

определены фазовые составы синтезируемых материалов: вольфрам W, карбиды вольфрама W_2C и WC_{1-x} и графит gC. Также рассчитаны количественные составы продуктов синтеза, согласно которым во всех опытах основную часть составляет нестехиометрическая фаза карбида вольфрама WC_{1-x} (более 96%). С помощью формулы Дебая-Шерера определены ОКР для каждого из опытов, которые находятся в диапазоне 38-64 нм. При этом согласно гистограммам распределения частиц по размерам явно выраженный максимум распределения приходится на диапазон от 10 до 20 нм. Так как в серии экспериментов размер ОКР превышает размеры частиц, формирующих максимум распределения, то можно утверждать, что средний размер частиц равен приблизительно равен ОКР.

Список литературы

1. Fernando Almeida Costa Oliveira, Bernard Granier, Jean-Marie Badie, Jorge Cruz Fernandes, Luis Gueerra Rosa, Nobumitsu Shohoji. Synthesis of tungsten sub-carbide W_2C from graphite/tungsten powder mixture by eruptive heating in a solar furnace// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- 2007.- N 25.- P. 351-357.
2. Yongzhong Jin, Dongliang Liu, Xinyue Li, Ruisong Yang. Synthesis of WC nanopowders from novel precursors// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- 2011.- N 29.- P. 372-375.
3. Harjinder Singh, Pandey O. P. Single step synthesis of tungsten carbide (C) nanoparticles from scheelite ore// Ceramics International.- 2013.- N 39.- P. 6703-6706.
4. Патент № 2431947 РФ. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30.04.2010; Опубликовано 20.11.2011, Бюл. №29.
5. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодispersных порошков и композиций в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы// Нанотехника.- 2009. - N 2(18).- С. 38-44.
6. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Изд-во «Металлургия», 1970, 2-е изд., с. 366.
7. Курлов А.С., Гусев А.И. фазовые равновесия в системе W – C и карбиды вольфрама// Успехи химии. Т. 75.- 2006.- № 7.- С. 687-708.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ НА ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

Юнда Е.Н., Годымчук А.Ю.
eny@tpu.ru

Научный руководитель: доцент, Годымчук А.Ю., ТПУ

Введение

Стремительное увеличение производства нанопорошков обуславливает неизбежный контакт человека и наночастиц в рабочих условиях, а также попадание нанообъектов в окружающую среду. В г. Томске суммарное производство нанопорошков достигает 2 т. в год, большую часть из которых составляют нанопорошки металлов [1]. Поэтому актуальным становится вопрос определения токсических свойств металлических наночастиц.

В экотоксикологии при определении токсичности гидробионтов обязательной является стадия приготовления суспензий наночастиц. При этом условия пробоподготовки наночастиц оказывают влияние на их токсичность. Согласно теории ДЛВО при попадании в жидкую среду на поверхности наночастиц образуется двойной электрический слой [2], и любое воздействие на систему будет сказываться на их электроповерхностных свойствах, а, следовательно, возможно, и на токсичности.

Разнообразие постоянно синтезируемых материалов, развитие новых способов их получения, малый размер получаемых наночастиц, высокая поверхностная энергия – все это затрудняет предсказание изменения свойств наночастиц при изменении условий окружающей их среды и способа обработки этой среды. Поэтому накопление информации о свойствах подобных дисперсных систем является актуальной задачей нанотехнологий, токсикологии, экологии и медицины. Истинный заряд наночастиц в тестовой среде зависит от выбора растворителя, условий обработки суспензий и других параметров [3]. Поэтому целью настоящей работы являлось определение влияния условий приготовления водных суспензий на электрокинетический потенциал металлических частиц.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки цинка (Zn), никеля (Ni) и алюминия (Al), полученные методом электрического взрыва (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Суспензии с концентрацией 100 мг/л готовили на основе стандартного искусственного раствора поверхностных вод (OECD 203 medium, ISO 6341), состав которого представлен в табл. [4]. pH раствора выравнивали с помощью кислотно-основного титрования 0,95 %-ным раствором H_2SO_4 . Нанопорошки добавляли к готовому раствору OECD 203 medium, после чего проводили обработку ультразвуком (УЗ) в течение 2 минут при мощности 30 мкВт/см². Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц определяли в течение первой минуты после приготовления и взбалтывания суспензий с и без УЗ-обработки. Измерения проводили с помощью анализатора частиц ZetaPALS (Brookhaven Instruments, США), в основе работы которого лежит фазовый анализ рассеянного света (Phase Analysis Light Scattering).

Прибор оснащен стандартным красным диодным лазером мощностью 35 мВ с длиной волны 660 нм. Суспензию с помощью пипеточного дозатора переливали в пластиковую кювету объемом 1,25 мл. Каждое измерение проводили 5 раз. Одно измерение длилось приблизительно 30 секунд.

Таблица. Состав стандартного искусственного раствора поверхностных вод OECD 203 medium [4]

Реактив: формула, название	Содержание в растворе, мг/л
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$, кальций хлористый двуводный	29,38
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, магний сернокислый, семиводный	12,33
$NaHCO_3$, карбонат натрия однозамещенный	6,48
KCl, калий хлористый	0,58

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. представлены данные изменения ζ -потенциала в суспензиях до и после обработки УЗ. Согласно полученным результатам обработка суспензии ультразвуком оказывала значительное влияние на значение ζ -потенциала. В суспензиях наночастиц Zn и Ni изменяется знак заряда частиц с отрицательного на положительный: от -10 мВ до 15 мВ и от -18 мВ до 11 мВ для Zn и Ni соответственно. В суспензиях на основе наночастиц Al значение ζ -потенциала изменяется от 6 мВ до 27 мВ.

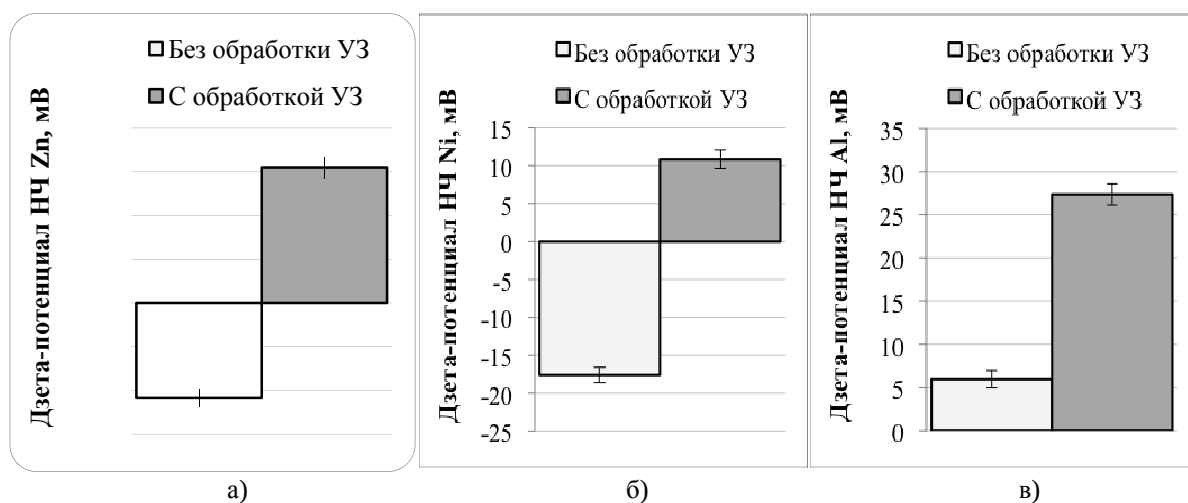


Рис. Изменение ζ -потенциала наночастиц Zn (а), Ni (б) и Al (в) в суспензиях, приготовленных с воздействием УЗ и без обработки УЗ. Каждое значение является средним из пятикратного измерения.

Изменение значения ζ -потенциала наночастиц можно объяснить следующим образом. В отношении наночастиц Zn и Ni можно предположить, что УЗ-воздействие на поверхность частиц способно интенсифицировать реакции окисления. В работе [5] показано, что на поверхности наночастиц цинка в растворах неорганических солей натрия происходит образование новой фазы, неотделяемой от поверхности. Другими словами, в растворах неорганических электролитов свойства металлосодержащих наночастиц деградируют, что свидетельствует об изменении состава наночастиц.

На наночастицах алюминия тенденция другая, что может быть связано с высокой химической устойчивостью данного нанопорошка, пассивированного тонким слоем Al_2O_3 , препятствующего окислению металла, что согласуется с литературными данными [6]. Так или иначе, очевидно, что после УЗ-обработки суспензии наночастиц алюминия обладают большей электрокинетической устойчивостью.

Известно, что заряд наночастиц может способствовать проникающей способности в ткани и органы живого организма. Например, при попадании в эпителиальную ткань наибольший риск опасности возникает в случае контакта с положительно заряженными частицами, поскольку эпителий имеет отрицательный заряд, и большей проницательной способностью будет способствовать электростатическое притяжение. Поверхностный заряд побуждает электростатическое осаждение наночастиц на стенки легких при попадании с воздухом [7], влияет на распространение наночастиц через гематоэнцефалический барьер [8], а также в совокупности с другими параметрами частицы (размер, форма, состав) регулирует перемещение через эпителиальный и эндотелиальный слой клеток. С другой стороны, нейтральные частицы характеризуются меньшей способностью вступать в реакции с биообъектами и в некоторых случаях не способны вносить какие-либо изменения в систему.

Таким образом, существование поверхностного заряда способствует взаимодействию наночастицы с живыми организмами, что может иметь как положительный, так и отрицательный эффект. Характер воздействия как заряженных, так и незаряженных частиц будет определяться выбором экспериментальных условий, в том числе видом выбранных живых организмов.

Список литературы

1. ООО «Передовые порошковые технологии». Электронный ресурс, режим доступа: <http://www.nanosized-powders.com/about/>.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии: учебное пособие. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. // *Anal. Bioanal. Chem.*, № 393, p.81, (2009).
4. 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.
5. Е.Н. Юнда, А.Ю. Годымчук, А.А. Гусев, Д.В.Кузнецов, С.И. Сенатова. // *Нанотехнологии и охрана здоровья*, т. 5, № 2(15), С. 26, (2013).
6. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дисс. к.т.н. – Томск, 1988. – 178 с.
7. Oberdorster G. Biokinetics and effects of nanoparticles. In: Simeonova P., Opopol N., Luster M.I., eds. *Nanotechnology – Toxicological Issues and Environmental Safety*. NATO Science for Peace and Security Series – C:Environmental Security. New York: Springer Publishers, 2007. – pp. 15-51.
8. Lockman P.R., Koziara J.M., Mumper R.J., Allen D.D. // *J Drug Target.*, v. 12, № 9-10, p. 635, (2004).