

ПОШАГОВАЯ ИНСТРУКЦИЯ: Как узнать, чем мы дышим?

Наночастицы существуют в окружающей среде испокон веков в составе пыли, почвы, пепла и т. д. Несмотря на это, их свойства, подвижность, а также токсичность до сих пор мало изучены.

Основной причиной этого является трудность их выделения из сложных полидисперсных образцов окружающей среды, а используемые в настоящее время методы разделения частиц не позволяют выделять весовые количества фракций наночастиц для их последующего изучения и количественного анализа.

НИТУ «МИСиС» был предложен оригинальный метод проточного фракционирования частиц во вращающихся спиральных колонках, традиционно используемых в противоточной хроматографии, обладающий уникальными возможностями разделения полидисперсных образцов окружающей среды и выделения весовых количеств фракций нано-, субмикро- и микрочастиц.

Фракционирование и анализ частиц уличной пыли чрезвычайно важны для изучения связывания токсичных элементов с различными гранулометрическими фракциями пыли, оценки их подвижности в окружающей среде, а также потенциальной опасности для здоровья человека. Проект крайне важен для решения экологических задач.



Разработчик: Лаборатория НИТУ «МИСиС» разделения и концентрирования микроэлементов, микро- и наночастиц для развития комбинированных методов химической диагностики функциональных дисперсных материалов и объектов окружающей среды (РКХД ФМиООС).

Основные задачи Проекта:

1. Развитие принципиально новой аналитической технологии – метода фракционирования нано-, субмикро-, и микрочастиц технологических и природных образцов в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке оригинальной конструкции для их последующего элементного и вещественного анализа.

2. Создание комбинированных химико-атомно-эмиссионных, химико-атомно-абсорбционных и химико-масс-спектральных методов неорганического анализа с улучшенными метрологическими характеристиками.

3. Разработка методик элементного и вещественного анализа мелкодисперсных частиц технологических образцов (в том числе порошковых функциональных материалов) и объектов окружающей среды (почвы, пыли и пепла) с использованием предложенных методов разделения и концентрирования.



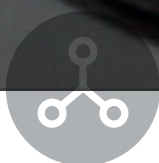
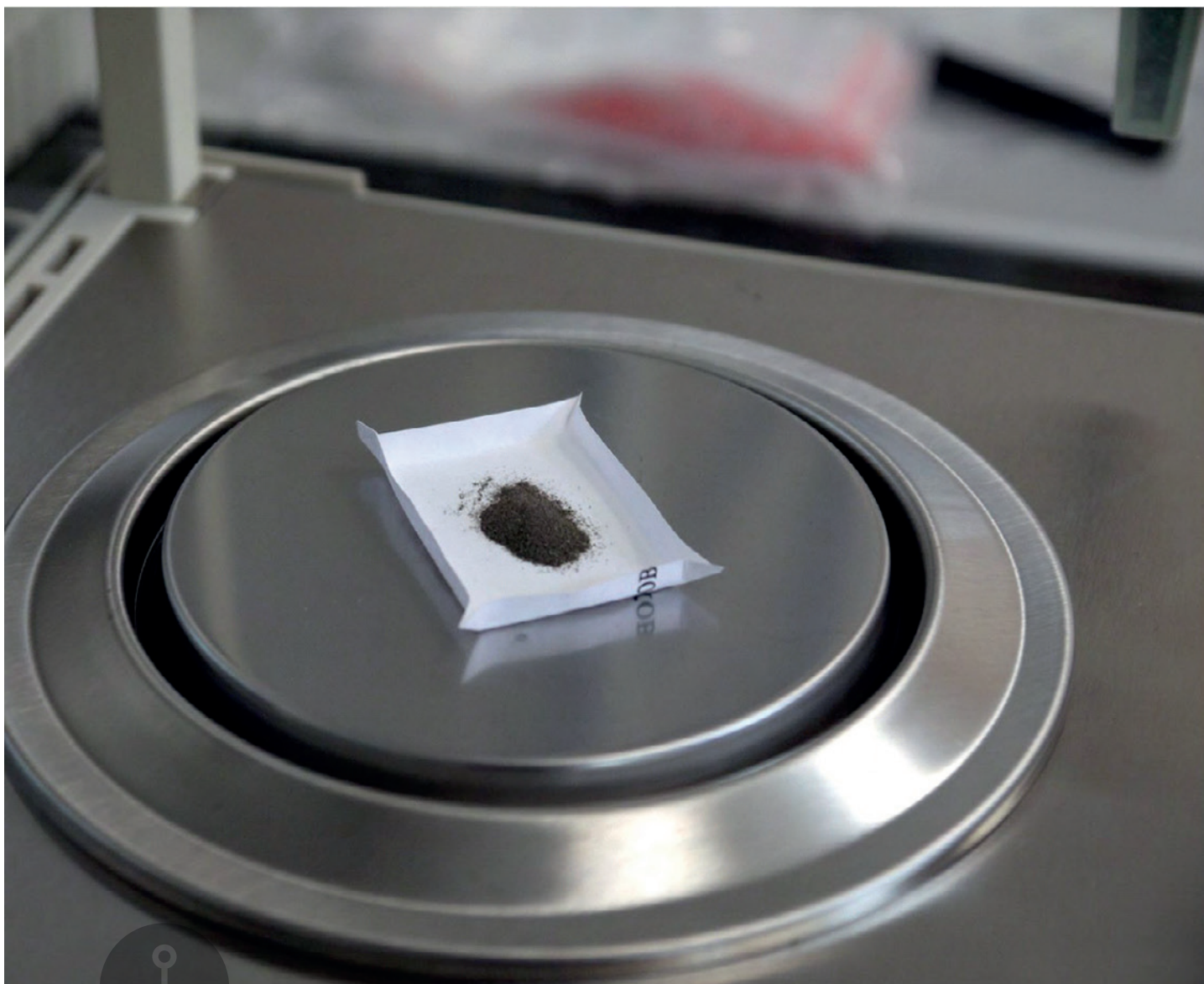
Федотов Петр Сергеевич

Известный ученый в области методов концентрирования, разделения и выделения неорганических и органических веществ. Доктор химических наук заведующий лабораторией разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС», ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

В руках научного коллектива НИТУ «МИСиС» имеются принципиально новые подходы и методы, позволяющие решить указанные выше задачи. К ним относятся – единый методологический подход к анализу веществ и материалов, охватывающий все стадии процесса, включая пробоподготовку, разделение, концентрирование, метрологическое обеспечение, обработку результатов, совместное использование взаимодополняющих методов; развитие нового высокоэффективного метода разделения микроэлементов, микро- и наночастиц, основанного на применении вращающихся спиральных колонок; разработка новых органических сорбентов, специфичных для различных материалов на основе цветных, драгоценных и редких металлов; и, наконец, сочетание разработанных методов разделения с такими современными методами анализа как масс-спектрометрия, атомная спектроскопия, рентгеновский анализ и создание в результате этого сочетания комбинированных методов анализа с улучшенными метрологическими характеристиками...

Эксперимент по изучению связывания токсичных элементов с различными гранулометрическими фракциями уличной пыли начинается с подготовки навески образца пыли.

Для фракционирования частиц пыли в ВСК берется навеска 100 мг.



Навеску образца пыли диспергируют в 5 мл деионизированной воды путем простого встряхивания.



Полученная суспензия далее вводится в ВСК с помощью перистальтического насоса. После чего конец капилляра омывается деионизированной водой и опускается в сосуд с деионизированной водой, которая является подвижной фазой при разделении частиц.



После ввода образца пыли в колонку, ВСК приводят во вращение. Фракционирование частиц пыли в ВСК проводят при скорости вращения планетарной центрифуги 800 об /мин.

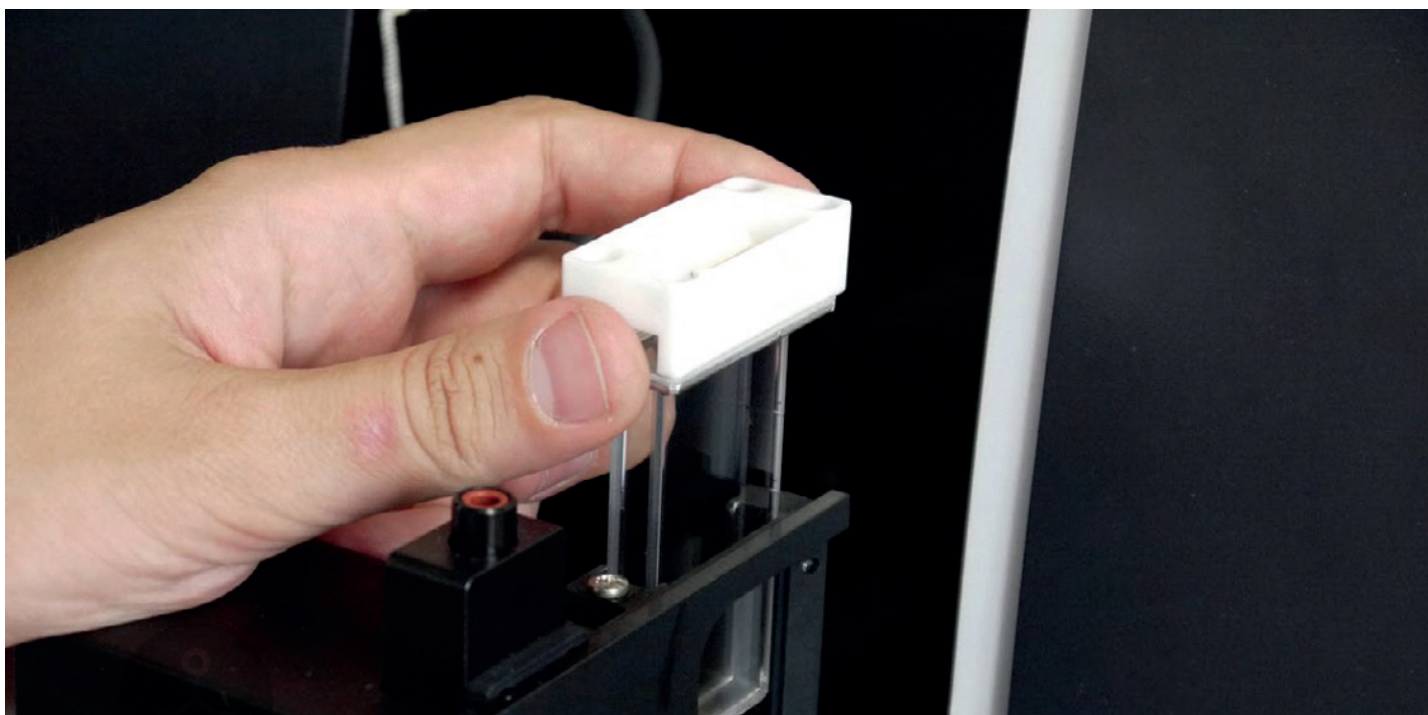
При достижении необходимой скорости вращения колонки, включают насос для создания непрерывного потока подвижной фазы. Элюирование частиц пыли на выходе из ВСК детектируют с помощью спектрофотометра, оснащенного проточной ячейкой.

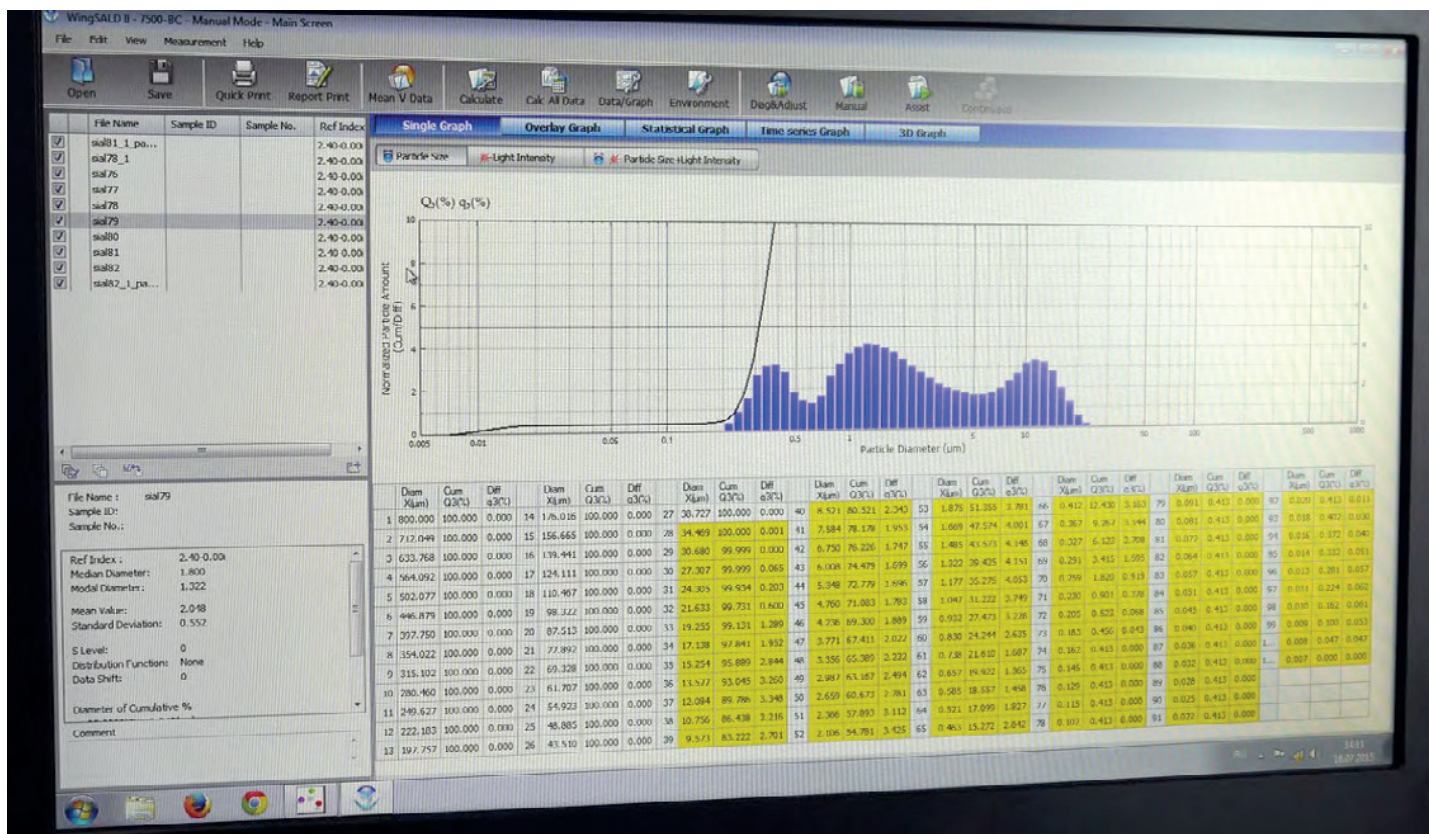


После выхода свободного объема колонки начинает вымываться самая тонкая фракция пыли, как правило, это частицы размером до 200-300 нм. Фракцию отбирают в отдельную пробирку.

Последующие фракции частиц пыли отбирают при ступенчатом увеличении скорости подачи подвижной фазы.

Гранулометрический состав выделенных фракций изучают методом статического светорассеяния.





Далее для изучения связывания токсичных элементов с различными гранулометрическими фракциями пыли, выделенные фракции осаждают на мембранные фильтры с размером пор 50 нм, предварительно доведенные до постоянной массы в эксикаторе над силикагелем.

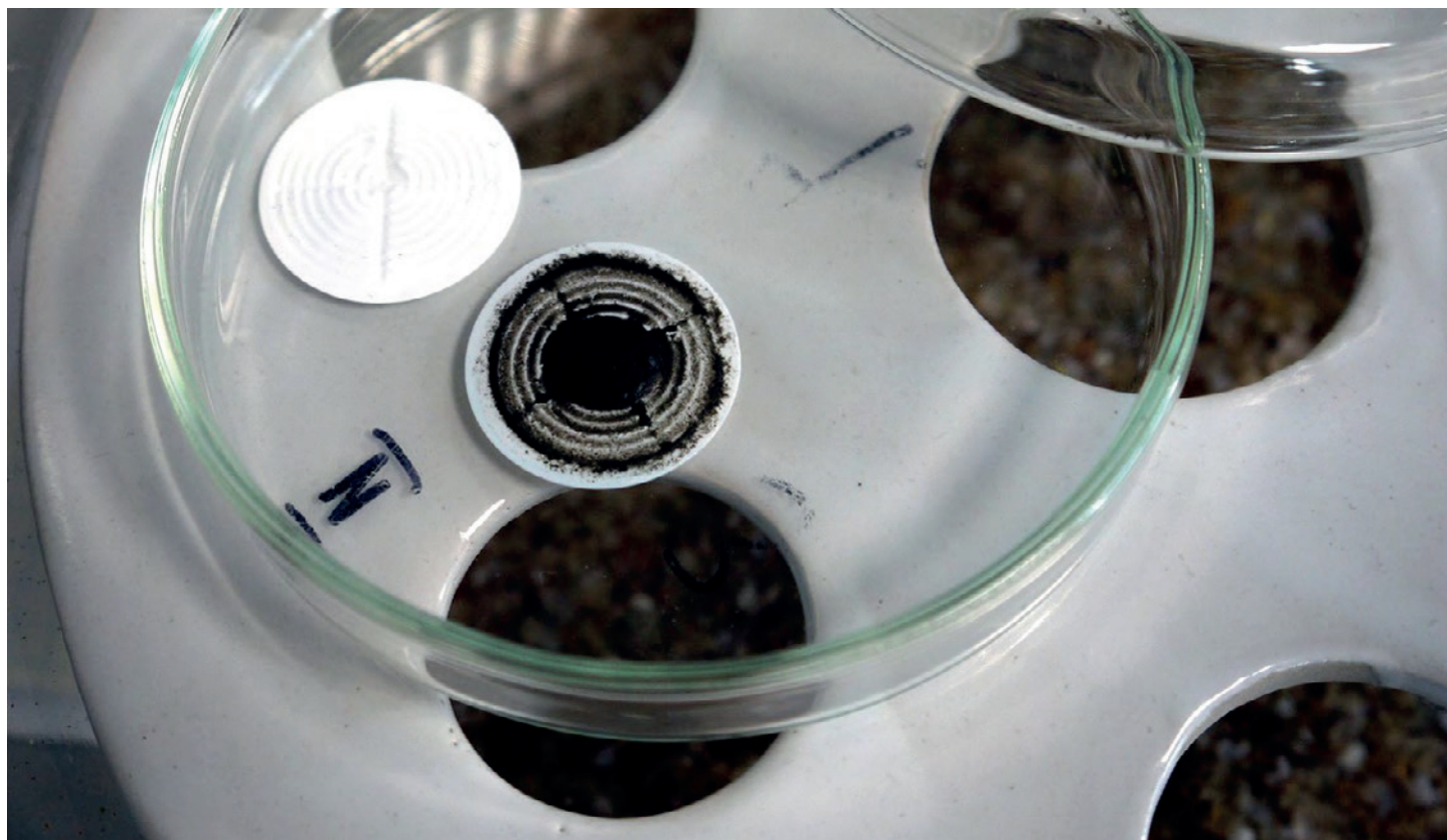
Для осаждения используют фильтрационные ячейки. Фильтрация проходит под давлением 2 бар.



Чашку Петри с осажденными на фильтры частицами помещают в эксикатор и высушивают до достижения постоянной массы в течение двух суток.

После высушивания фильтры взвешивают, определяют массу частиц в каждой фракции, после чего фильтры разлагают в смеси кислот в автоклаве и анализируют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.





Александр Иванеев

Лаборатория «РКХД ФМиООС» НИТУ «МИСиС»

В результате хозяйственной деятельности часто происходят серьезные, в ряде случаев необратимые, изменения окружающей среды, следствием которых является существенное ухудшение здоровья людей и истощение природно-ресурсного потенциала.

Уличная пыль – объект окружающей среды, требующий особого аналитического контроля. Результаты исследований, проводимых в течение многих лет в России и за рубежом, доказали,

что частицы пыли представляют опасность для человеческого организма. Немаловажными факторами, влияющими на здоровье человека, являются не только химический состав частиц, но и их размер. Стоит отметить, что частицы пыли размером менее 1 мкм представляют наибольшую угрозу для здоровья человека, так как они способны длительное время оставаться в атмосфере во взвешенном состоянии, переноситься на значительные расстояния, и проникать в нижние отделы дыхательных путей.

Выделение и разделение нано- и субмикрочастиц, составляющих, как правило, десятые доли процента от массы пыли, является сложной задачей. С помощью препаративных центрифуг сделать это не удастся. Метод седиментации, широко используемый для фракционирования и изучения образцов почвы и пыли, позволяет выделять и разделять фракции частиц размером более 2 мкм. При этом процесс разделения трудоемок, занимает несколько дней и требует введения реагентов, стабилизирующих суспензию.

Метод проточного фракционирования в поперечном поле во вращающейся спиральной колонке обладает уникальной возможностью выделения фракций нано-, субмикро- и микрочастиц образцов пыли для их последующего изучения и количественного анализа.

В ходе проведенного исследования было выявлено неравномерное распределение токсичных элементов между различными гранулометрическими фракциями. Показано, что содержание токсичных веществ увеличивается с уменьшением размеров частиц. Содержание токсичных элементов во фракции наночастиц превышает общее их содержание в уличной пыли. Таким образом, используемые в настоящее время методы аналитического контроля пыли не являются достаточно достоверными при оценке её токсичности.

Разделение частиц по размерам является актуальной задачей, не только в биомедицине, но и при решении задач нанотехнологий, материаловедения и аналитической химией. Метод проточного фракционирования в ВСК является универсальным методом разделения, так как позволяет выделять фракции нано- и субмикрочастиц из образцов различной природы. Интересен также тот факт, что метод ПФП имеет богатую историю, начавшуюся с промывания золота при его добыче.



NUST MISIS INNOVATION# Впервые выделены весовые фракции нано-, субмикро- и микрочастиц из образцов уличной пыли

Федотов Петр Сергеевич

Для экологического мониторинга объектов природной среды используют целый арсенал современных аналитических методов и методик. Несмотря на изобилие методов (спектральных, масс-спектральных, ядерно-физических, рентгеновских), высокий уровень информатизации и компьютеризации приборов, достижение их потенциальных аналитических возможностей может быть реализовано только в сочетании с методами разделения и концентрирования. Принципиальной особенностью аналитических измерений является их существенная зависимость от химического состава пробы, сопутствующих компонентов и примесей. Поэтому для выделения аналитического сигнала в чистом виде используются все достижения аналитического приборостроения — повышение разрешающей способности, различные виды математической обработки и т.д. Однако, кардинальный путь очистки аналитического сигнала от посторонних влияний один — это разделение и концентрирование компонентов и примесей анализируемого вещества. Методов разделения и концентрирования еще больше, чем методов анализа и аналитических приборов. Без этих методов современная аналитическая химия невозможна. И, тем не менее, непрерывно возникают ситуации, когда существующих методов разделения недостаточно — нужны новые разработки.

Следует отметить, что перечисленные методы и подходы предполагают определение валового содержания загрязняющих веществ. Однако хорошо известно, что этого недостаточно для оценки их миграции в окружающей среде и потенциальной опасности для здоровья человека. В течение последних десятилетий для фракционирования различных по физико-химической подвижности и биологической доступности форм элементов почвах, а также техногенных объектах, и оценки их возможной миграции в окружающей среде используют различные схемы последовательного экстрагирования. Несмотря на стандартизацию, используемые методики требуют нескольких дней рутинной работы, поскольку извлечение форм элементов из твердых образцов в статических условиях (без обновления растворов реагентов) происходит медленно. Для выделения форм элементов по схемам BCR, аттестованных в рамках программы Европейской комиссии, нужно 50 часов (вся процедура, включая выделение «остаточной» фракции и определение содержания элементов во фракциях занимает две недели). Помимо этого, при экстрагировании в статическом режиме не удастся справиться с проблемами перекрывания фракций и реадсорбции, а оценка подвижности и биологической доступности форм элементов может быть некорректной, потому что процессы выщелачивания в природных условиях протекают всегда в динамическом режиме.

Альтернативная методология, развивающаяся в последние годы, основана на проточном (динамическом) фракционировании форм элементов. Метод динамического фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях с использованием вращающейся спиральной колонки (ВСК) предложен относительно недавно.

Известно также, что содержание токсичных микроэлементов и органических соединений в различных по размеру и природе частицах образцов окружающей среды (почвы, пыли и пепла) может существенно отличаться. Возникает задача фракционирования частиц для их последующего ана-



лиза; особенно важно выделение нано- и субмикрочастиц, которые являются наиболее подвижными, могут подниматься в воздух при малейшем ветре, попадать в организм человека при дыхании и легко проникать во внутренние слои легких.

Для фракционирования и оценки физических свойств нано- и микрочастиц различной природы широко используют различные виды проточного фракционирования в поперечном силовом поле (электрическое, седиментационное, термическое, с поперечным потоком).

На сегодняшний день практически нет методов выделения весовых фракций нано- и субмикрочастиц из природных объектов (почвы, пыли, пепла). Для решения данной задачи мы предлагаем оригинальный подход, позволяющий проводить разделение частиц на качественно новом уровне, – проточное фракционирование нано- и микрочастиц в поперечном силовом поле в ВСК. В планетарных центрифугах, оснащенных ВСК, нет вращающихся соединений, что снимает ограничения на давление в системе. Снимаются также ограничения на массу частиц в образце, поскольку объем ВСК можно менять, используя разное число витков и их слоев. Кроме того, изменение силового поля, характер которого зависит от скорости вращения колонки, от соотношения ее радиусов вращения и обращения, а также от геометрии барабана колонки, играет существенную роль при оптимизации процессов разделения. К настоящему времени нами сформулированы основы нового метода проточного фракционирования нано- и микрочастиц в поперечном силовом поле в ВСК. Найдены и оптимизированы условия разделения природных частиц несферической формы, что использовано при фракционировании почв в соответствии с их гранулометрическим составом. Показана принципиальная возможность использования ВСК при анализе и наработке монодисперсных стандартных образцов частиц.

Впервые выделены весовые (пригодные для дальнейшего количественного анализа) фракции нано-, субмикро- и микрочастиц из образцов уличной пыли – аналогичных работ в мире пока нет.



Национальный исследовательский
технологический университет