3).

Таблиця 3

Теоретична частка негативно α^- і позитивно α^+ заряджених груп поверхні Fe_3O_4 залежно від pH розчину (0,015 М розчин NaCl)

pH	α_0^+	pH	α_0^-
4,01	0,84	6,51	$1,39 \cdot 10^{-5}$
4,52	0,35	7,01	$3,44 \cdot 10^{-5}$
5,04	0,07	7,53	$7,25 \cdot 10^{-5}$
5,54	$9,71 \cdot 10^{-3}$	8,05	$5,67 \cdot 10^{-5}$
6,07	$4,35 \cdot 10^{-4}$	8,56	$5,48 \cdot 10^{-5}$
6,51		9,06	$8,39 \cdot 10^{-5}$

У діапазоні розрахункових значень pK (2,59–11,94) активні центри належать до протонного типу: $-OH$ – поверхневі групи різної кислотно-основної сили. Молекули води по-різному протонувани та координувани з основними (двоелектронні орбіталі атома O ($E-O^{1-}$)) та кислотними (вакантні орбіталі атомів Fe) апротонними центрами.

Згідно з результатами досліджень, на поверхні Fe_3O_4 переважають нейтральні центри, які однаково характеризуються як кислотними, так і основними властивостями, що дає змогу утворювати центри кислотного й основного типів у діапазоні pH 4–9 з максимальною часткою після pH 6 (див. рис. 4).

У діапазоні рН 4–6 активні основні центри ($C = 155,56 \cdot 10^{-5} \pm 1,10$ моль $\cdot$ г $^{-1}$), сила яких зменшується зі зниженням рН ($pK = 2,65 \pm 0,01$ – $4,48 \pm 0,01$). Кислотні центри в дуже малій кількості ($4,93 \cdot 10^{-6} \pm 10,42 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$) фіксуються в діапазоні рН 6,5–9 і проявляють слабкі кислотні властивості ($pK = 10,95 \pm 0,21$ – $11,24 \pm 0,03$).

За значеннями K_1 , K_2 і $[H^+]$ були розраховані a^+ , a^- , a^0 . У досліджуваному діапазоні рН частка позитивно заряджених груп $-OH_2^+$ на поверхні Fe_3O_4 зменшується зі збільшенням рН, найбільше значення – 0,84 за рН 4,01, зменшується за рН 4,52. Частка негативно заряджених груп $-E-O^-$ на поверхні фіксується після рН 6,5 у дуже малих кількостях: $1,39 \cdot 10^{-6}$ – $8,84 \cdot 10^{-7}$. Частка теоретично розрахованих позитивно і негативно заряджених центрів більша, ніж експериментально одержаних, оскільки нейтральні групи залежно від рН середовища беруть участь у процесах протонування або депротонування.

Висновки

Синтезовано нанорозмірний магнетит (Fe_3O_4). Методом рН метрії досліджено кислотно-основні властивості поверхні: значення рН ізоелектричного стану поверхні (pH_{IEP}), сумарну концентрацію та значення K_1 і pK поверхневих гідроксильних груп, активних у діапазоні рН 4–9, і розраховані залежності частки гідроксильних груп поверхні від рН середовища в 0,015М розчині NaCl. Встановлено, що для наночастинок синтезованих зразків переважають нейтральні гідроксильні групи, що дає можливість утворювати центри як кислотного, так і основного типу. Так, для Fe_3O_4 до рН = 6 активні основні центри ($C = 155,56 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$), сила яких зменшується зі зниженням рН ($pK = 2,65$ – $4,48$). Кислотні центри в дуже малій кількості ($49,3 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$) фіксуються в діапазоні рН 6,5–9 і проявляють слабкі кислотні властивості ($pK = 10,95$ – $11,24$).

Список використаної літератури

- Abramov N.V., Turanska S.P., Kussyak A.P., Petranovska A.L., Gorbyk P.P. Synthesis and properties of magnetite/hydroxyapatite/doxorubicin nanocomposites and magnetic liquids based on them. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2016. Vol. 6. P. 223–233. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z>.
- Albukhaty S., Sulaiman G.M., Al-Karagoly H., Mohammed H.A., Hassan A.S., Alshammari A., Ahmad A.M., Madhi R., Almalki F.A., Khashan K.S., Jabir M.S., Yusuf M., Al-aqbi Z.T., Sasikumar P., Khan R.A. Iron oxide nanoparticles: The versatility of the magnetic and functionalized nanomaterials in targeting drugs, and gene deliveries with effectual magnetofection. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2024. Vol. 99. P. 105838. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.105838>.
- Brown P.L., Ekberg C. Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim : Wiley-VCH, 2016. 952 p.
- Cristiano E., Hu Y.J., Sigfried M., Kaplan D., Nitsche H. A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. *Clays and Clay Minerals*. 2011. Vol. 59. № 2. P. 107–115. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>.
- Gorbyk P.P., Petanovskaya A.L., Turelik M.P., Abramov M.V., Vasilieva O.A. Certificate 46056 TTR (temporary technological regulation) on the for the production of the substance “Magnetite”. 2012.
- Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks’ review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 238. P. 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.
- Nagarajan D., Venkatanarasimhan S. Kinetics and mechanism of efficient removal of Cu(II) ions from aqueous solutions using ethylenediamine functionalized cellulose sponge. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 148. P. 988–998. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.177>.
- Noh J., Osman O.I., Aziz S.G., Winget P., Brédas J.-L. Magnetite Fe_3O_4 (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties. *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27. № 17. P. 5856–5867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02885>.
- Parks G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews*. 1965. Vol. 65. № 2. P. 177–198. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002>.

Yew Y., Shameli K., Miyake M., Khairudin N., Mohamad S., Naiki T., Lee K. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13. № 1. P. 2287–2308. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>.

References

- Abramov, N.V., Turanska, S.P. Kusyak, A.P., Petranovska, A.L., & Gorbyk, P.P. (2016). Synthesis and properties of magnetite/hydroxyapatite/doxorubicin nanocomposites and magnetic liquids based on them. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6, 223–233. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z> [in English].
- Albukhaty, S., Sulaiman, G.M., Al-Karagoly, H., Mohammed, H.A., Hassan, A.S., Alshammari, A., Ahmad, A.M., Madhi, R., Almalki, F.A., Khashan, K.S., Jabir, M.S., Yusuf, M., Al-aqbi, Z.T., Sasikumar, P., & Khan, R.A. (2024). Iron oxide nanoparticles: The versatility of the magnetic and functionalized nanomaterials in targeting drugs, and gene deliveries with effectual magnetofection. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 99, 105838. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.105838> [in English].
- Brown, P.L., & Ekberg, C. (2016). Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim: Wiley-VCH [in English].
- Cristiano, E., Hu, Y.J., Sigfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H.A (2011). Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. *Clays and Clay Minerals*, 59 (2), 107–115. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201> [in English].
- Gorbyk, P.P., Petanovskaya, A.L., Turelik, M.P., Abramov, M.V., & Vasilieva, O.A. (2012). Certificate 46056 TTR (temporary technological regulation) on the for the production of the substance “Magnetite” [in Ukrainian].
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks’ review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005> [in English].
- Nagarajan, D., & Venkatanarasimhan, S. (2020). Kinetics and mechanism of efficient removal of Cu (II) ions from aqueous solutions using ethylenediamine functionalized cellulose sponge. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 988–998. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.177> [in English].
- Noh, J., Osman, O.I., Aziz, S.G., Winget, P., & Brédas, J.-L. (2015). Magnetite Fe_3O_4 (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties. *Chemistry of Materials*, 27 (17), 5856–5867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02885> [in English].
- Parks, G.A. (1965). The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews*, 65 (2), 177–198. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002> [in English].
- Yew, Y., Shameli, K., Miyake, M., Khairudin, N., Mohamad, S., Naik, T., & Lee, K. (2020). Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 2287–2308. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013> [in English].

Отримано: 22.04.2025

Прийнято: 15.05.2025