

УДК 542.06:544.653

Поступила в редакцию: 01.03.2018

Принята в печать: 18.03.2018

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО (ДЗЕТА) ПОТЕНЦИАЛА НАНОЧАСТИЦ

А.Д. Левин^{1,*}, М.К. Аленичев¹, В.М. Масалов², Н.С. Сухинина², Г.А. Емельченко²

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений (ВНИИОФИ),
119361, Москва, ул. Озерная, 46

² Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН),
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

* E-mail: levin-ad@vniiofi.ru

В работе приведены результаты экспериментальных исследований по разработке стандартных образцов (СО) электрокинетического (дзета) потенциала наночастиц на основе диоксида кремния. Стандартные образцы предназначены для метрологического обеспечения измерений дзета-потенциала методом электрофоретического рассеяния света. Аттестуемыми характеристиками стандартных образцов являются величина дзета-потенциала и расширенная неопределенность аттестованного значения. Справочной характеристикой стандартных образцов является распределение величины электрокинетического (дзета) потенциала. Описана технология синтеза, обеспечивающая возможность получения наночастиц диоксида кремния со значениями дзета-потенциала, стабильными в течение длительного времени. Рассмотрена возможность создания стандартных образцов на основе таких частиц, совмещающих в себе воспроизведение геометрических и электрокинетических параметров наночастиц.

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные растворы на основе наночастиц представляют интерес во многих областях науки и техники, таких как медицина, фармацевтика, химическая промышленность, обогащение полезных ископаемых, водочистка, очистка почв от загрязнений и многое другое.

Одним из важных показателей, характеризующим коллоидные растворы, является их устойчивость к процессам агрегации, которая впоследствии может приводить к седиментации (осаждению) наночастиц. Устойчивость коллоидных систем к этим процессам можно оценивать, используя значение электрокинетического (дзета) потенциала, который определяет электростатическое взаимодействие между частицами дисперсной системы. Дзета-потенциал представляет собой электрический потенциал на поверхности скольжения, который возникает за счет разности потенциалов между диспергированной частицей и дисперсной средой при перемещении в ней частицы. Условной границей устойчивости коллоидной системы принято абсолютное значение величины дзета-потенциала более 30 мВ. Измерение этой величины важно при изучении и контроле механизмов диспергирования и может применяться для улучшения свойств коллоидных систем на основе наночастиц на этапе их разработки и производства.

В настоящее время для измерения дзета-потенциала используются оптический и электроакустический методы измерения. Наибольшее распространение получил оптический метод измерения, который основан на методе электрофоретического рассеивания света. При этом измеряется дрейфовая скорость движения частиц в коллоидном растворе с помощью анализа доплеровского сдвига частоты рассеянного излучения, обусловленного движением (дрейфом) под воздействием электрического поля, приложенного к образцу. Достоинством данного метода являются использование малого количества исследуемого образца (порядка 1 мл) и минимальное внешнее воздействие на коллоидную систему, недостатком — невозможность проводить анализ непрозрачных сред. Данный метод подробно изложен в международных [1] и российском [2] стандартах.

Альтернативой оптическому методу измерения дзета-потенциала является электроакустический метод, который, с одной стороны, позволяет работать с непрозрачными образцами, а с другой — требует использования достаточно большого объема исследуемого образца (от 15 до 100 мл). В настоящее время более распространенным является метод электрофоретического рассеивания. В большинстве случаев он реализуется в тех же приборах, которые измеряют размеры частиц методом динамического рассеяния света.

Для контроля качества измерений, испытаний и поверки средств измерений, прежде всего реализующих метод электрофоретического рассеивания света, необходимы стандартные образцы (СО), воспроизводящие значения дзета-потенциала коллоидных частиц.

В настоящее время в Российской Федерации отсутствуют СО дзета-потенциала, а выпускаемым за рубежом СО и образцам сравнения присущи определенные ограничения, которые перечислены ниже.

СО положительной электрофоретической подвижности SRM NIST 1980 (США) [3, 4] на основе гетита (α -FeOOH) воспроизводит только значения электрофоретической подвижности, но часть необходимых данных для вычисления величины дзета-потенциала (диэлектрическая проницаемость и вязкость жидкости) пользователю приходится находить самостоятельно.

Погрешность аттестованного значения величины дзета-потенциала для СО сферических наночастиц диоксида кремния в водном растворе ERM-FD100 (Европейский институт стандартных образцов) [5] составляет порядка 50 % от величины аттестованного значения, а именно: 43.0 ± 21.8 мВ.

Образец сравнения DTS 1235 на основе водного раствора частиц полистирольного латекса, предлагаемый фирмой Malvern ($ZP = -42.0 \pm 4.2$ мВ) [6], не является аттестованным стандартным образцом.

Кроме того, все упомянутые выше образцы воспроизводят только средние значения дзета-потенциала, данные о распределении этой величины не приводятся даже в качестве справочных. Между тем такие данные необходимы для контроля правильности восстановления прибором этих распределений.

В данной работе представлены результаты разработки отечественных СО, воспроизводящих средние значения дзета-потенциала и распределение этих значений.

ТРЕБОВАНИЯ К СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ

Исходя из назначения СО дзета-потенциала и условий их применения, можно сформулировать следующие требования, предъявляемые к ним:

- аттестуемыми характеристиками СО должны являться величина дзета-потенциала и его расширенная неопределенность, справочной характеристикой — распределение величины дзета-потенциала;
- абсолютная величина среднего аттестованного значения должна быть не менее 30 мВ, что является необходимым условием для устойчивости стандартного образца к агрегации частиц;
- распределение величины дзета-потенциала СО должно иметь мономодальный характер, то есть допустимо наличие только одного пика в распределении дзета-потенциала;
- СО должны сохранять стабильность аттестованного значения в течение не менее шести месяцев;
- значение расширенной неопределенности аттестованного значения СО должно составлять не более 15 %;
- материал разрабатываемых СО должен быть отечественного производства, нетоксичным, не взаимодействующим с материалом измерительной ячейки, устойчивым во времени и к температурным воздействиям;
- наночастицы, используемые для приготовления СО, должны иметь форму, близкую к сферической, что важно для правильного расчета дзета-потенциала по электрофоретической подвижности;
- значение электропроводности коллоидного раствора с наночастицами не должно превышать 5 мС/см, поскольку при более высоких значениях можно надежно измерить только среднее значение дзета-потенциала, но нет возможности восстановить его распределение.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

В качестве материала для разрабатываемых СО был выбран коллоидный раствор диоксида кремния (SiO_2). Его использование привлекательно тем, что на данный момент хорошо отработан синтез диоксида кремния сферической формы, а также доступностью исходных материалов для синтеза.

Для получения коллоидного раствора монодисперсных наночастиц SiO_2 была разработана методика их синтеза с использованием гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с использованием экологически чистого катализатора (L-аргинин). Еще одним преимуществом L-аргинина является то, что он выполняет функцию стабилизатора, повышающего устойчивость коллоидных систем из наночастиц SiO_2 , и использование иных стабилизирующих добавок в этом случае не требуется.

В синтезах наночастиц диоксида кремния использовали доступные химреактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС) 98 %, который дополнительно подвергался предварительной очистке путем ректификации, циклогексан 99,9 %, L-аргинин 99 % (Panreac) и деионизованная вода (~18 МОм/см).

Синтез проводили в общем объеме реакционной смеси 1000 мл. Вначале готовили 7-мМ раствор L-аргинина в деионизованной воде. Раствор нагревали до заданной температуры в диапазоне 45–90 °С. После полного растворения L-аргинина к смеси добавляли 0,38 М ТЭОС. Синтез проводили при постоянной температуре и при непрерывном перемешивании реакционной смеси при помощи магнитной мешалки Heidolph MR Hei-MixD, со-

вмещенной с водяным термостатом. Скорость вращения элемента мешалки задавали в диапазоне 600–800 об./мин для обеспечения эмульсионного режима перемешивания раствора [7]. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью до 0,1 °С. Длительность синтеза составляла от 3 до 12 часов в зависимости от температуры и других параметров проведения процесса.

В ходе синтеза производили отборы проб суспензии для определения массовой концентрации и исследования морфологии SiO_2 -частиц при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 50 VP.

На рис. 1 показаны фотографии наночастиц, полученных для воспроизведения величины дзета-потенциала.

Всего было синтезировано и исследовано более 80 образцов водной суспензии наночастиц диоксида кремния. Диапазоны значений параметров, характеризующих исследуемые образцы, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Характеристика образца	Диапазон величин
Размер частиц диоксида кремния, нм	От 4 до 200
Концентрация частиц диоксида кремния, % масс.	От 0,6 до 15,0
pH раствора, ед.	От 6,8 до 11,1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения величины дзета-потенциала синтезированных образцов проводили с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern в соответствии с аттестованной методикой

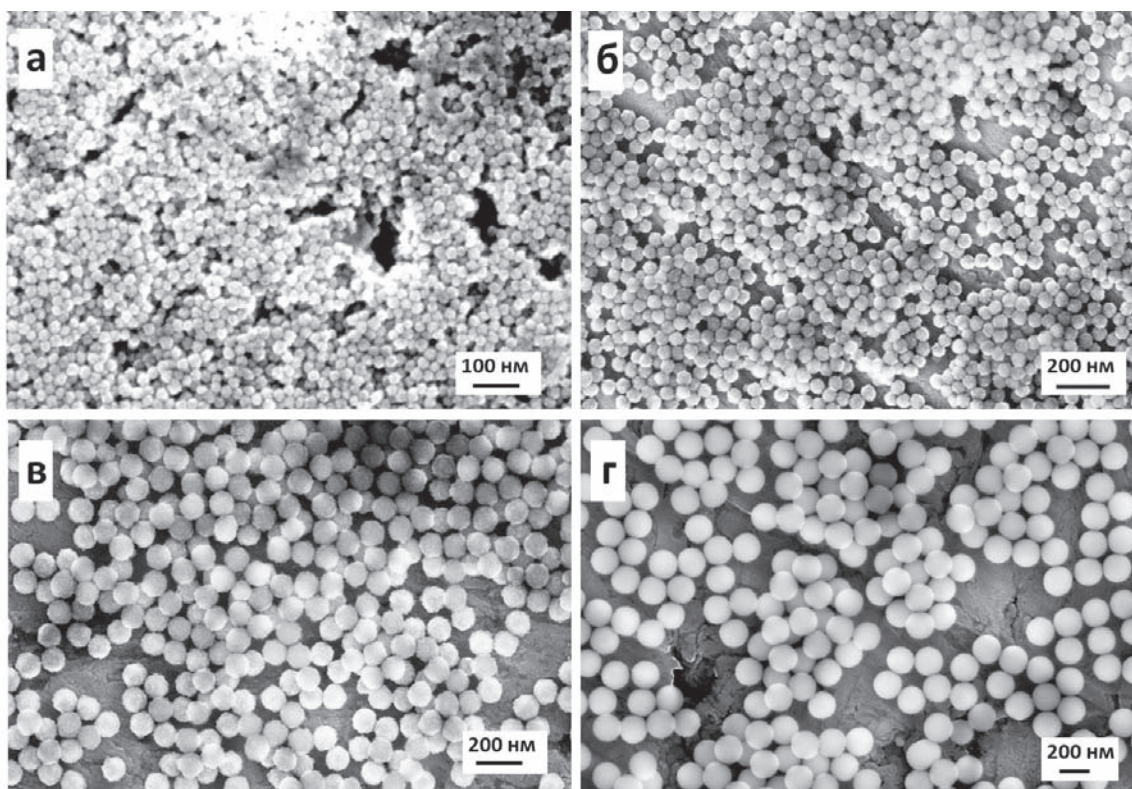


Рис. 1. СЭМ-изображения наночастиц диоксида кремния различного диаметра: а — $D \sim 22$ нм; б — $D \sim 55$ нм; в — $D \sim 102$ нм; г — $D \sim 200$ нм

Таблица 2. Сведения об исследуемых образцах

Индекс СО	pH коллоидной системы, ед.	Концентрация SiO ₂ , % масс.	Электропроводность, мСм/см	Электрофоретическая подвижность, $\frac{МКМ \cdot см}{В \cdot с}$
СО-30	8.75	1.70	0.0847	-2.370
СО-50	9.10	7.42	0.169	-3.988

ФР.1.34.2011.11076 [8]. Измерения проводились без разбавления исходных образцов, при температуре измерительной ячейки 25 °С в капиллярных кюветах, при угле сбора рассеянного излучения 12.8°. Пересчеты значений электрофоретической подвижности к значениям величины дзета-потенциала осуществлялись с использованием модели Смолуховского [1, 2].

Оценку метрологических характеристик разрабатываемых СО проводили в соответствии с рекомендациями по метрологии Р 50.2.058–2007 [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения измерений из всех представленных выбирались образцы, имеющие мономодальный характер распределения дзета-потенциала, для которых абсолютная величина дзета-потенциала составляет не менее 30 мВ. За результат измерения величины дзета-потенциала СО принималось его среднее значение, полученное из трех параллельных измерений. Получаемые значения величины дзета-потенциала для исследуемых образцов составили от -28.3 до -50.9 мВ.

Для образцов, у которых абсолютное значение дзета-потенциала составляло более 30 мВ и распределение дзета-потенциала имело мономодальный характер, исследовалась долгосрочная стабильность величины дзета-потенциала при условиях хранения образцов при температуре от +4 до +8 °С в защищенном от света месте.

В ходе работ по исследованию временной стабильности величины дзета-потенциала отбраковывались образцы, для которых наблюдалось хотя бы одно из следующих изменений свойств: уменьшение абсолютного значения дзета-потенциала, уширение или изменение формы распределения величины дзета-потенциала.

По результатам проведенных исследований были выбраны два образца (индекс СО-30 и СО-50) наиболее удовлетворяющих вышеуказанным требованиям к разрабатываемым СО дзета-потенциала. Сведения об этих образцах, а также измеренные значения электропроводности и электрофоретической подвижности представлены в *табл. 2*.

Для указанных образцов были определены метрологические характеристики их аттестованных значений, представленные в *табл. 3*.

Таблица 3. Метрологические характеристики разработанных СО дзета-потенциала

Аттестованное значение	Индекс СО	
	СО-30	СО-50
Величина дзета-потенциала, мВ	-30.3	-50.9
Расширенная неопределенность величины дзета-потенциала, %	10.1	10.3

Результаты исследований долговременной стабильности указанных в *табл. 3* образцов показаны на *рис. 2*.

Значение расширенной неопределенности аттестованного значения величины дзета-потенциала для указанных в *табл. 3* образцов рассчитано в соответствии с рекомендациями [9] для срока годности шесть месяцев.

Полученные распределения величины дзета-потенциала в начальный момент времени наблюдения и на момент окончания наблюдения для образцов СО-30 и СО-50 представлены на *рис. 3*.

Анализ полученных данных показал, что образцы СО-30 и СО-50 удовлетворяют исходным требованиям и могут быть использованы в качестве СО дзета-потенциала со сроком годности шесть месяцев, при этом значения расширенной неопределенности аттестованных величин составляют не более 11 %.

В дополнение к проведенным исследованиям была проанализирована воспроизводимость величины дзета-потенциала в случае повторного выпуска СО. Результаты оценки метрологических характеристик, приведенные в *табл. 4*, показывают, что при повторных синтезах СО дзета-потенциала значения расширенной неопределенности величины дзета-потенциала также не превышают 11 % при расчетном сроке их хранения шесть месяцев. Эти данные подтверждают хорошую воспроизводимость метрологических характеристик СО и свидетельствуют о перспективности применения разработанной методики для их получения.

Таблица 4. Расчетные метрологические характеристики образцов дзета-потенциала при повторном выпуске продукции

Номер образца	Величина дзета-потенциала, мВ	Расширенная неопределенность величины дзета-потенциала при коэффициенте охвата $k = 2$, %
1	-42.0	10.6
2	-41.5	10.0
3	-38.0	9.8
4	-35.0	10.0
5	-33.0	10.0
6	-39.2	10.1
7	-44.2	9.9

Примечание: расчетный срок хранения составляет шесть месяцев для всех образцов.

Наряду с измерениями величины дзета-потенциала были проведены измерения среднего размера частиц с целью изучения стабильности коллоидных растворов к агрегации наночастиц, а также исследовалась возможность разработки СО, которые совмещали бы в себе воспроизведение геометрических и электрокинетиче-

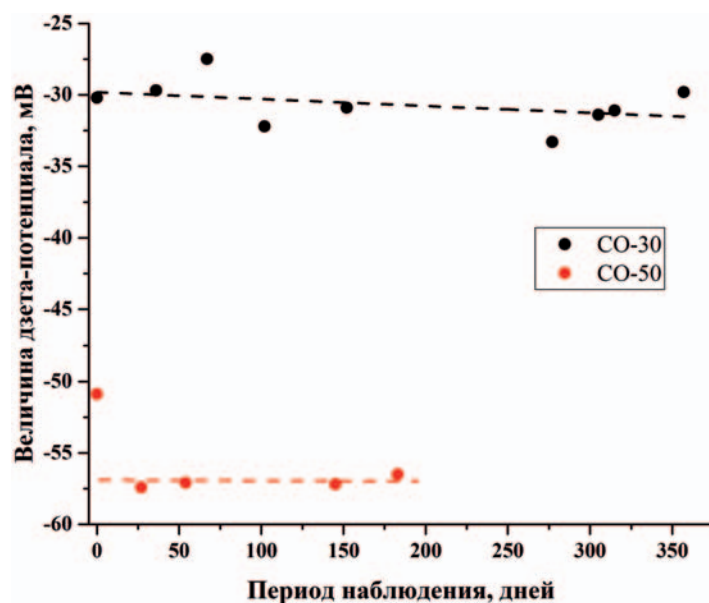


Рис. 2. Результаты исследований долговременной стабильности для образцов CO-30 и CO-50

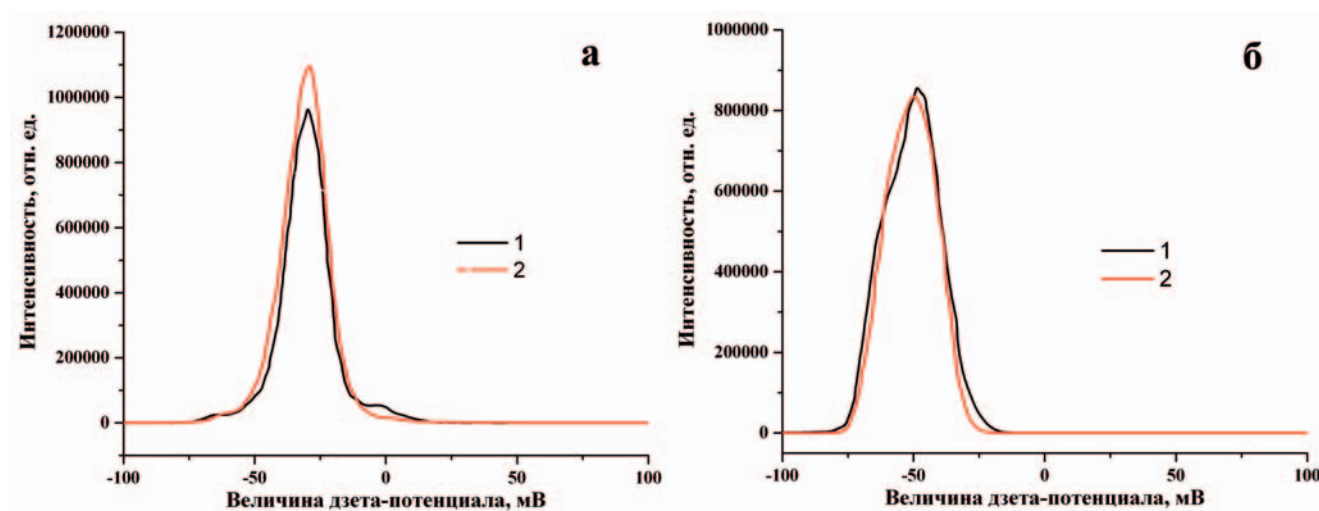


Рис. 3. Распределение величины дзета-потенциала, измеренное в начальный момент времени (кривая 1) и по окончании наблюдения за образцом (кривая 2): а — для CO-30; б — для CO-50

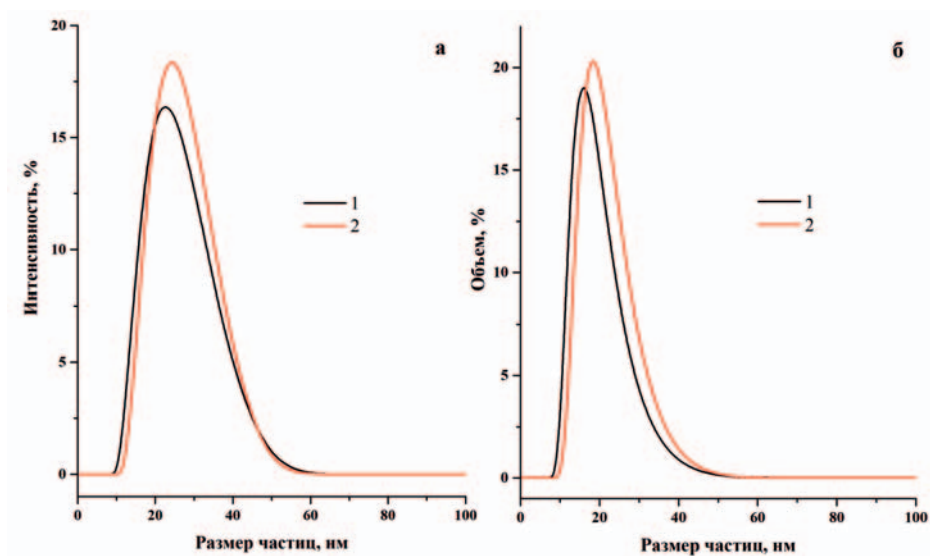


Рис. 4. Распределение частиц для образца CO-30, измеренное в начальный момент времени (кривая 1) и по окончании наблюдения за образцом (кривая 2) в координатах: а — гидродинамический диаметр частиц — интенсивность; б — гидродинамический диаметр частиц — объемная доля частиц данного диаметра

ских параметров наночастиц. В *табл. 5* представлены результаты измерений размеров наночастиц диоксида кремния для образцов СО-30 и СО-50 на начальный и конечный моменты времени наблюдения. Измерения размера частиц для образцов СО-30 и СО-50 проводились на упомянутом выше анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern с использованием аттестованной методики измерения [10].

Таблица 5. Результаты измерения размеров частиц

Индекс СО	Размер частиц, нм	
	начало наблюдений	окончание наблюдений
СО-30	21.7	22.7
СО-50	10.1	9.8

Распределения размеров частиц для указанных в *табл. 5* образцов представлены на *рис. 4* и *5*. На *рис. 6*

представлены результаты исследований долговременной стабильности для указанных в *табл. 5* образцов.

Как видно из полученных результатов измерений размеров частиц, образцы СО-30 и СО-50 сохраняют свою стабильность в течение длительного времени (не менее шести месяцев) и могут быть также использованы для разработки СО, которые совмещали бы в себе геометрические и электрокинетические параметры наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность создания комплекта СО электрокинетического (дзета) потенциала отечественного производства, в том числе при повторном выпуске продукции. В качестве аттестованного значения СО воспроизводят средние значения дзета-потенциала, а в качестве справочной характеристики — его распределение. Установлено, что расширенная неопределенность аттестованного значения электрокинетического (дзета) потенциала не превышает 11 % при коэффици-

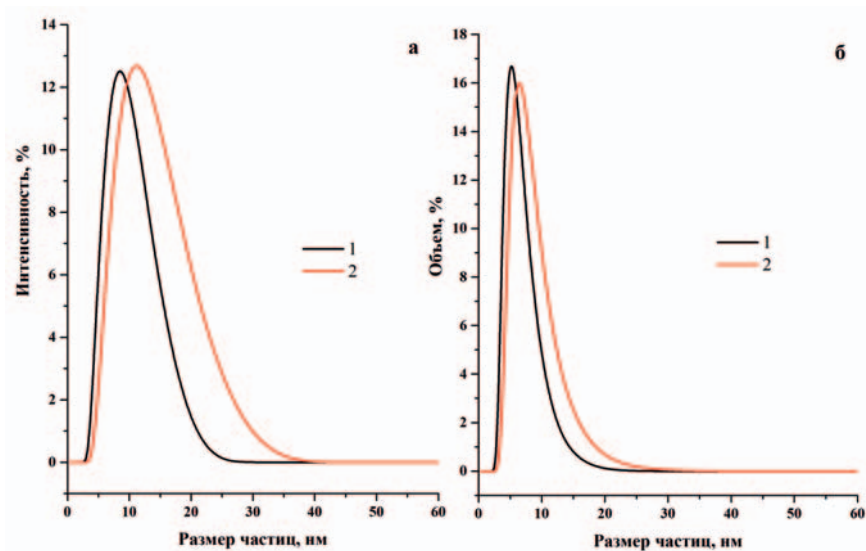


Рис. 5. Распределение частиц для образца СО-50, измеренное в начальный момент времени (кривая 1) и по окончании наблюдения за образцом (кривая 2) в координатах: а — гидродинамический диаметр частиц — интенсивность; б — гидродинамический диаметр частиц — объемная доля частиц данного диаметра

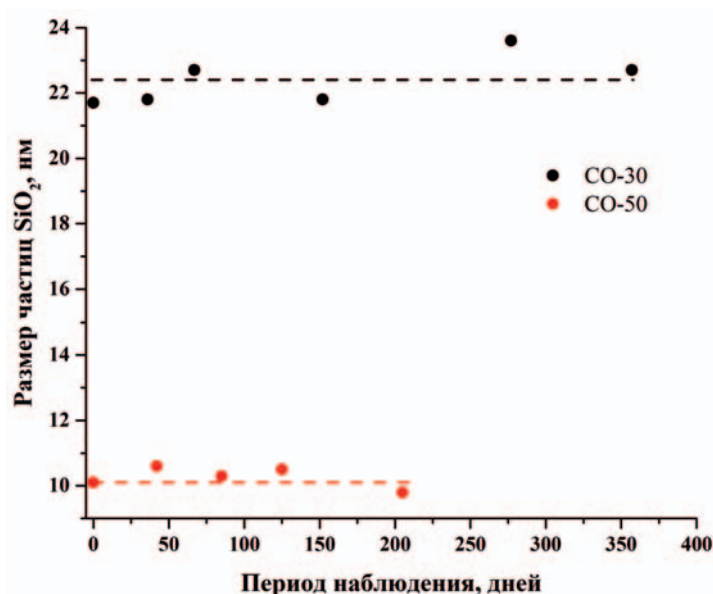


Рис. 6. Результаты исследований долговременной стабильности размеров наночастиц SiO_2 для образцов СО-30 и СО-50

енте охвата $k = 2$, а расчетный срок годности составляет не менее шести месяцев.

Использованный метод синтеза материала для СО позволяет повторно синтезировать образцы с требуемыми метрологическими характеристиками. На основе исследованных образцов возможно создание СО, содержащих в себе воспроизведение геометрических и электрокинетических параметров наночастиц.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники (скр.vniiofi.ru), созданного на базе ФГУП «ВНИИОФИ» и поддержанного Минобрнауки России, в рамках выполнения соглашения № 14.595.21.0003 от 28.08.2017 (уникальный идентификатор RFMEFI59517X0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO 13099-2:2012 Colloidal systems — Methods for zeta potential determination — Part 2: Optical methods.
2. ГОСТ Р 8.887–2015 «Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения».
3. Positive Electrophoretic Mobility (+ μ E) Standard. Standard Reference Material® 1980, Certificate of analysis, NIST, 2012.
4. Varenne F, Botton J, Merlet C., Vachon J.-J., Geiger S., Infante I.C., Chehimi M.M., Vauthier C. Standardization and validation of a protocol of zeta potential measurements by electrophoretic light scattering for nanomaterial characterization // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2015. V. 486. P. 218–231.
5. Braun A., Franks K., Kestens V., Roebben G., Lamberty A., Linsinger T. Certification of Equivalent Spherical Diameters of Silica Nanoparticles in Water — Certified Reference Material ERM®-FD100 // Luxembourg: Publications Office of the European Union. 2011. 68 pp. ISBN 978-92-79-18676-9.
6. Zeta potential transfer standard (DTS1235) from Malvern Instruments. Электронный ресурс <https://www.malvernstore.com/en-gb/categories/standards/zeta-potential/DTS1235>.
7. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Синтез монуодисперсных наночастиц диоксида кремния в условиях гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана с использованием L-аргинина в качестве катализатора // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 2. С. 169–176.
8. ФР.1.34.2011.11076 «Методика измерений электрокинетического потенциала наночастиц в водных, солевых растворах и биологических жидкостях методом электрофоретического рассеяния света» (свидетельство об аттестации № 53/11-01.00276-2008).
9. Рекомендации по метрологии Р 50.2.058–2007 «Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов».
10. «Методика измерений размеров и фракционного состава наночастиц в водных растворах и биологических жидкостях методом динамического рассеяния света» (№ 10/21.10.14 свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 10/21.10.14-01.00276-2014).