

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦЕ.Н. Юнда¹, А.Ю. Годымчук^{1,2}, Д.В. Кузнецов²

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

¹ Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050²НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119049E-mail: eny@tpu.ru**ELECTROKINETIC ANALYSIS OF NANOPARTICLE SUSPENSIONS**E.N. Yunda¹, A.Yu. Godymchuk^{1,2}, D.V. Kuznetsov²

Scientific Supervisor: A.Yu. Godymchuk

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050²National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninsky ave., 4, 119049E-mail: eny@tpu.ru

The relevance of the work is associated with the need to accumulate data on electrokinetic stability of nanoparticles in solutions used in ecotoxicology. In this work the impact of electroexplosive nanopowder composition (Al, Ni, Zn), the composition of the dispersion medium (HEPES, surface water), and ultrasonic treatment on ζ -potential value was studied using dynamic light scattering technique. It has been shown that negatively charged particles (-16.7...-8.7 mV) changed their charge from negative to positive (11.1...20.5 mV) after ultrasonic treatment in surface water. In HEPES buffer solution the composition of the powder surface is of high importance: ζ -potential value was 26.3 – 20.6 – 0.4 mV for Al, Ni and Zn nanopowders, respectively.

Увеличение производства нанопорошков обуславливает неизбежный контакт наночастиц с окружающей средой и организмом человека. Таким образом, актуальным становится вопрос о потенциальной токсичности наночастиц и разработке методик тестирования наноматериалов [1].

В нанотоксикологии первостепенной задачей является приготовление суспензий со стабильными электрокинетическими свойствами. При этом заряд частиц в суспензии значительно зависит от состава нанопорошка, состава раствора и способа пробоподготовки. Несмотря на то, что агрегативная устойчивость суспензий наноразмерных частиц широко исследуется разными авторами [2-3], большое разнообразие производимых нанопорошков и недостаток сведений о физико-химических превращениях наночастиц при попадании в биологические среды не позволяют прогнозировать поведение наночастиц в окружающей среде.

В настоящей работе стабильность суспензий оценивали по изменению электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) на границе раздела «наночастица-раствор». **Целью работы** являлось определить изменение ζ -потенциала электровзрывных нанопорошков цинка, никеля и алюминия в модельных биологических растворах разного состава, приготовленных с использованием предварительной ультразвуковой обработки и без нее.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные нанопорошки цинка (Zn), никеля (Ni) и алюминия (Al), полученные методом электрического взрыва проводника со средним размером 90-150 нм (ЭВП, ООО «Передовые порошковые технологии», <http://www.nanosized-powders.com/>).

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Нанопорошки были получены в атмосфере аргона с 10% содержанием водорода под давлением 0,15 МПа и емкости аккумулятора 24 кВ, диаметр и длина проволоки – 0,3 и 75 мм, соответственно. Завершающей стадией приготовления нанопорошков методом ЭВП является пассивация наночастиц, при которой на поверхности образуется тонкая пленка оксида металла.

В работе готовили суспензии с концентрацией 0,1 г/л на основе буферного раствора HEPES (10^{-2} М, 2-[4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил] этансульфоновая кислота, pH = 6,0) и модельного раствора пресной воды (Surface water – SW, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 29,38 мг/л, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 12,33 мг/л, NaHCO_3 – 6,48 мг/л, KCl – 0,58 мг/л, pH = 6,0), широко используемых в биохимических и экотоксикологических исследованиях [4-5]. pH растворов доводили с помощью кислотного-основного титрования, используя 2 %-ные растворы NaOH и HNO_3 .

Величину ζ -потенциала наночастиц определяли с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США), в основе работы которого лежит метод динамического рассеяния света. Прибор содержит 4 мВт He-Ne-лазер, работающий на длине волны 633 нм. Измерения проводили при температуре 21°C в течение 1 часа, объем пробы – 1 мл, каждое измерение проводили не менее трех раз.

Согласно полученным экспериментальным данным электрокинетическая стабильность суспензий зависит от состава раствора, состава нанопорошка, использования ультразвуковой обработки, а также неоднозначно меняется во времени. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость суспензий возрастает с увеличением его абсолютной величины [6]. Так, электрокинетическая стабильность суспензий возросла в ряду «SW - SW+УЗ - HEPES» для наночастиц Ni и Al и «SW – HEPES – SW+УЗ» – для наночастиц Zn (табл.).

Таблица

Изменение ζ -потенциала наночастиц цинка, никеля и алюминия в суспензиях на основе буферного раствора HEPES, пресной воды SW и пресной воды с предварительной 2-минутной обработкой суспензий ультразвуком (SW+УЗ)

Время	ζ -потенциал частиц в суспензии, мВ								
	Наночастицы Zn			Наночастицы Ni			Наночастицы Al		
	SW	SW+УЗ	HEPES	SW	SW+УЗ	HEPES	SW	SW+УЗ	HEPES
1 мин	-15±3	18±3	4±8	-2±4	15±2	20±7	12±3	22±3	31±7
15 мин	-17±3	16±2	4±8	-9±2	11±2	20±7	-11±3	21±2	27±7
30 мин	-16±3	15±3	3±6	-10±3	10±2	20±7	-12±3	19±2	27±9
60 мин	-15±4	15±3	1±7	-11±3	9±2	21±7	-16±2	18±2	26±11

Электрокинетическая стабильность наночастиц в пресной воде. В SW-суспензиях на знак заряда частицы большое оказывает влияние УЗ обработка (в течение 2 минут непосредственно перед проведением эксперимента). Без УЗ-обработки ζ -потенциал частиц варьируется в диапазоне -18...-10 мВ. После УЗ-воздействия происходит полная смена знака ζ -потенциала, а в случае с НЧ Ni и Al увеличивается абсолютное значение. Вероятнее всего, это объясняется тем, что в результате постоянного трения частиц друг о друга, жидких слоев о частицы, жидких слоев друг о друга происходит накопление избыточного заряда на поверхности частиц и агрегатов что было продемонстрировано на оксидных наночастицах разными авторами [7-8].

Для экотоксикологических испытаний сведения о заряде частиц при выдерживании в клеточных средах имеют немаловажное значение, т.к. электростатический механизм взаимодействия

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

разнозаряженных частиц и поверхности цитоплазматической мембраны может как способствовать так и препятствовать миграции наночастиц внутрь клетки. В связи с этим использование ультразвуковой обработки может напрямую влиять на механизм и пути миграции частиц, а следовательно усиливать или ослаблять их токсичность.

Электрокинетическая стабильность наночастиц в буфере HEPES. Полученные экспериментальные результаты в настоящей работе показывают, что эффективность добавления ПАВ сильно зависит от природы поверхности исследуемых наночастиц. Экспериментально показано, что наночастицы Zn в HEPES-суспензии не смогут сохранять высокую агрегационную устойчивость в силу очень малого заряда: ζ -потенциал в диапазоне 0,4...3,8 мВ. По всей видимости, на поверхности Zn в выбранных условиях адсорбция выбранной кислоты не эффективна. В то же время ζ -потенциал частиц Ni и Al в HEPES-суспензии достигает в течение 30 мин достаточно высоких значений, 19,8 и 26,9 мВ, соответственно, что свидетельствует об эффективной адсорбции молекул HEPES. Поэтому можно предположить, что агрегативная устойчивость суспензий увеличится не только за счет электростатического отталкивания частиц, но и за счет механического барьера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 15-03-06528.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel // Science. – 2006. – Vol. 311. – P. 622-627.
2. Chekli L., Zhao Y.X., Tijing L.D., Phuntsho S., Donner E., Lombi E., Gao B.Y., Shon H.K. Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: Characterising aggregate structure using on-line laser light scattering // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 284. – P. 190–200.
3. Markus A.A., Parsons J.R., Roex E.W.M., de Voogt P., Laane R.W.P.M. Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment // Science of The Total Environment. – 2015. – Vol. 506-507. – P. 323-329.
4. Good N.E., Winget G., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Biochemical Research // Biochemistry. – 1966. – Vol. 5(2). – P. 467–477.
5. Series on testing and assessment, number 87: Report of the ring test and statistical analysis of performance of the guidance on transformation/dissolution of metals and metals compounds in aqueous media (transformation/dissolution protocol). – OECD. – 2008. – 106 p.
6. Курс коллоидной химии/ Под ред. С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
7. Siddiqui S.W., Unwin P.J., Xu Z., Kresta S.M.. The effect of stabilizer addition and sonication on nanoparticle agglomeration in a confined impinging jet reactor // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol.350. – No.1-3. – P.38-50.
8. Saikia J.P., Paul S., Konwara B.K., Samdarshi S.K. Ultrasonication: enhances the antioxidant activity of metal oxide nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Vol. 79. – No. 2. – P.521-523.