

Сюй Фаньцзе (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
к.т.н., доцент

ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Введение

В настоящее время наночастицы широко используются в различных отраслях промышленности, например, в катализе [1], в медицине и биоинженерии [2] и в магнитных материалах [3]. При широком использовании наночастиц они неизбежно попадут в окружающую среду и будут накапливаться в поверхностных водах и почве. Как следствие, наночастицы могут оказывать токсичное действие на рыб, водоросли и другие гидробионты [4]. Попадая в водную среду наночастицы изменяют свои физические и или химические свойства и могут растворяться [5], что определяет механизмы токсичного действия наночастиц. Поэтому очень важно изучать растворимость наночастиц в жидких средах, включая поверхностные воды, легочную жидкость, слюну и пот, поскольку реакции растворения и осаждения являются важными этапами в образовании наночастиц.

С учетом сказанного, на первом этапе выполнения нашего проекта была поставлена цель – определить, какие факторы влияют на параметры растворения наночастиц в биологических жидкостях с помощью литературного обзора.

Методология

В рамках поставленной цели в работе был проведен поиск научно-исследовательских статей в периодических изданиях библиотеки www.sciencedirect.com. Поиск статей производили с использованием ключевых слов: наночастицы, растворимость, водный раствор. Изучая статьи, выделяли следующие условия: состав, размер концентрация наночастиц (НЧ), состав и рН водного раствора, методы анализа растворимости и основные полученные результаты, демонстрирующие влияние различных факторов на характеристики растворения в водных растворах. В результате, было проанализировано 3 статьи.

Результаты анализа

Литературный обзор показал, что на растворение НЧ оказывает влияние рН, размер и концентрация частиц, а также природа и концентрация органического вещества в среде растворения. В таблице 1 приведен сравнительный анализ условий и результатов исследований.

Таблица 1

Растворение наночастиц в водных суспензиях

Наночастицы	Условия эксперимента	Результаты	Ссылка
ZnS Размер 1...7 нм	Среда: EDTA (этилендиамин-тетрауксусная кислота) рН = 9...11 1) 1,0 мл ~ 0,01 М ZnS смешали с 0,052 М 0,5 мл EDTA 2) 0,007 М ZnS + 0,017 М EDTA	Скорость растворения увеличивается с уменьшением размера НЧ. Скорость растворения НЧ уменьшается с увеличением значения рН раствора.	[6]
Cu Удельная поверхность 3...1 м ² /г	Среда: DW – дистиллированная вода PS – физиологический раствор ([NaCl]= 9 г/л) PBS – фосфатный буфер ([NaCl]=8,77, [Na ₂ HPO ₄]=1,28 и [KH ₂ PO ₄]= 1,36 г/л рН=7,2 – 7,4	Факторами, влияющими на высвобождение металла из частиц, являются размер и морфология частиц. Перед достижением условий устойчивого состояния скорость высвобождения меди снижалась в соответствии со следующей последовательностью: <8 мг / см ² в час в ALF, <0,5 мг / см ² в час в искусственном потоотделении и растворе Гэмбла и <0,08 мг/см ² в час в PBS.	[5]
Cu C@Cu Размер 25 нм	Среда: СТАВ 0,09 мМ (бромид цетилтриметил-аммония) В присутствии и в отсутствие гуминовых кислот (ГК) [ГК]= 0...15 мг/л [Cu]= 100 мг/л, УЗ (30 Вт, 10 мин)	Растворимость НЧ снижалась с ростом рН для Cu (0,5...50%) и C@Cu (0,5...40%). Растворимость Cu- C@-Cu больше, чем для Cu при рН=7. Увеличение концентрации ГК при рН=5,5 подавило агрегацию, но усиливало растворение Cu НЧ	[7]

Из данных анализа видно, что при увеличении pH среды растворимость НЧ в водном растворе может уменьшаться. Например, растворимость НЧ ZnS в слабощелочном растворе EDTA выше, чем в кислом [6]. Это связано с тем, что кислотность среды влияет на диссоциацию, протонирование и гидроксिलирование ионных групп, высвобождаемых при растворении НЧ, а, следовательно, на свободную энергию границы раздела фаз, на которой протекает растворение.

Также размер частиц, влияя на общую свободную поверхностную энергию НЧ, изменяет движущую силу растворения НЧ. В ряде работ показано, что НЧ малого размера имеют тенденцию больше растворяться чем НЧ большего размера. Например, для ZnS НЧ в растворе EDTA частицы с радиусом >3 нм не будут растворяться, а частицы с радиусом < 1 нм будут растворяться [6].

Для всех изученных порошков и сред процесс извлечения меди сильно зависит от времени и свойств наночастиц [5]. Через 48 ч в раствор выделялось значительно меньше ионов меди по сравнению с 24 ч. Это может быть связано с образованием продуктов коррозии или отложением Ca и P на поверхности, поскольку эти продукты станут препятствием для растворения меди. Более того, наиболее важными факторами, влияющими на высвобождение металлов из частиц, являются размер и морфология частиц, которые определяют растворимость частиц.

Экспериментально установлено, что состав поверхности НЧ имеет большое влияние на растворимость. Результаты показывают, что легирование железом оказывает большое влияние на растворение FeO. Из-за увеличения реакционной способности в нейтральной среде и увеличения площади поверхности после легирования Fe, выщелачивание меди из легированных НЧ ускоряется. Уменьшение общей плотности частиц приводит к более медленному осаждению легированных железом НЧ CuO, чем это возможно. Следовательно, чем больше примесей в водной среде, тем ниже растворимость НЧ [7].

Заключение

Таким образом, на основе литературного обзора было показано, что растворимость увеличивается с уменьшением размера наночастиц, уменьшением значения pH раствора, с увеличением удельной поверхности и уменьшением времени. Полученные результаты являются хорошими предпосылками для планирования экспериментальных работ по изучению растворимости наночастиц, а также для прогнозирования растворимости и токсичности наночастиц при их попадании в водные среды окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z., Shanks B. H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation // *Applied Catalysis A-general*. – 2011. – Vol.405. – P. 101-107.
2. Laurent S., Forge D., Port M. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization physicochemical characterizations, and biological applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol.108. – P.20643.
3. Zhongrong G., Yu L, Renjie Y. Research status and application prospects of magnetic core-shell nanocomposites // *School of Mechatronic Engineering*. – 2014. – Vol.33. – C. 730-070
4. Adeyemi S.A., Suman P., Lutz M., Arturo A.K. Influence of nanoparticle doping on the colloidal stability and toxicity of copper oxide nanoparticles in synthetic and natural waters // *Water Research*. – 2018. – Vol.132. – P. 5106-5131.
5. Abzhanova D., Godymchuk A., Gusev A., Kuznetsov D. Exposure of nano- and ultrafine Ni particles to synthetic biological solutions: predicting fate-related dissolution and accumulation // *European Journal of Nanomedicine*. – 2016. – Vol.8. –P.203-212.
6. Zhang H., Chen B., Banfield J.F. Particle size and pH effects on nanoparticle dissolution // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – Vol.114(35). – P.14876-14884.
7. Wen T., Zhangfeng Z., Shengpeng W., Zhanwei S., Xian Y., Xiaodong H., Yitao W. Berberine regulated lipid metabolism in the presence of C75, compound C, and TOFA in breast cancer cell line MCF-7 // *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. – 2015. – Vol.2015. – P. 396035.