

А.В. Ильященко, магистрант  
(ТПУ, Томск, Россия)

А.Ю. Годымчук, ведущий эксперт, к.т.н.  
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

## РАСТВОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В ПРОСТЕЙШЕЙ ЛЕГОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Введение. Железосодержащие наночастицы имеют большие перспективы магнитных сенсоров и топливных элементов [1], в биомедицинских целях для диагностики и терапии раковых заболеваний [2]. Спрос на наночастицы оксида железа привел к резкому увеличению объемов их применения и производства, а, следовательно, созданию источников выделения наноразмерных частиц в окружающую среду. Несмотря на то, что получение наночастиц в промышленности происходит в герметичных камерах и боксах, на этапе диагностики и упаковки большая концентрация наночастиц выделяется в воздух рабочей зоны [3], что создает вероятность попадания наноаэрозоля в организм персонала.

Несмотря на то высоких биологический медико-потенциал наночастиц оксида железа, их попадание в организм может приводить к их растворению [4] с последующим накоплением соединений железа, относящегося к высокотоксичным тяжелым металлам. Поэтому изучение растворения железосодержащих наночастиц в биологических жидкостях является актуальной задачей физико-химиков. Однако, не смотря на важность данного направления, в литературе практически отсутствуют работы по изучению размерного эффекта на растворимость наночастиц оксида железа в биологических средах. Целью данной работы являлось получение первоначальных данных о влиянии размера наночастиц оксида железа на степень и скорость растворения наночастиц в модельных биологических средах.

Экспериментальная часть. В работе исследовали нанопорошки оксида железа (гематит,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) со средним размером согласно данным электронной микроскопии 20, 40 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-40}$ , NANOGRAFI Co. Ltd., Турция) и 100 нм ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-100}$ , Передовые порошковые технологии, Томск, Россия). Удельную поверхность нанопорошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью SorbiPrep (МЕТА, Россия) по БЭТ-теории. Полученную площадь использовали для вычисления среднеповерхностного размера частиц  $d$ , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая.

В качестве модельных биологических сред использовали простейшую легочную жидкость, представляющую собой 20%-ный водный раствор лимонной кислоты с  $\text{pH}=3$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Китай [5]). Растворы готовили на основе дистиллированной воды ( $\text{pH}=6,5\pm 0,2$ , проводимость  $0,2$  мкС/см, дистиллятор (Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при  $22\pm 2^\circ\text{C}$ . Навеску веществ брали с помощью аналитических весов (ALC-110d4, Acculab, точность  $\pm 0,0001$  г).

Наночастицы выдерживали в легочной жидкости с концентрацией железа  $572$  мг/мл. Суспензии выдерживали в закрытых стаканах объемом  $500$  мл при  $22\pm 2^\circ\text{C}$  без периодического встряхивания в течение  $72$  ч. Из суспензии через определенное время отбирали аликвоту объемом  $15$  мл, отделяли наночастицы с помощью центрифугирования к конической закрытой пробирке объемом  $15$  мл при  $4400$  об/мин в течение  $15$  мин на центрифуге (Centrifuge 5702, Eppendorf). Затем центрифугат сливали в отдельную пробирку, подкисляли путем добавления  $0,5$  мл  $1$  М  $\text{HNO}_3$  и хранили для определения концентрации ионов железа не более  $72$  ч при  $22\pm 2^\circ\text{C}$ .

Концентрацию ионов железа в центрифугате определяли по светопропусканию ( $T$ , %) раствора сульфосалицилата железа при длине волны светофильтра  $430$  нм на цифровом спектрофотометре PD-303 Apel. Калибровочный график строили в интервале концентраций  $2\text{--}10$  мг/л:  $T=96,02-3,2C$ , где  $C$  – концентрация ионов железа в растворе, мг/л.

Степень растворения оценивали как количество растворенного железа с навески порошка ( $\alpha$ , %). Скорость растворения определяли как количество железа, растворенного с единицы поверхности образца за отрезок времени, прошедший с последнего измерения ( $R$ , мг/[м<sup>2</sup>·ч]).

Результаты и их обсуждение. Согласно данным метода БЭТ удельная поверхность частиц составляет  $97.38 \pm 0.68$ ,  $35.26 \pm 0.07$  и  $2.50 \pm 0.05$  м<sup>2</sup>/г, соответственно, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}40$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}100$ .

Результаты эксперимента по изучению растворимости наночастиц показали, что все наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворяются в выбранной жидкости. Очевидно, что за первые  $30$  минут выдерживания наночастиц все частицы растворяются и концентрация ионов железа в растворе увеличивается (рис.1). Далее для всех частиц, кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}40$ , степень растворения  $\alpha$  увеличивается во времени: например, для наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20$  величина  $\alpha$  увеличивается в  $1,65$  раз, а для  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}100$  величина  $\alpha$  увеличивается в  $4,6$  раз (рис.1). По всей вероятности, на частицах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}40$  протекают другие химические процессы, связанные со связыванием растворенного железа на поверхности, что требует дополнительных исследований. В среднем

за трое суток степень растворения наночастиц с размером 20...100 нм достигает 1.36...2.33% (рис.1).

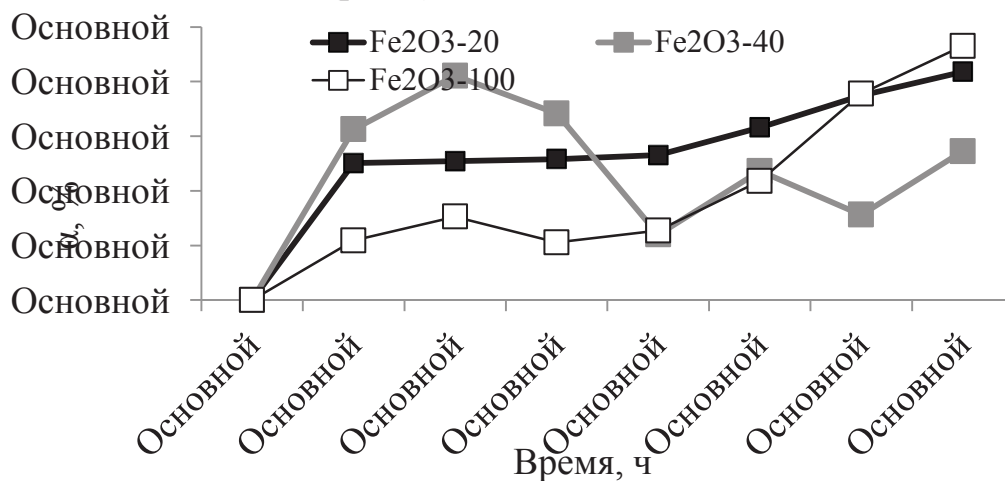


Рис.1. Изменение степени растворения ( $\alpha$ , %) во времени.

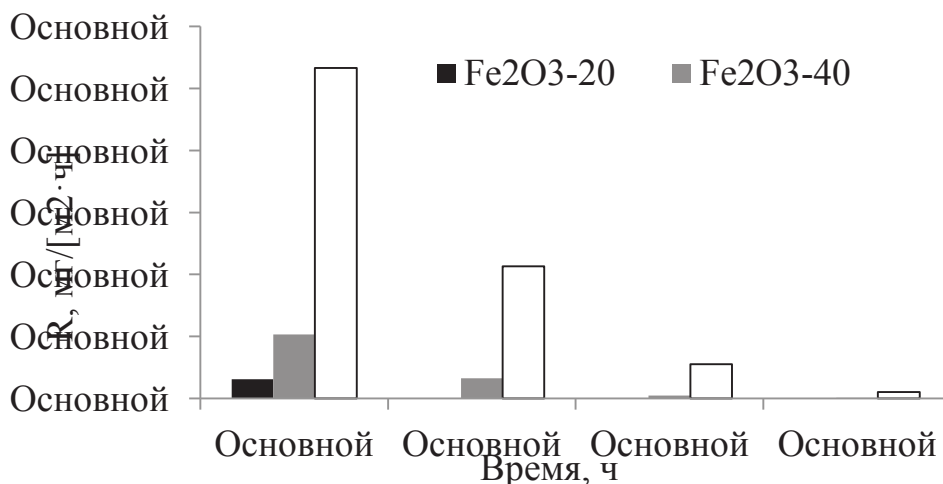


Рис.2. Изменение скорости растворения ( $R$ , мг/[м<sup>2</sup>·ч]) во времени.

При выдерживании наночастиц в течение 1 часа наночастицы с размером 20...40 нм имеют большую степень растворения по сравнению с частицами с диаметром 100 нм. Например, в течение 15 минут величина  $\alpha$  составляет 0,55 и 1,25%, соответственно, для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 (рис.1). При более длительном выдерживании установить зависимости на данном этапе исследования не представляется возможным.

Установлено, что со времени удельная скорость растворения железа уменьшается экспоненциально: максимальное значение наблюдается при высоком градиенте концентраций ионов железа у поверхности, а при выдерживании частиц в течение суток скорость на любом образце становится минимальной. Например, при

выдерживании образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 величина  $R$  уменьшается от 2,67 до 0,05 мг/[м<sup>2</sup>·ч] (рис.2).

При сравнении скорости растворения становится очевидным, что чем меньше размер частиц, тем меньше железа растворяется с единицы поверхности. Например, после 15-минутного выдерживания значение  $R$  составляет 0,15...0,52...2,67 мг/[м<sup>2</sup>·ч], соответственно, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 (рис.2). При длительном выдерживании скорость растворения крупных частиц остается высокой, а для мелких – скорость не меняется (рис.2). при уменьшении размера частиц от 100 до 40 нм, скорость растворения в сутки уменьшается в 375 и 53 раза, соответственно. Для частиц с размером менее 40 нм падение  $R$  не зависит от размера.

Закключение. На примере промышленных наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со средним размером 20, 40 и 100 нм показано влияние размера на степень и скорость растворения частиц в простейшей легочной жидкости. Установлено, что в течение 72 часов степень растворения наночастиц с размером 20...100 нм составляет, соответственно, 1.36...2.33%. Продемонстрировано, что при уменьшении размера частиц от 100 до 40 нм 15-мин степень растворения увеличивается в 2,8 раз, а скорость растворения при этом уменьшается в 5,1 раза.

Благодарим Мартемьянову Н.Л. (Нано-Центра ТПУ) за помощь в БЭТ-анализе порошков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калюжный, С. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // Москва: ФИЗМАТЛИТ. – 2010.
2. Peng, X.H., et al. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy // International Journal of Nanomedicine. 2008. – Vol.3. – No.3. – P. 311-321.
3. Kolesnikov, E., et al. Investigation of discharged aerosol nanoparticles during chemical precipitation and spray pyrolysis for developing safety measures in the nano research laboratory // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2017. – Vol.139. – P.116-123.
4. Xue, F., et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -doped lithium ion-sieves for lithium adsorption and magnetic separation // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol.228. – ID. 115750.
5. Abzhanova, D., et al. Exposure of nano- and ultrafine Ni particles to synthetic biological solutions: predicting fate-related dissolution and accumulation // European Journal of Nanomedicine. – 2016. – Vol.8. – No.4. – P.203-212.