

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Д.А. Эштурсунов

Чирчикский государственный педагогический университет,
Чирчик, Узбекистан

А. Инханова

Национальный Университет Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан**Аннотация**

В данной статье представлен обзор методов определения механических свойств наноструктур (расчетно-экспериментальных методов, методов на основе математического компьютерного моделирования и методов, основанных на совместном их применении). Показаны особенности и недостатки каждого метода, в частности индентирования.

Ключевые слова: индентирование, измерение размера наночастиц, СЭМ, ПЭМ, АСМ, ЯМР.

Наночастицы раскрывают новые свойства известных веществ. Несмотря на то, что сегодня в мире нет стандарта, который бы объяснил, что такое нанотехнология и наночастица, нанотехнологический прогресс уже привел человечество к использованию свойств объектов и материалов в наномасштабе. Свойство материалов данной величины резко отличаются от общеизвестных свойств самих этих веществ, имеющих обычные размеры.

Как только ученым удалось выяснить, что наноразмерное состояние многих веществ приобретают новые неизведанные свойства и становятся более активными, нанотехнология стала развиваться еще быстрее. В настоящее время промышленное производство различных наночастиц составляют уже сотни тысяч тонн.

Наночастицы в жизни человека. Наночастицы стали использовать практически везде: начиная с химической, заканчивая пищевой промышленностью. Например, «популярные» наночастицы оксида цинка и диоксида титана обладают очень даже интересными антибактериальными свойствами, благодаря которым, их активно используют в зубной пасте, косметике. Кроме того, наночастицы данных веществ, обладают и фото каталитическими свойствами, а также способностью поглощения света в ультрафиолетовом диапазоне. Поэтому применение оксида цинка и диоксида титана получило свое признание и в производстве солнцезащитных кремах.

Измерение размера наночастицы особо важно для понимания свойств материалов

Применение наночастицы в промышленности увеличивает их содержание в нашем окружении. Как видим, данные различных исследований противоречивы...

Преимущество использования наночастиц, с одной стороны, очевидно. Но, с другой стороны, неизученная проблема обнаружения наночастиц и возможность влияния их на организм человека остается открытой. Поэтому забывать об актуальности данной проблемы нельзя.

Мы уже отметили выше, что многие физические и химические свойства наночастиц сильно зависят от их размера. Измерение размеров – основной золотой ключик, благодаря которому можно контролировать процессы образования наночастиц и их активность.

Измерение размеров наночастиц может происходить различными методами: электронное просвечивание, сканирующая микроскопия, анализ траекторий наночастиц, седиментационный анализ, метод статического рассеивания света с использованием теории МИ, метод динамического светорассеивания и другие. Метод выбирается в зависимости от того, в каком веществе планируется измерение.

Общие подходы к анализу свойств носителей. Существуют различные методы обнаружения, измерения и характеристики наночастиц. Существует не метод, который может быть выбран, который является “лучшим” методом, а скорее метод, выбранный для того, чтобы сбалансировать ограничение типа выборки, требуемой информации, временных ограничений и стоимости анализа. Прямой метод может просто обнаружить присутствие наночастиц, другие могут дать количество, распределение по размерам или площадь поверхности наночастиц. Эти методы измерения отличаются от методов определения характеристик для оценки химического содержания образца наночастиц, реакций на поверхности наночастиц или взаимодействий с другими присутствующими химическими веществами. Существует также различие между методами, которые дают информацию о количестве наночастиц материала, и теми, которые могут рассматривать отдельные наночастицы в образце. Иногда методы измерения будут объединены для получения дополнительной информации

Различные методы подойдут для разных типов образцов. Например, некоторые методы требуют, чтобы образец был в виде аэрозоля, а другие будут использовать суспензию или жидкий образец. Может существовать протокол отбора образцов, которому следует следовать для сбора образца для анализа с помощью определенной методики. Существуют методы измерения образцов *in vivo*, *in situ*, *in vitro* и другие, требующие обработки образца перед анализом. Иногда образцы могут не выдерживать необходимой обработки и разлагаться или вступать в реакцию. Количество требуемой пробы также может варьироваться и ограничивать выбор метода.

Поскольку различные методы обеспечивают различную информацию и точность, предпринимались и будут предприниматься усилия по стандартизации методов измерения наночастиц для оценки профессионального воздействия, рисков для здоровья от продуктов и рисков для окружающей среды. Наиболее распространенные методы показаны в **таблице 1**. Небольшие вариации метода могут генерировать другое название и аббревиатуру для очень похожей техники. Примером этого является измерение аэрозолей, где дифференциальные анализаторы подвижности или электрические

анализаторы подвижности могут быть объединены с другими приборами или иметь незначительные настройки для создания различных методов измерения.

Методы измерения наночастиц

Таблица 1

Аппарат исследование	Область измерение	Подготовка образца	Чувствительность	Примечание
Просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscopy-TEM)	размер и характеристика частиц	< 1 μm должно быть приготовлено в виде тонкой пленки и быть стабильным под электронным пучком и высоким вакуумом	вплоть до 1 nm	дополнения к TEM могут предоставить дополнительную информацию, например. Сканирующую передачу Электронная микроскопия (STEM), Высокая-Разрешение TEM (HRTEM) или измерения in-situ в качестве экологического TEM
Сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy- SEM)	размер и характеристика частиц	образец должен быть проводящим или покрытым напылением, его легче подготовить, чем образец ТЭМ	вплоть до 1 nm	может использоваться на месте в качестве окружающей среды SEM
Атомно-силовая микроскопия (Atomic Force Microscopy-AFM)	размер и характеристика частиц	образцы должны прилипать к подложке, быть жесткими и диспергированными на подложке. Необходимо выбрать подходящий субстрат. Пробы воздуха или жидкости.	1 nm - 8 μm	форма сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Требует меньше времени и затрат, чем SEM и TEM.
Фотонная корреляционная спектроскопия (Photon Correlation Spectroscopy-PCS)	средняя частица размер и размер распределение	образец должен представлять собой очень разбавленную суспензию	1nm-10 μm	на основе динамического рассеяния света, расширением техники является Photon Кросс-корреляционная спектроскопия (PCCS) для высокой концентрации непрозрачного суспензии, дающие размер частиц и стабильность наночастиц
Монитор площади поверхности наночастиц (Nanoparticle Surface Area Monitor-NSAM)	поверхность депонированных легких человека площадь наночастиц	аэрозоль, концентрация от 0 до 10000 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, температура 10- 35 $^{\circ}\text{C}$	Вплоть до 10 nm	Похож на Electrical Aerosol Detector (EAD).
Счетчик частиц конденсации (Condensation Particle Counter-CPC)	количество концентрации частицы	аэрозоль, концентрация от 0 до 100,000 частиц/ cm^3 , может быть в потоке, более высокие темп. до 200 $^{\circ}\text{C}$ возможно	от 2,5 до >3000 nm	можно использовать для потока, ручной доступные модели
Анализатор дифференциальной подвижности (Differential Mobility Analyzer-DMA)	размер частицы распределение	аэрозоль	Вплоть до 3 nm	можно сочетать с другими техниками для создания Tandem DMA или DMPS
Сканирующей измеритель мобильности (Scanning Mobility Particle Sizer-SMPS)	размер частицы распределение	аэрозоль, может представлять собой концентрированный образец 1 000 000 - 2 400 000 частиц/ cm^3	3-1,000 nm	Используется электростатический классификатор и CPC, также можно добавить DMA
Анализ отслеживания наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis-NTA)	размер частиц и распределение размеров	500 μl суспензии, темп. 5-50 $^{\circ}\text{C}$, широкий диапазон можно использовать растворители	10-1,000 nm	использовать с DLS или PCS
Дифракция рентгеновского излучения (X-Ray Diffraction-XRD)	средний размер частиц для массивной пробы	требуются более крупные кристаллические образцы (> 1 mg)	Вплоть до 1 nm	может идентифицировать отдельные кристаллы
Аэрозольный времяпролетный масс-спектрометр (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometry - ATOFMS)	размер и состав частиц	аэрозоль	100-3,000 nm	эффективность этого метода меньше для более мелких частиц.
Анализатор массы аэрозольных частиц (Aerosol Particle Mass Analyzer-APM)	масса частицы	образец аэрозоля с плотностью частиц около 1 г/ cm^3	эквивалент до 30 -580 nm	дает только информацию о массе и не зависит от размера или формы частиц

Существует множество чувствительных методов для анализа наночастиц. В зависимости от того, какой параметр необходимо исследовать, используют различные методы: *спектроскопию рассеяния лазерного света* или *фотонную корреляционную спектроскопию (PCS)* для определения размера частиц и распределения по размерам; *сканирующую электронную микроскопию (СЭМ, SEM)*, *просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ, TEM)* и *атомно-силовую микроскопию (АСМ, AFM)* для определения морфологических свойств; *рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS)*, *Фурье-спектроскопию (FTIR)*, *спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР, NMR)* для анализа химических свойств поверхности; *дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК, DSC)* для изучения термических свойств.

Некоторые методы будут использовать другие измерения, чем те, которые требуются для применения к математической модели для расчета требуемого измерения. Например, *электростатический ударный элемент низкого давления (ЭУЭД, ELPI)* может быть использован для расчета массовой концентрации образца аэрозоля, если известны заряд и плотность частиц.

Все методы имеют соответствующие затраты, независимо от того, предоставляются ли они аналитической компанией или приобретается оборудование. Это также должно быть ограничением на выбор метода, поскольку при использовании некоторых методов текущие затраты на калибровку и техническое обслуживание, необходимые для поддержания точности, могут быть значительными.

Методы измерения непрерывно развиваются по мере того, как они расширяются и совершенствуются исследованиями. Например, *наномеханический резонатор (НР, NR)* предназначенный для измерения массы биологических молекул, исследуется для измерения мелких наночастиц и отдельные бактериальные клетки.

Несмотря на то, что все вышеперечисленные методы хорошо изучены и описаны в литературных источниках, на данный момент нет обзора, объединяющего все эти методы и показывающего их практическое применение для анализа полимерных наночастиц. Данный обзор освещает несколько вопросов:

- 1) какую информацию о наночастицах можно получить с помощью выбранного метода анализа;
- 2) пробоподготовка образцов;
- 3) проблемы и ограничения, возникающие при использовании того или иного метода.

Существуют различные измерения наночастиц, и неясно, какое измерение ближе всего относится к риску, создаваемому этой наночастицей. Следует также отметить, что точность методов будет различной. Точность методов не всегда определяется, но сравнение результатов на одной и той же выборке различными методами может дать представление о точности.

Проведен обзор методов определения механических свойств приповерхностных слоев, наноструктур (экспериментальных и методов на основе математического компьютерного моделирования). Представлены достоинства и недостатки каждого метода. Приборы будут различаться по своей точности, чувствительности и возможности применения в зависимости от их производителя. Подробные сведения об

отдельных приборах обычно можно найти на веб-сайтах производителя. Преимущественным методом определения механических свойств по сравнению с методом индентирования является метод силовой спектроскопии

Список литературы:

1. Gajendiran M. Gopi V., Elangovan V., Murali R. V., Balasubramanian, S. Isoniazid loaded core shell nanoparticles derived from PLGA–PEG–PLGA triblock copolymers: In vitro and in vivo drug release // *Colloids. Surf. B: Biointerfaces*. 2013. V. 104. P. 107-115.
2. Panyam J. Sahoo S. K., Prabha S., Bargar T., Labhasetwar V. Fluorescence and electron microscopy probes for cellular and tissue uptake of poly (D, L lactide-co-glycolide) nanoparticles // *Int. J. Pharm.* 2003. V. 262. № 1. P. 1-11.
3. Kuntsche J., Horst J. C., Bunjes H. Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) for studying the morphology of colloidal drug delivery systems // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 417. № 1. P. 120-137.
4. Benmeradi N., Payre B., Goodman S. L. Easier and safer biological staining: High contrast uranylless staining of TEM grids using mPrep/g capsules // *Microscopy and Microanalysis*. 2015. V. 21. P. 721-723.
5. Zhong S., Pochan D. J. Cryogenic transmission electron microscopy for direct observation of polymer and small-molecule materials and structures in solution // *Polymer Rev.* 2010. V. 50. № 3. P. 287-320.
6. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*/под ред. А. Mendez-Vilas. Badajoz: Formatex Research Center, 2012. 880 p.