

Оригінальна стаття

<https://doi.org/10.26565/2311-0872-2020-33-03>

УДК 537.868.3

## РАДІОФІЗИЧНІ МЕТОДИ У ДОСЛІДЖЕННІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДИН

Є.О. Антоненко, В.О. Кожешкурт, Д.О. Штода, Г.С. Катрич, В.О. Катрич

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, м. Харків, 61022,  
Україна

E-mail: antonenko@karazin.ua

Надійшла до редакції 27 листопада 2020 р.

**Актуальність.** Створення нових експрес-методів якісного та кількісного аналізу розчинів, біологічних рідин і суспензій та розробка технічних засобів для їх реалізації є актуальними задачами у різних галузях науки і техніки, зокрема, у біотехнологіях та біомедицині. Також актуальність роботи обумовлена необхідністю оптимізації технологічних процесів виробництва та синтезу наноматеріалів.

**Мета роботи.** Теоретична та експериментальна перевірка можливості застосування радіофізичних методів для оцінки фізико-хімічних параметрів розчинів та суспензій. Оптимізація технологічного процесу лазерної абляції. Вирішення фізико-хімічної задачі синтезу наночастинок заліза у магнетитовій оболонці.

**Матеріали та методи.** У роботі представлено порівняльний аналіз методів обчислення ефективних параметрів системи діелектрик – металеві включення за формулами змішування Максвелла-Гарнета, Бруггемана та методу кінцевих елементів. Показано, що у випадку металевих включень, формула Бруггемана дає результат, що краще узгоджується з експериментальними результатами. Методом імпедансної спектроскопії проведено аналіз водних суспензій металевих наночастинок.

**Результати.** Розроблено простий метод синтезу наночастинок заліза з магнетитовою оболонкою на основі реакції контрольованого окислення наночастинок заліза озоном. Проведено мікроскопічний аналіз отриманих частинок та встановлено швидкість утворення магнітної оболонки. Апробовано метод імпедансної спектроскопії для вимірювання концентрації наночастинок металів в процесі лазерної абляції. Показано, що стану седиментаційної рівноваги суспензії відповідає конкретне значення електричної провідності.

**Висновки.** Показано, що метод імпедансної спектроскопії може використовуватись як непрямий метод для оцінки якісних і кількісних фізико-хімічних параметрів розчинів та суспензій. Проведено моделювання впливу розподілу металевих частинок у діелектричній матриці на електрофізичні параметри суспензії.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** імпедансна спектроскопія, лазерна абляція, суспензія, наночастинок.

## RADIOPHYSICAL METHODS IN THE STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF LIQUIDS

Ye. Antonenko, V. Kozheshkurt, D. Shtoda, G. Katrich, V. Katrich

V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

**Relevance:** The creation of new express methods for the qualitative and quantitative analysis of solutions and suspensions and biological liquids, as well as the development of technical means for their implementation, are urgent tasks in various fields of science and technology, in particular, in biotechnology and biomedicine. Also, the relevance of the work is due to the need to optimize technological processes for the production and synthesis of nanomaterials.

**The purpose of the work** is to verify theoretically and experimentally the possibility of using radiophysical methods to assess the physicochemical parameters of solutions and suspensions. Another purposes are optimization of the technological process of laser ablation and solution of the physicochemical problem of the synthesis of iron nanoparticles in magnetite shells.

**Materials and methods:** The paper presents a comparative analysis of methods for calculating the effective parameters of the system dielectric – metal inclusions using the mixing formulas of Maxwell–Garnett, Bruggeman and the finite element method. It is shown that in the case of metallic inclusions, the Bruggeman formula gives a more adequate result, which is consistent with the experimental results. The analysis of aqueous suspensions of metal nanoparticles was carried out by the method of impedance spectroscopy.

**Results:** A simple method has been developed for the synthesis of iron nanoparticles with a magnetite shell based on the reaction of controlled oxidation of iron nanoparticles by ozone. A microscopic analysis of the obtained particles was carried out and the rate of formation of the magnetic shell was determined. The method of impedance spectroscopy for measuring the concentration of metal nanoparticles in the process of laser ablation has been tested. It is shown that the state of sedimentation equilibrium of the suspension corresponds to a specific value of electrical conductivity.

**Conclusion:** It is shown that the method of impedance spectroscopy can be used as an indirect method for assessing the qualitative and quantitative physicochemical parameters of solutions and suspensions. The simulation of the influence of the distribution of metal particles in a dielectric matrix on the electrophysical parameters of the suspension is carried out.

**KEYWORDS:** impedance spectroscopy, laser ablation, suspension, nanoparticles.

## РАДИОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

Е.А. Антоненко, В.А. Кожешкурт, Д.А. Штода, Г.С. Катрич, В.А. Катрич

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022, г. Харьков, Украина*

**Актуальность.** Создание новых экспресс-методов качественного и количественного анализа растворов и суспензий и биологических жидкостей, а также разработка технических средств для их реализации являются актуальными задачами в различных областях науки и техники, в частности, в биотехнологиях и биомедицине. Также актуальность работы обусловлена необходимостью оптимизации технологических процессов производства и синтеза наноматериалов.

**Цель работы.** Теоретическая и экспериментальная проверка возможности применения радиофизических методов для оценки физико-химических параметров растворов и суспензий. Оптимизация технологического процесса лазерной абляции. Решение физико-химической задачи по синтезу наночастиц железа в магнетитовых оболочке.

**Материалы и методы.** В работе представлен сравнительный анализ методов вычисления эффективных параметров системы диэлектрик – металлические включения по формулам смешивания Максвелла–Гарнетта, Бругемана и метода конечных элементов. Показано, что в случае металлических включений формула Бругемана дает результат, который лучше согласуется с экспериментальными результатами. Методом импедансной спектроскопии проведен анализ водных суспензий металлических наночастиц.

**Результаты.** Разработан простой метод синтеза наночастиц железа с магнетитовой оболочкой на основе реакции контролируемого окисления наночастиц железа озоном. Проведен микроскопический анализ полученных частиц и установлена скорость образования магнитной оболочки. Апробирован метод импедансной спектроскопии для измерения концентрации наночастиц металлов в процессе лазерной абляции. Показано, что состоянию седиментационного равновесия суспензии соответствует конкретное значение электрической проводимости.

**Выводы.** Показано, что метод импедансной спектроскопии может использоваться как непрямой метод для оценки качественных и количественных физико-химических параметров растворов и суспензий. Проведено моделирование влияния распределения металлических частиц в диэлектрической матрице на электрофизические параметры суспензии.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** импедансная спектроскопия, лазерная абляция, суспензия, наночастицы.

### ВСТУП

Радіофізичні методи, зокрема імпедансна спектроскопія, широко використовуються у сучасних аналітичних приладах у біології, фармації, фізиці наночастинок і дозволяють непрямим способом оцінити якісні та кількісні фізико-хімічні властивості рідин і суспензій, в тому числі і біологічних. На основі методу імпедансної спектроскопії створюються зразки дослідницького аналітичного обладнання, [1,2]. На сучасному ринку вимірювального обладнання широко представлені аналізатори імпедансу, такі як 4294A, E4990A, E4991B (Keysight Technologies, США) [3], MFIA (Zurich Instruments AG, Швейцарія) [4], 6500B (Wayne Kerr Electronics, Великобританія) [5].

Зазвичай дослідження мають прикладний характер і мають на меті створення нових датчиків для контролю індустриальних процесів [6], методів експрес-аналізу фармацевтичних препаратів [7] і біологічних проб [8,9], оптимізації виробничих процесів у харчовій промисловості [10,11].

У даній роботі приводяться результати теоретичних досліджень впливу розподілу металевих включень у діелектричній матриці на ефективні електрофізичні параметри. Показано, що формули змішування Максвелла – Гарнета та Бругемана дають різні результати в області об'ємних концентрацій металевих включень, більших за 0,2. Також проведено моделювання електрохімічної комірки методом кінцевих елементів на предмет залежності імпедансу від розподілу металевих включень. Досліджується залежність електричної провідності суспензії від концентрації наночастинок заліза, що використано для оптимізації процесу лазерної абляції.

У даній роботі вирішуються дві задачі, які знаходяться на стику наукових напрямків: радіофізики та фізичної хімії. Розглядається спосіб синтезу наночастинок заліза в магнетитовій оболонці та радіофізичні методи керування процесом виробництва наночастинок і контролю їх кількісних та якісних параметрів.

### ФИЗИКО-ХИМИЧНИ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Отримання наночастинок методом лазерної абляції потребує використання сучасних технологій різних галузей науки і техніки. Цей метод заснований на вибиванні частинок речовини з мішені лазерним променем. Фото спеціальної кювети для проведення лазерної абляції представлено на Рис. 1.

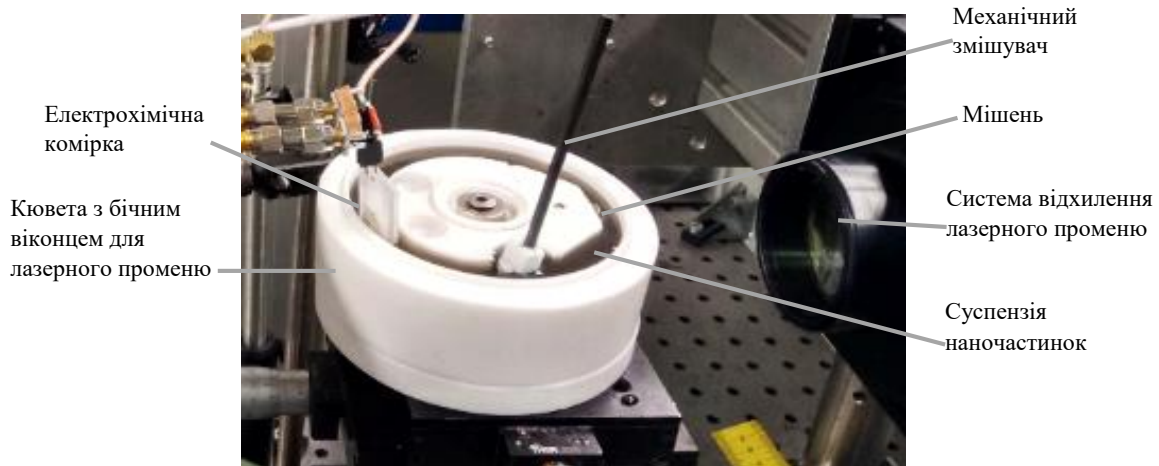


Рис. 1. Кювета для отримання наночастинок методом лазерної абляції.  
 Fig. 1. Cuvette for the production of nanoparticles by laser ablation method.

Наночастинок металів використовуються в різних галузях науки та промисловості. Наприклад, наночастинок золота, які утворюють оболонку для наночастинок оксиду титану або оксиду цинку, мають каталітичну дію [12]. Наночастинок платини використовуються в мікро- та наноелектроніці для виробництва гнучких підкладок, полімерних транзисторів [13] і датчиків деформації [14]. Наночастинок дозволяють створювати нові біотехнології, наприклад, 3D-друк живими клітинами [15]. Наночастинок заліза та їх модифікації використовуються як компонент магнітних носіїв інформації, для виробництва феромагнітних рідин, у сучасній клінічній діагностиці в якості контрастної речовини для магнітно-резонансної томографії та для цілеспрямованої гіпертермії при лікуванні онкологічних захворювань. Локальний нагрів можливий, якщо накопичені пухлиною наночастинок мають магнітні властивості [16]. Однією з таких речовин є магнетит  $Fe_3O_4$ . Фізико-хімічною частиною завдання представленої роботи є розробка методів синтезу магнітно керованих наночастинок заліза з магнетитовою оболонкою. Для синтезу наночастинок заліза у магнетитовій оболонці використано метод лазерної абляції з подальшим окисленням отриманої суспензії озonom. В процесі лазерної абляції використано мішень із хімічно чистого заліза, а у якості розчинника – деіонізовану воду.

Для формування магнетитової оболонки суспензія піддається процедурі окислення озonom. Час озонування безпосередньо впливає на товщину магнетитової оболонки. Отримана суспензія висушується, а отримані наночастинок зберігаються у вигляді порошку. Мікроскопічний аналіз наночастинок проведено на трансмісійному електронному мікроскопі. Результати мікроскопічного аналізу наночастинок неозонованої суспензії наведені на Рис. 2 а. Слід зауважити, що у наночастинок еталонної суспензії не спостерігається наявність будь-якої оболонки. Аналіз наночастинок після 10 хвилин озонування (Рис. 2 б) вказує на наявність тонкої оболонки (3-7 нм), яка має кристалічну структуру.

Приблизна швидкість росту товщини оболонки становить приблизно 0,5 нм/хв. Можна припустити, що при середньому діаметрі наночастинок 50 нм після 50 хвилин озонування частинка повністю окислюється і фрагментується.

Розглянемо випадок 60-хвилинного озонування суспензії, результати якого показані на Рис. 2в. Після тривалого часу озонування спостерігаються поодинокі елементи з кристалічною структурою та розміром близько 3-5 нм. Ці результати підтверджують припущення про швидкість утворення оболонки наночастинок, яка складає приблизно 0,5 нм / хв при виробництві озону 500 мг / год. Таким чином, озон має фрагментуючу дію і сприяє розпаду частинки на окремі молекули оксидів та гідроксидів. Це підтверджується мікроскопічним аналізом, при проведенні якого виявлено лише кристалічні залишки частинки розміром до 5 нм. Також різними є і оптичні властивості досліджуваних зразків (Рис. 2г). Неозброєним оком видно, що озонована суспензія стає більш прозорою і однорідною, з часом частинки осідають, але розміри агломератів набагато менші, ніж у контрольного зразка.

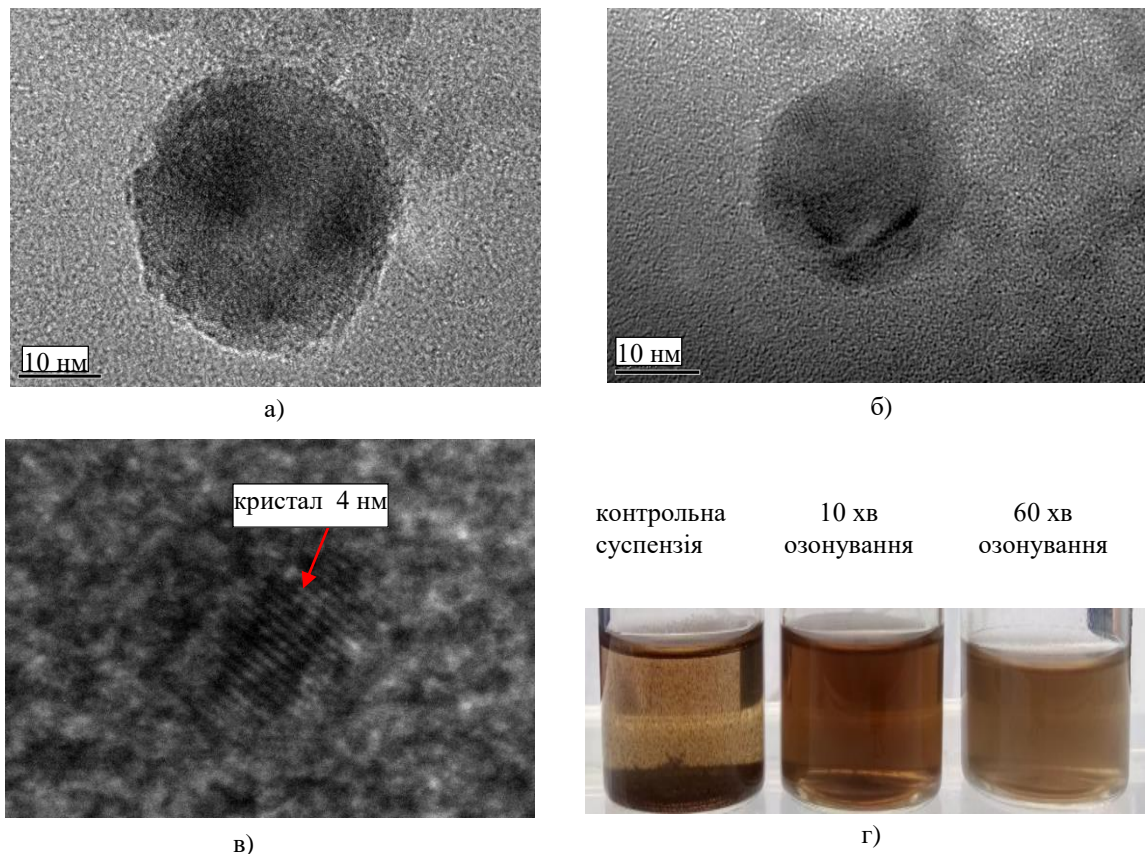
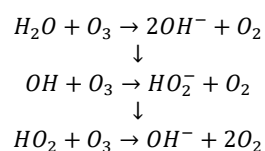


Рис. 2. Мікроскопічний аналіз наночастинок заліза без озонування (а), після 10-хвилинного озонування (б), після 60-хвилинного озонування (в) та вигляд суспензій (г).

Fig. 2. Microscopic analysis of iron nanoparticles without ozonation (a), after 10-minute ozonation (b), after 60-minute ozonation (c) and the appearance of suspensions (d).

Окремої уваги заслуговує зразок, отриманий після 10-хвилинного озонування. Суспензія знаходиться у стані седиментаційної рівноваги, що триває близько 7 діб з поступовим утворенням осаду. В інших зразках утворення осаду відбувається у перші хвилини після озонування. На стабільність суспензії впливають такі фактори як заряд оболонки наночастинок, їх розмір, іонний склад розчинника. Залежно від часу озонування у воді утворюються різні гідроксильні та гідропероксильні радикали ( $OH^\cdot$ ,  $HO_2^\cdot$ ), а також перекис водню ( $H_2O_2$ ). Ефект стабілізації суспензії можна пояснити утворенням у воді гідропероксильних радикалів  $HO_2^\cdot$ , які взаємодіють із позитивно зарядженою оболонкою наночастинок. З великою ймовірністю відбувається наступний ланцюг реакцій:



Як видно, радикали можуть переходити з  $OH$  в  $HO_2$  і навпаки. Нижче буде показано, що для оптимізації процесу лазерної абляції та дослідження експериментальних зразків суспензій можна застосувати метод імпедансної спектроскопії.

#### МОДЕЛЮВАННЯ ІМПЕДАНСУ ДИСПЕРСНОГО СЕРЕДОВИЩА

Існує декілька підходів для обчислення ефективних параметрів дисперсних середовищ. Так, наприклад, при дослідженні водної суспензії, яка містить металеві включення, діелектрична проникність може бути обчислена за формулою Максвелла-Гарнета:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} - 2\varepsilon_1} = C^v \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1} \quad (1)$$

або за формулою Бругемана:

$$(1 - C_2^v) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff}} = -C_2^v \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 - 2\epsilon_{eff}} \quad (2)$$

де  $C_2^v$  – об’ємна концентрація металевих включень.

У випадку водної суспензії з металевими наночастинками, значення діелектричної проникності включень будемо вважати нескінченним ( $\epsilon_2 \rightarrow \infty$ ). Таким чином, в залежності від об’ємної концентрації металевих частинок, ефективне значення діелектричної проникності суспензії  $\epsilon_{eff}$  буде змінюватись від значення діелектричної проникності розчинника з  $\epsilon_1$  до нескінченності. На Рис. 3 приведено характер залежності ефективної діелектричної проникності суспензії від їх об’ємної концентрації, обчислені за формулами Максвелла – Гарнета та Бруггемана. Як видно, при збільшенні об’ємної концентрації металевих включень, до п’яти порядків збільшується розбіжність між двома підходами. Звісно, що це приведе до суттєвої розбіжності при обчисленні імпедансу комірки.

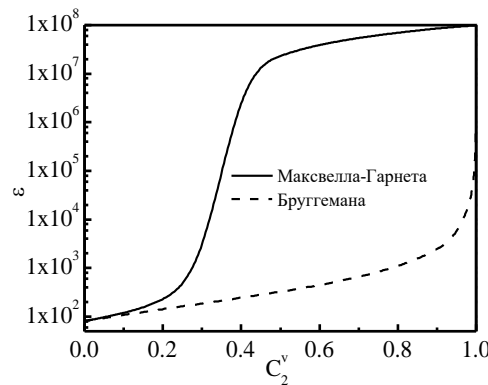


Рис. 3. Залежність ефективної діелектричної проникності водної суспензії від концентрації металевих включень.

Fig. 3. The dependence of the effective dielectric constant of the aqueous suspension on the concentration of metal inclusions.

Надалі проведемо дослідження впливу об’ємної концентрації та способу розподілу металевих включень на імпеданс комірки. Для аналізу впливу розподілу оберемо об’ємну концентрацію  $C_2^v = 0,5$ , при якій розбіжність обчислення діелектричної проникності за формулами (1) і (2) вже суттєва (Рис. 3). Розглянемо декілька варіантів розподілу та заповнення вимірювальної комірки об’ємом  $V$  металевими включеннями об’ємом  $V_2$ . Металеві кульки знаходяться у вузлах кубічної решітки. На Рис. 4а представлено еволюцію збільшення об’ємної концентрації  $C_2^v$  металевих кульок, а на Рис. 4 б еволюцію розподілу об’єму металу  $V_2$  у комірці, наповненою дистильованою водою, об’єм якої становить  $V_1$ .

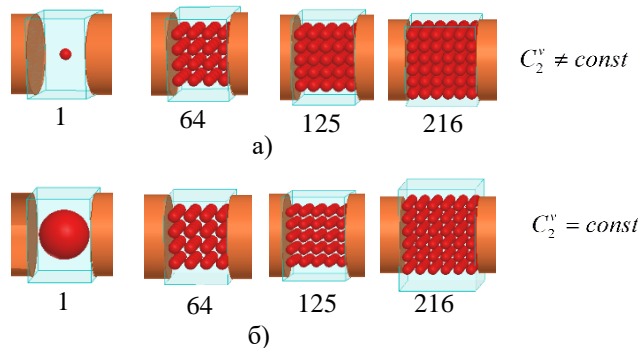


Рис. 4. Збільшення об’ємної концентрації металевих включень у комірці (а) та еволюція розподілу металевих включень при постійній об’ємній концентрації (б).

Fig. 4. The increase in the volume concentration of metal inclusions in the cell (a) and the evolution of the distribution of metal inclusions at a constant volume concentration (b).

Обчислення електродинамічних параметрів електрохімічної комірки здійснюється методом кінцевих елементів [17]. Завдяки симетрії структури, що розглядається, можна при аналізі обмежитися половиною

досліджуваної області. Таким чином, виникають два типи граничних умов: умови Діріхле на провідних металевих поверхнях і рівність нулю значення нормальної похідної потенціалу на площинах симетрії. Дані граничні умови використовуються при знаходженні потенціалу, який задовольняє рівнянню Лапласа.

Аналогічно знаходять розподіл магнітного скалярного потенціалу всередині діелектрика з  $\epsilon_1$ , який також описується рівнянням Лапласа. Граничні умови при цьому подібні до граничних умов для електричного потенціалу: скалярний магнітний потенціал має фіксоване значення на металевих поверхнях, а його нормальна похідна обертається в нуль на площинах симетрії.

Незважаючи на технічну неможливість обчислення великої кількості нанорозмірних включень внаслідок непомірного збільшення необхідних обчислювальних ресурсів, метод кінцевих елементів дозволяє проаналізувати залежність імпедансу від концентрації і способу розподілу включень у об'ємі та врахувати крайові ефекти, які виникають на елементах конструкції вимірювальної комірки. Прийнятна кількість кульок, для якої вдалося провести обчислення, становить 216 ( $6^3$ ).

Враховуючи необхідність проведення експериментальних досліджень, зручним параметром для аналізу є модуль імпедансу вимірювальної комірки, без переходу до електродинамічних параметрів досліджуваного середовища  $\mathcal{E}$  і  $\mathcal{O}$ . Як було показано вище на Рис. 3, з ростом об'ємної концентрації металевих включень, збільшується розбіжність між формулами Максвелла – Гарнета та Бруггемана, що приведе і до різних значень імпедансу при більших концентраціях.

При проведенні моделювання встановлено, що для фіксованої об'ємної концентрації металевих включень  $C_2^v = const$  і способу розподілу, що відповідає Рис. 4б, модуль імпедансу вимірювальної комірки змінюється несуттєво і не може використовуватися для непрямого вимірювання параметрів суспензій. Залежність модуля імпедансу вимірювальної комірки для різних значень об'ємної концентрації  $C_2^v \neq const$  (Рис. 4а) від частоти представлена у напівлогарифмічному масштабі на Рис. 5. Як видно з графіка, імпеданс комірки зменшується при збільшенні об'ємної концентрації металевих включень, що є закономірним.

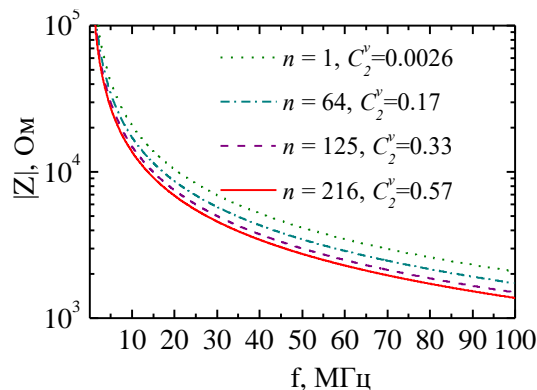


Рис. 5. Частотні залежності модуля імпедансу вимірювальної комірки для різних значень об'ємної концентрації металевих включень.

Fig. 5. Frequency dependences of the modulus of the impedance of the measuring cell for different values of the volume concentration of metal inclusions.

Таким чином, для різних значень об'ємної концентрації дисперсної компоненти, стає можливим оцінити її концентрацію за даними модуля імпедансу вимірювальної комірки. Дане моделювання підтверджує практичні результати, отримані у роботі [6].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СУСПЕНЗІЙ НАНОЧАСТИНОК

Структурна схема та фото системи вимірювання електрофізичних властивостей рідин представлено на Рис. 6. Практично всі методи вимірювання електрофізичних властивостей матеріалів засновані на вимірюванні різниці амплітуд та зсуву фаз між опорним і вимірювальним каналами. Оскільки амплітуди на входах детекторів можуть істотно відрізнятися внаслідок різних електрофізичних параметрів досліджуваних матеріалів, то особливою вимогою до амплітудно-фазового детектора є мінімальна залежність точності вимірювання різниці фаз від амплітуди сигналу (АФД). Варіант АФД, що базується на методі трьох амплітуд, був запропонований авторами у роботі [18]. Основним керуючим елементом пристрою є мікроконтролер (STM32F103RET6), який забезпечує спряження пристрою з персональним комп'ютером та функціонування інших модулів: синтезаторів частоти AD9851, ADF4351; амплітудно-фазових детекторів; інтегрального аналізатора імпедансу AD9833 та багатоканального 24-бітного аналого-

цифрового перетворювача AD7739. Вимірювальна схема може являти собою резистивний міст, зонди, що включені у схему зі спрямованими відгалужувачами, котушки, резонансне коло або будь-який резонатор на діапазон до 4,4 ГГц. Модульний підхід до розробки апаратної частини комплексу дозволяє оперативно модернізувати та адаптувати систему до вимог використання.

Основні сфери застосування аналізаторів – це електрохімічний аналіз, аналіз біоелектричного імпедансу, імпедансна спектроскопія, біомедичні та автомобільні датчики, неруйнівний контроль, аналіз властивостей матеріалів, аналіз електролітів для паливних елементів та акумуляторів.

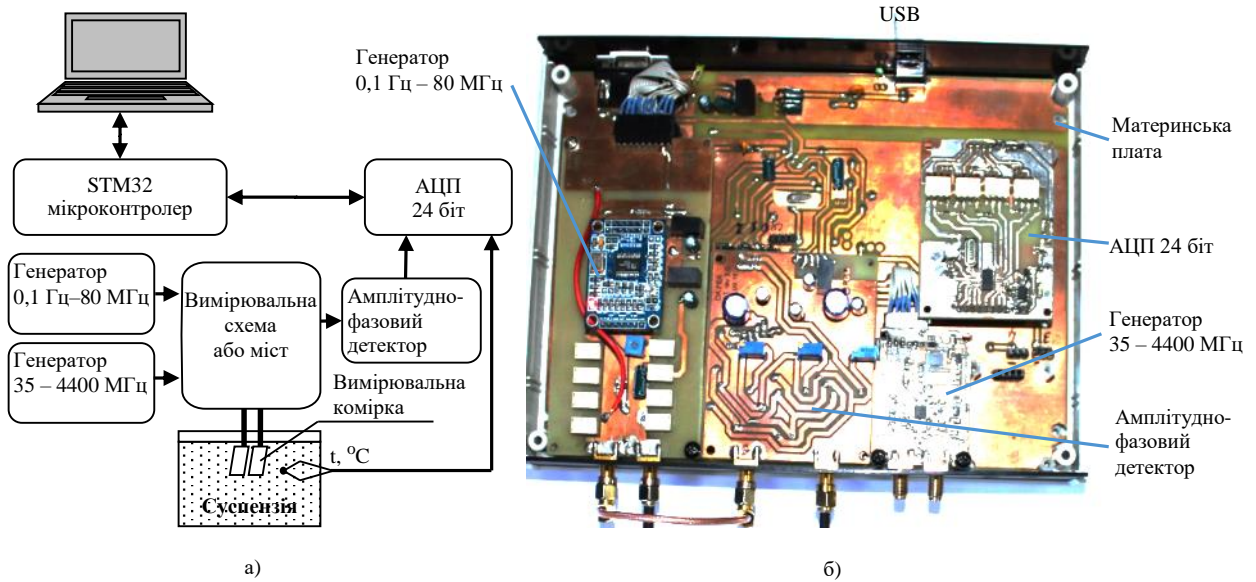


Рис. 6. Структурна схема вимірювача імпедансу (а) та його фото (б).  
Fig. 6. Block diagram of the impedance meter (a) and its photo (b).

Первинні виміряні параметри – це зсув фази  $\Delta\phi$  та модуль опору  $|Z|$  вимірювальної комірки, за якими обчислюються дійсна  $Z_{re}$  та уявна  $Z_{im}$  частини імпедансу:

$$Z_{re} = \frac{|Z|}{\sqrt{1 + \text{tg}^2(\Delta\phi)}}, \quad Z_{im} = \pm \frac{|Z|}{\sqrt{1 + \frac{1}{\text{tg}^2(\Delta\phi)}}}. \quad (3)$$

Для обчислення провідності та діелектричної проникності матеріалів, у тому числі біологічних рідин, можна здійснити перехід до еквівалентних параметрів електричного кола електрохімічної комірки. Еквівалентна ємність  $C$  і еквівалентний опір  $R$  кола можуть бути обчислені через дійсну та уявну частини імпедансу:

$$C = -\frac{1}{\omega \cdot \left( \frac{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}{Z_{im}} \right)}, \quad R = Z_{re} + \frac{Z_{im}^2}{Z_{re}}. \quad (4)$$

Наступний крок – це перехід до діелектричної проникності  $\epsilon$  і провідності  $\sigma$ :

$$\epsilon = k \cdot \frac{C}{\epsilon_0}, \quad \sigma = k \cdot \frac{1}{R}, \quad (5)$$

де  $k$  – стала вимірювальної комірки,  $\epsilon_0$  – електрична постійна.

У роботі досліджено водні суспензії з двома видами металевих наночастинок: заліза та платини. Не зважаючи на різні електрофізичні властивості цих металів, при вимірюванні провідності суспензій суттєвих відмінностей не спостерігається. Відомі дослідження, в яких зафіксовано втрату магнітних властивостей у нанорозмірному стані [19], і навпаки, магнітні властивості з'являються при наблизенні розмірів до однодомного стану [20, 21].

В ході досліджень було відзначено, що суспензії наночастинок металів змінюють свої

електропровідні властивості залежно від концентрації та ступеня агломерації наночастинок. Вимірювання провідності здійснювалися конденсаторним методом із застосуванням вимірювальної комірки у діапазоні частот від 1 кГц до 10 ГГц. Експериментально встановлено, що найбільш інформативним для якісного та кількісного аналізу водних розчинів, суспензій, біологічних рідин і фармацевтичних препаратів є діапазон від 1 кГц до 100 МГц. Саме на низьких частотах відстежується залежність електрофізичних властивостей від таких параметрів як іонний склад, концентрація складових розчину, наявність хімічних комплексів. До того ж, частотний діапазон проведення досліджень обмежується типом та розмірами вимірювальної комірки. Для здійснення вимірювань електрофізичних властивостей на частотах більше 100 МГц доцільно використовувати метод відкритого кінця коаксіального хвилеводу.

Вимірювання концентрації наночастинок у воді в реальному масштабі часу є можливим завдяки частотному вікну, приблизно, від 1 кГц до 100 кГц, де чітко відстежується зміна провідності в залежності від концентрації наночастинок.

На Рис. 7 показано дві частотні залежності модуля імпедансу для дистильованої води та водної суспензії наночастинок платини.

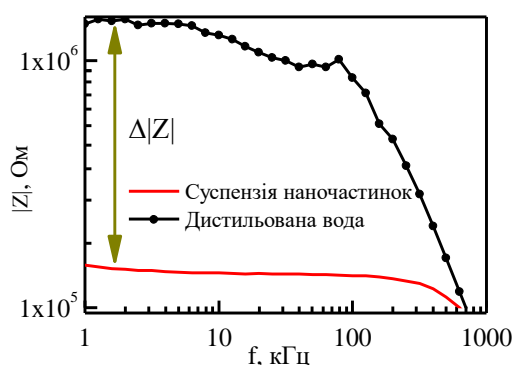


Рис. 7. Частотні залежності провідності дистильованої води та суспензії наночастинок платини.  
Fig. 7. Frequency dependences of conductivity of distilled water and suspension of platinum nanoparticles.

Ефект зміни провідності суспензії використано для оптимізації виробництва наночастинок методом лазерної абляції. У цій процедурі важливим є зупинити процес в момент, коли приріст маси сповільнюється. В цей час процес фрагментації наночастинок, які вже містяться у розчиннику, починає вносити вагомий внесок порівняно з процесом утворення нових. Фрагментація є небажаною, бо призводить до збільшення дисперсії розмірів наночастинок.

На Рис. 8 показані залежності маси наночастинок у суспензії від часу абляції. Масу було виміряно двома методами: прямим методом (вимірювання зменшення маси мішені за допомогою вагів) та непрямим (обчислення маси частинок у суспензії за даними модуля імпедансу вимірювальної комірки).

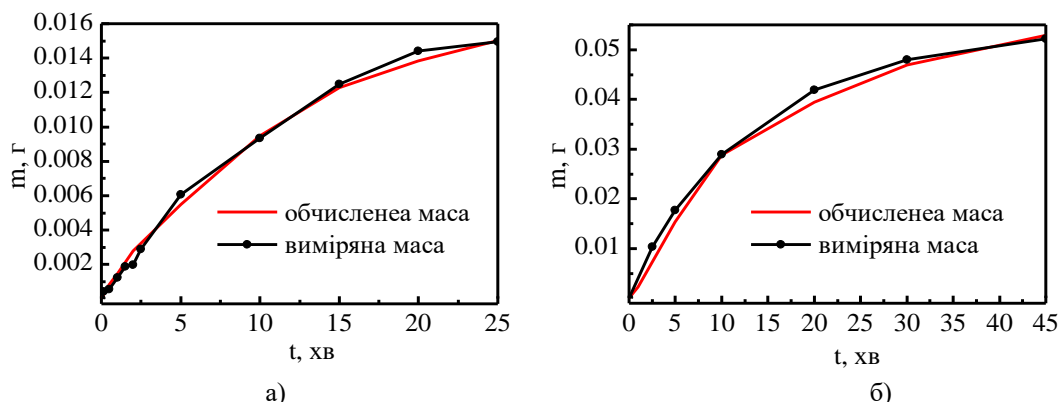


Рис. 8. Залежність маси залізних (а) та платинових (б) наночастинок у воді від часу абляції.  
Fig. 8. Dependence of mass of iron (a) and platinum (b) nanoparticles in water on ablation time.

Немарковані криві відповідають значенням маси, яку обчислено за даними імпедансу вимірювальної комірки, марковані криві відповідають масі наночастинок, яку виміряно прямим методом.

Маса частинок  $m$  у суспензії обчислюється за емпіричною формулою:

$$m = k \left( \frac{1}{Z} - \frac{1}{Z_{\text{pure}}} \right), \quad (6)$$



де  $Z_{pure}$  – модуль імпедансу вимірювальної комірки, що містить чистий розчинник,  $Z$  – значення модуля імпедансу вимірювальної комірки, що містить суспензію,  $k$  – емпіричний коефіцієнт. Даний коефіцієнт визначається експериментально для окремого типу суспензії та геометрії комірки. Наприклад, для суспензії наночастинок платини, комірки з площею електродів  $110 \text{ мм}^2$  і відстанню між ними  $2 \text{ мм}$   $k = 8960 \text{ г} \cdot \text{Ом}$ .

Наступним вагомим результатом є розробка методу оцінки стабільності сполук і суспензій. Для цього проведено дослідження імпедансу суспензії наночастинок заліза при різних умовах. Водні суспензії наночастинок металів зазвичай є нестабільними. Наночастинки агломерують та випадають в осад, і лише незначна їх частина утримується розчинником у стані седиментаційної рівноваги. У зважений стан частинки можна привести, наприклад, ультразвуковим диспергуванням. Після чого знову відбувається процес агломерації та утворення осаду. Якщо у міжелектродному просторі вимірювальної комірки присутня велика кількість агломератів, наприклад, після простого збовтування, то імпеданс комірки зростає. Даний експеримент було проведено з частинками заліза. На Рис. 9 представлено характер поведінки імпедансу суспензії для двох типів перемішування: ультразвукове диспергування та просте збовтування. Методом ультразвукової диспергації наночастинки переводяться у стан седиментаційної рівноваги, який з часом порушується внаслідок агломерації наночастинок.

Як видно з Рис. 9, з часом імпеданс встановлюється на рівні, який відповідає стану седиментаційної рівноваги.

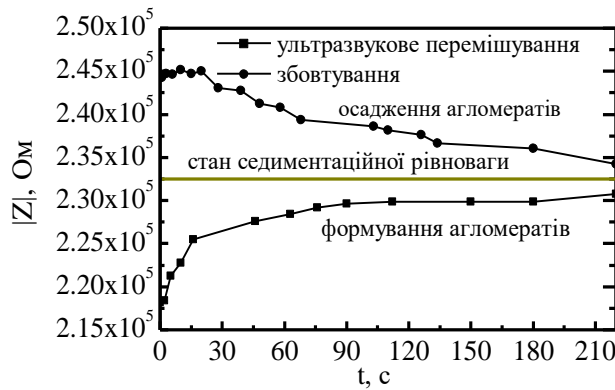


Рис. 9. Динаміка зміни імпедансу суспензії після ультразвукового диспергування та простого збовтування суспензії наночастинок.

Fig. 9. Changes in impedance of the suspension after the ultrasonic dispersion and simple stirring suspension of nanoparticles.

Таким чином, метод імпедансної спектроскопії можна використовувати для оцінки ступеня агломерації наночастинок у суспензії. Контроль стану суспензії є актуальною задачею у біотехнологіях та біомедицині.

### ВИСНОВКИ

Дана робота є прикладом зв'язку таких наукових напрямків, як фізика наночастинок, квантова фізика, фізична хімія та радіофізика. Дослідження електрофізичних властивостей суспензій наночастинок проведено у кооперації з Ганноверським університетом імені Готфріда Вільгельма Лейбніца (Німеччина) на базі Ганноверського лазерного центру.

Для вирішення задач фізичної хімії по створенню нових експрес-методів якісного та кількісного аналізу розчинів, біологічних рідин і суспензій проведено моделювання імпедансу вимірювальної комірки, що містить водну суспензію наночастинок металів. Показано, що формула змішування Бруггемана у випадку композиції метал-діелектрик є асимптотичним наближення при наближенні розмірів металевих включень до нуля. Проведено дослідження впливу розподілу металевих включень у об'ємі вимірювальної комірки на її імпеданс. Показано, що на основі даних імпедансу можна визначити розмір включень при постійній концентрації або концентрацію при постійному розмірі наночастинок.

Запропоновано простий метод синтезу наночастинок заліза в магнетитовій оболонці, заснований на реакції контрольованого окислення заліза озоном.

Удосконалено технологічний процес отримання наночастинок металів методом лазерної абляції. Метод імпедансної спектроскопії використано у якості непрямого методу реального часу для вимірювання масової частки металу у суспензії. Представлено просту емпіричну формулу для обчислення маси металу у суспензії за даними модуля імпедансу електрохімічної комірки.






За даними імпедансу суспензії вдалось оцінити її стабільність. Встановлено, що стану седиментаційної рівноваги суспензії відповідає конкретне значення імпедансу. У випадку перенасиченого розчину імпеданс суспензії суттєво зменшується.

Проведені дослідження знаходяться на межі різних наукових напрямків, але є актуальними у різних галузях науки і техніки, зокрема, у біотехнологіях та біомедицині. Показано, що метод імпедансної спектроскопії є непрямим методом для оцінки якісних і кількісних фізико-хімічних параметрів розчинів та суспензій.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

#### Authors' ORCID ID

<b>Ye. Antonenko</b>		<a href="https://orcid.org/0000-0003-1090-5017">https://orcid.org/0000-0003-1090-5017</a>
<b>V. Kozheshkurt</b>		<a href="https://orcid.org/0000-0001-9613-0878">https://orcid.org/0000-0001-9613-0878</a>
<b>D. Shtoda</b>		<a href="https://orcid.org/0000-0001-9831-6510">https://orcid.org/0000-0001-9831-6510</a>
<b>G. Katrich</b>		<a href="https://orcid.org/0000-0002-9600-7092">https://orcid.org/0000-0002-9600-7092</a>
<b>V. Katrich</b>		<a href="https://orcid.org/0000-0001-5429-6124">https://orcid.org/0000-0001-5429-6124</a>

### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Faerber R, Franck C. Modular high-precision dielectric spectrometer for quantifying the aging dynamics in (Sub-)picofarad polymeric specimens. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2018;25(3):1056-1063.
2. Cornelis P, Wackers G, Thomas I, Brand M, Putzeys T, Gennaro A et al. A Novel Modular Device for Biological Impedance Measurements: The Differential Impedimetric Sensor Cell (DISC). *physica status solidi (a)*. 2018;215(15):1701029.
3. Impedance Analyzers | Keysight [Internet]. Keysight.com. 2020 [cited 19 December 2020] Available from: <https://www.keysight.com/en/pc-1000000382%3Aeapsg%3Aapgr/impedance-analyzers?nid=-33831.0.00&cc=UA&lc=eng>
4. Impedance Products | Zurich Instruments [Internet]. Zhinst.com. 2020 [cited 19 December 2020]. Available from: <https://www.zhinst.com/others/en/impedance-products>
5. Wayne Kerr Electronics Products - 6500B Series Impedance Analyzer [Internet]. Waynekerrtest.com. 2020 [cited 19 December 2020]. Available from: [http://www.waynekerrtest.com/products\\_detail.php?indexs=4&brand=Wayne%20Kerr](http://www.waynekerrtest.com/products_detail.php?indexs=4&brand=Wayne%20Kerr)
6. Kozheshkurt V, Antonenko Y, Shtoda D, Slipchenko O, Katrych V. Possibilities of Impedance Spectroscopy for the Study of Bioliquids. 2018 9th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals (UWBUSIS). 2018:280-284.
7. Fernandes C, Mello M, dos Santos N, Souza A, Lanznaster M, Ponzio E. Theoretical and experimental studies of a new aniline derivative corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Materials and Corrosion*. 2019;71(2):280-291.
8. Cheng X, Liu Y, Irimia D, Demirci U, Yang L, Zamir L et al. Cell detection and counting through cell lysate impedance spectroscopy in microfluidic devices. *Lab Chip*. 2007;7(6):746-755.
9. Bao X, Ocket I, Bao J, Doijen J, Zheng J, Kil D et al. Broadband Dielectric Spectroscopy of Cell Cultures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2018;66(12):5750-5759.
10. Masot R, Alcañiz M, Fuentes A, Schmidt F, Barat J, Gil L et al. Design of a low-cost non-destructive system for punctual measurements of salt levels in food products using impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010;158(2):217-223.
11. Yang S, Hallett I, Oh H, Woolf A, Wong M. Application of electrical impedance spectroscopy and rheology to monitor changes in olive (*Olea europaea* L.) pulp during cold-pressed oil extraction. *Journal of Food Engineering*. 2019;245:96-103.
12. Lau M, Ziefuss A, Komossa T, Barcikowski S. Inclusion of supported gold nanoparticles into their semiconductor support. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(43):29311-29318.
13. Tran H, Matsumoto K, Moriya M, Shimada H, Kimura Y, Hirano-Iwata A et al. Fabrication of high temperature capacitively- and resistively-coupled single electron transistors using gold nanoparticles. 2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). 2016:131-134.
14. Skotadis E, Mousadakos D, Tanner J, Tsoukalas D, Broutas P. Flexible platinum nanoparticle strain sensors. 2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC). 2013:354-357.
15. Koch L, Sajti L, Schwenke A, Klein S, Unger C, Gruene M et al. Laser-based micro- and nanofabrication for applications in biomedicine. 2012;1464(1).
16. Kobayashi T. Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles. *Biotechnology Journal*. 2011;6(11):1342-1347.
17. Сильвестер П., Феррари Р. Метод конечных элементов для радиоинженеров и инженеров-электриков.

М: Мир; 1986;229.

18. Антоненко Є.О., Кожешкурт В.О., Штода Д.О., Катрич В.О. Амплітудно-фазовий детектор для систем діелектричної спектроскопії. *Прикладна Радіофізика*. 2020;25(3):68-77.
19. Liu F, Laurent S, Roch A, Vander Elst L, Muller R. Size-Controlled Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Potential Contrast Agent for MRI and Investigation on Their Size-Dependent Magnetic Properties. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:1-9.
20. Proenca M, Sousa C, Pereira A, Tavares P, Ventura J, Vazquez M et al. Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(20):9561-9567.
21. Lacroix L, Malaki R, Carrey J, Lachaize S, Respaud M, Goya G et al. Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: Evidences for Stoner–Wohlfarth behavior and large losses. *Journal of Applied Physics*. 2009;105(2):023911.

#### REFERENCES

1. Faerber R, Franck C. Modular high-precision dielectric spectrometer for quantifying the aging dynamics in (Sub-)picofarad polymeric specimens. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2018;25(3):1056-1063.
2. Cornelis P, Wackers G, Thomas I, Brand M, Putzeys T, Gennaro A et al. A Novel Modular Device for Biological Impedance Measurements: The Differential Impedimetric Sensor Cell (DISC). *physica status solidi (a)*. 2018;215(15):1701029.
3. Impedance Analyzers | Keysight [Internet]. Keysight.com. 2020 [cited 19 December 2020] Available from: <https://www.keysight.com/en/pc-1000000382%3Aeapsg%3Aapgr/impedance-analyzers?nid=-33831.0.00&cc=UA&lc=eng>
4. Impedance Products | Zurich Instruments [Internet]. Zhinst.com. 2020 [cited 19 December 2020]. Available from: <https://www.zhinst.com/others/en/impedance-products>
5. Wayne Kerr Electronics Products - 6500B Series Impedance Analyzer [Internet]. Waynekerrtest.com. 2020 [cited 19 December 2020]. Available from: [http://www.waynekerrtest.com/products\\_detail.php?indexs=4&brand=Wayne%20Kerr](http://www.waynekerrtest.com/products_detail.php?indexs=4&brand=Wayne%20Kerr)
6. Kozheshkurt V, Antonenko Y, Shtoda D, Slipchenko O, Katrych V. Possibilities of Impedance Spectroscopy for the Study of Bioliquids. 2018 9th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals (UWBUSIS). 2018:280-284.
7. Fernandes C, Mello M, dos Santos N, Souza A, Lanznaster M, Ponzio E. Theoretical and experimental studies of a new aniline derivative corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Materials and Corrosion*. 2019;71(2):280-291.
8. Cheng X, Liu Y, Irimia D, Demirci U, Yang L, Zamir L et al. Cell detection and counting through cell lysate impedance spectroscopy in microfluidic devices. *Lab Chip*. 2007;7(6):746-755.
9. Bao X, Ocket I, Bao J, Doijen J, Zheng J, Kil D et al. Broadband Dielectric Spectroscopy of Cell Cultures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2018;66(12):5750-5759.
10. Masot R, Alcañiz M, Fuentes A, Schmidt F, Barat J, Gil L et al. Design of a low-cost non-destructive system for punctual measurements of salt levels in food products using impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010;158(2):217-223.
11. Yang S, Hallett I, Oh H, Woolf A, Wong M. Application of electrical impedance spectroscopy and rheology to monitor changes in olive (*Olea europaea* L.) pulp during cold-pressed oil extraction. *Journal of Food Engineering*. 2019;245:96-103.
12. Lau M, Ziefuss A, Komossa T, Barcikowski S. Inclusion of supported gold nanoparticles into their semiconductor support. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(43):29311-29318.
13. Tran H, Matsumoto K, Moriya M, Shimada H, Kimura Y, Hirano-Iwata A et al. Fabrication of high temperature capacitively- and resistively-coupled single electron transistors using gold nanoparticles. 2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). 2016:131-134.
14. Skotadis E, Mousadakos D, Tanner J, Tsoukalas D, Broutas P. Flexible platinum nanoparticle strain sensors. 2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC). 2013:354-357.
15. Koch L, Sajti L, Schwenke A, Klein S, Unger C, Gruene M et al. Laser-based micro- and nanofabrication for applications in biomedicine. 2012;1464(1).
16. Kobayashi T. Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles. *Biotechnology Journal*. 2011;6(11):1342-1347.
17. Silvestr P, Ferrari R. Finite elements for electrical engineers. М: Мир; 1986;229. [In Russian].
18. Antonenko Y, Kozheshkurt V, Shtoda D, Katrich V. An amplitude and phase detector for dielectric spectroscopy systems. *Radiophysics and Electronics*. 2020;25(3):68-77. [In Ukrainian].
19. Liu F, Laurent S, Roch A, Vander Elst L, Muller R. Size-Controlled Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Potential Contrast Agent for MRI and Investigation on Their Size-Dependent Magnetic Properties. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:1-9.
20. Proenca M, Sousa C, Pereira A, Tavares P, Ventura J, Vazquez M et al. Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(20):9561-9567.
21. Lacroix L, Malaki R, Carrey J, Lachaize S, Respaud M, Goya G et al. Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: Evidences for Stoner–Wohlfarth behavior and large losses. *Journal of Applied Physics*. 2009;105(2):023911.