



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75831** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
G01N 33/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: u 2012 07833 | (72) Винахідник(и): Яворовський Олександр Петрович (UA), Веремей Михайло Іванович (UA), Бобир Віталій Васильович (UA), Зінченко Тетяна Олександрівна (UA), Морозов Віктор Миколайович (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 26.06.2012 | |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.12.2012 | |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2012, Бюл.№ 23 | (73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ О.О. БОГОМОЛЬЦЯ, бул. Т. Шевченка, 13, м. Київ-4, 01601 (UA) |

(54) СПОСІБ ГІГІЄНИЧНОГО КОНТРОЛЮ ЗА ВМІСТОМ НАНОЧАСТИНОК У ПОВІТРІ РОБОЧОЇ ЗОНИ

(57) Реферат:

Спосіб гігієнічного контролю за вмістом наночастинок у повітрі робочої зони включає визначення наявності та концентрації наночастинок. Відбирають проби повітря на водорозчинні фільтри з полівінілпіролідону при виконанні основних виробничих операцій, концентрування проводять бідистилятом, готують препарати для електронної просвічувальної мікроскопії, обчислюють середню кількість пилових частинок в 1 см³ повітря.

UA 75831 U

Корисна модель, що заявляється, належить до медицини, а саме до охорони здоров'я, і може використовуватися з метою профілактики патології у населення.

Нанотехнології і їх продукти - наночастинки, нановолокна і наноструктурні матеріали, набувають все більшого поширення в мікроелектроніці, енергетиці, оптиці, будівництві, хімічній промисловості, медицині, інших галузях народного господарства. Наукометричні дослідження свідчать про те, що кількість наукових публікацій з питань нанотехнологій за період з 2001 р. зростає за експоненціальною кривою [10].

Для наночастинок і наноматеріалів у порівнянні з їхніми традиційними об'ємними матеріалами характерний ряд фізико-хімічних особливостей, які впливають на механізм їх біологічної дії [2,1,3,4,5,8].

Перш за все, для наночастинок властива надзвичайно висока питома поверхня в розрахунку на одиницю маси. Академік Ю.Д. Третьяков [11] пов'язує цю характерну властивість наночастинок з ефектом розмірного квантування, відповідно до якого зі зменшенням розмірів частинок в термодинамічній системі відбувається збільшення рівноважного тиску пару і розчинності, змінюються температури плавлення та інших фазових переходів. При цьому адсорбція і каталіз, які протікають на поверхні системи і пропорційні її питомій поверхні, зростають.

Висока кривизна поверхні наночастинок, яка призводить до змін топології атомних зв'язків і зростання хімічних потенціалів на їх поверхні, також зумовлює їх високу реакційну здатність і адсорбційні властивості.

Треба зауважити, що ці вищенаведені характерні для наночастинок і наноматеріалів фізико-хімічні властивості, проявляються лише за умови нерозчинності наночастинок і наноматеріалів у воді і біологічних середовищах. Як тільки з'являється розчинність, всі фізико-хімічні ефекти, пов'язані з розвинутою поверхнею, втрачаються і водорозчинний наноматеріал перестає відрізнятися від звичайної речовини аналогічного хімічного складу (6).

Нанотехнології, наночастинки і наноматеріали, зважаючи на широке за масштабами і значне за обсягами використання багатьма країнами світу у різних сферах виробництва і побуту людини набувають характеру нового глобального антропогенного чинника, який може характеризуватись потенційною небезпекою як для здоров'я населення, так і стану екологічних систем

Впровадження нанотехнологій супроводжується забрудненням навколишнього середовища, перш за все виробничих приміщень, наночастинками у вигляді аерозолів, наявність і вміст яких у повітрі робочої зони мають піддаватись гігієнічному контролю.

Найбільш близьким за технічним рішенням аналогом-прототипом до способу, що заявляється, є спосіб визначення запиленості повітря робочої зони гравіметричним методом, при якому пилові частинки, що знаходяться у повітрі, збирають шляхом фільтрації повітря крізь звичайні фільтри АФА.

Такий спосіб не придатний для аналізу наноаерозолів, оскільки ці фільтри здатні затримувати лише пилові частинки з розміром більше 0,1 мкм, а маса наночастинок занадто мала для визначення традиційними вимірювальними приладами.

Корисна модель, що заявляється, вирішує задачу контролю вмісту наночастинок у повітрі робочої зони з метою розробки заходів профілактики несприятливої дії на здоров'я населення.

Ми пропонуємо новий підхід до гігієнічного контролю вмісту наночастинок у повітрі робочих приміщень, який базується на використанні водорозчинних нанофільтрів, здатних затримувати нанорозмірні частинки. Для апробації у виробничих умовах на кафедрі гігієни праці і професійних хвороб Національного медичного університету імені О.О. Богомольця випробувані водорозчинні фільтри з полівінілпіролідону, виготовлені в лабораторії Наноструктур і Нанотехнологій Інституту теоретичної і експериментальної біофізики РАН.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі, який включає визначення наявності та концентрації наночастинок, згідно з корисною моделлю, відбирають проби повітря на водорозчинні фільтри з полівінілпіролідону при виконанні основних виробничих операцій, концентрування проводять бідиствиліаом, готують препарати для електронної просвічувальної мікроскопії, обчислюють середню кількість пилових частинок в 1 см³ повітря.

Водорозчинні фільтри з полівінілпіролідону були виготовлені в Інституті теоретичної і експериментальної біофізики РАН за технологією, яка описана в ряді публікацій [13-16]. Суть процесу виготовлення фільтрів в короткому викладенні такі: розчин полівінілпіролідону (молекулярна вага 360 кДа, в 80 % етанолі) піддавався електропрядінню з тонкого капіляру при позитивному потенціалі в 10-15 кВ в замкненій камері, поділеній перегородкою з круглим отвором, діаметром 60 мм. Нановолокна полівінілпіролідону нейтралізували хмарою іонів етанолу, створеною електророзпиленням 98 % етанолу при негативному потенціалі. Процес

нарощування наномату контролювали, вимірюючи його оптичну густину. Після виготовлення наномат наносили на сітчасту підкладку спеціального тримача, яка запобігала розриву волокон при фільтруванні. Було показано, що такі фільтри здатні затримувати аерозольні частинки розміром від 1 нм до 10 мікрметрів при швидкості аспірації повітря крізь ці фільтри до 30 л/см²хвилину. Зазначені фільтри повністю розчиняються у воді. При розчиненні одного фільтра діаметром 25 мм в 10 мкл дистильованої води одержаний розчин містить 1-2 % полівінілпіролідону і увесь зібраний аерозоль.

З метою вирішення питання щодо можливості використання зазначених фільтрів для визначення наявності та концентрації наночастинок у повітрі робочої зони в реальних промислових умовах була здійснена їх апробація у відділі технології тугоплавких сполук і покриттів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. У даному відділі відпрацьовується технологія отримання нанорозмірних силіцидів металів шляхом високоенергетичної механоактивації (надтонкого помелу). За допомогою портативного аспіраційного пробовідбірника "Тайфун Р 20-2" на водорозчинні фільтри, які випробувались, відбирали проби повітря при виконанні основних виробничих операцій, пов'язаних з можливістю надходження у повітря робочої зони нанорозмірного пилу. Фільтри після пропускання крізь них досліджуваного повітря розчиняли у бідистильованій воді, а одержані внаслідок цього водні суспензії пилових частинок використовували для приготування препаратів для електронної просвічувальної мікроскопії за допомогою мікроскопу марки JEM-100 CX II (виробництво Японія)

Процес високоенергетичної механообробки вихідних матеріалів здійснювався на планетарному кульовому млині "Лаїр" (виробництво Росії). Млин має три барабани (ємністю 0,5 л кожний). У перший з них було вміщено для механообробки 25 г суміші порошоків молибдену (90 %) і танталу (10 %), а в другий і третій барабани - по 50 г суміші порошоків молибдену (60 %), хрому (3 %) і кремнію (37 %). У кожен з барабанів також були завантажені сталеві кулі діаметром до 10 мм. Співвідношення маси куль до маси матеріалу, призначеного для обробки, в кожному барабані становило 10:1. Після цього вільний простір в барабанах був заповнений аргонном, який повністю витіснив з них повітря. Швидкість обертання барабанів в процесі обробки (механічної активації) у середовищі аргону становила 1450 об/хв., тривалість обробки - 90 хвилин.

По завершенні процесу обробки барабани витягували з планетарної мішалки і відкривали. Кришки і барабани з їх вмістом переносили в інше приміщення, де висипали з барабанів кулі і подрібнений матеріал на металеве сито, під яке підкладався аркуш паперу. Після цього при перемішуванні куль відділяли на ситі від подрібненої маси, яка просипалась крізь отвори сита на папір. У подальшому за допомогою металевого шпателя залишки подрібненої маси зішкрібали з внутрішніх поверхонь кришок та стінок барабанів, зсипали на сито та вручну перетирали на ньому за допомогою гумової пробки.

Одержаний таким чином порошок подрібненого матеріалу зсипали з паперу в поліетиленовий пакет (вміст 1-го барабану) і в скляний бокс (вміст 2-го та 3-го барабанів).

В ході даного технологічного процесу можливе забруднення повітря робочої зони продуктами надтонкого помелу. Для виявлення цих продуктів (нанопилу) нами було відібрано на водорозчинні фільтри 3 проби повітря при виконанні основних виробничих операцій. При відборі усіх трьох проб використовувалась однакова швидкість аспірації повітря через фільтри, яка становила 20 л/хв. В залежності від тривалості відповідних виробничих операцій через фільтри протягувались різні об'єми повітря. При здійсненні операції з відкриття (розгерметизації) барабанів (перша проба) було протягнуто 100 л повітря; при виконанні операцій з видалення з поверхонь сталевих куль, кришок та стінок двох барабанів подрібненого матеріалу було пропущено 200 л повітря (друга проба), а при виконанні аналогічних операцій з третім барабаном - 60 літрів (третя проба). При відборі усіх проб фільтри розміщувались в зоні дихання оператора, який виконував основні виробничі операції.

Одразу після протягування повітря через фільтр останній вміщувався в окрему мікроцентрифужну пробірку (типу Еппендорф) з пробкою, яку після цього щільно закорковували. Після доставки пробірок з фільтрами в лабораторію кафедри в кожен з них було додано по 1 мл бідистильованої води, в якій фільтри повністю розчинялись з утворенням суспензії наночастинок в розчині полівінілпіролідону.

Вміст пробірок надалі був використаний для приготування препаратів для трансмісійної (просвічувальної) електронної мікроскопії на кафедрі мікробіології, вірусології та імунології НМУ імені О.О. Богомольця.

В ході приготування препаратів пробірки після розчинення в них фільтрів протягом 2-х хвилин струшувались на приладі Вортекс. Після цього з кожної пробірки мікропіпеткою МШ-10М відбирали по 5 мкл розчину і переносили на опорні сітки з плівкою-підкладкою з колодію. При

цьому рідина разом з наночастинками, які в ній знаходились, заповнювала всю поверхню опорної сітки. Далі опорні сітки з нанесеним матеріалом вміщували в термостат, в якому вони витримувались впродовж 20 хвилин при температурі 37 °С. За цей час бідистильована вода повністю випаровувалась і на плівці-підкладці опорної сітки фіксувались досліджувані об'єкти.

5 Для роботи використовувались сітки Grids for transmission electron microscopy з характеристикою 300 mesh виробництва фірми SPI (США) (фіг. 1).

Загальний вигляд наночастинок при проведенні електронної мікроскопії препаратів представлений на фіг. 2.

10 Як видно з фіг. 2, наночастинки у переважній своїй більшості мають овальну форму. Розмір основної кількості пилових частинок коливається в межах від 10 до 20 нм. Виявлялась також незначна кількість більш крупних об'єктів. Можна припустити, що, скоріш за все, вони утворились внаслідок агломерації дрібних наночастинок силіцидів металів, а також представлені кремнієм (частинки трикутної і шестикутної форми). Тобто наночастинки, які знаходились у повітрі, після утворення суспензії шляхом розчинення фільтра з осадженими на ньому наночастинками у воді, майже не утворювали агрегатів. Це можна пояснити тим, що після розчинення полівінілпіролідонового фільтра у бідистильованій воді наночастинки одразу зв'язуються з молекулами полівінілпіролідону. Покриті такою полімерною гідрофільною "шубою" наночастинки стають захищеними від агрегації. Полівінілпіролідон, як відомо, використовується як фактор стабілізації наночастинок в суспензіях.

20 Проведений в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України рентгенівський аналіз одержаного в процесі високоенергетичної механоактивації в планетарному кульовому млині матеріалу дозволяє припустити, що основною складовою цього матеріалу є наночастинки дисиліциду молібдену (MOS12). Середній розмір наночастинок, розрахований за даними рентгеноструктурного аналізу за формулою Шерера, становить 10 нм.

25 З метою кількісного підрахунку наночастинок у відібраних пробах проводилась електронна мікроскопія опорних сіток з зафіксованими на них пиловими частинками при збільшенні у 12000 разів.

Попередніми експериментальними дослідженнями було встановлено, що при збільшенні електронного мікроскопа у 12 000 разів, в полі зору опиняється лише 1/16 поверхні квадрата опорної сітки. При зазначеному збільшенні проводилась фотозйомка видимої частини поверхні квадрата з подальшим переведенням зображення у цифровий формат, роздруковкою зображення на принтері та підрахунком мікрооб'єктів на роздрукованій електронограмі.

При проведенні електронно-мікроскопічних досліджень кожного зразка досліджували по чотири квадрати опорної сітки.

35 Підрахунок частинок у пробі, що досліджувалася, проводився наступним чином: рахувалась кількість об'єктів в полі зору (1/16 квадрата сітки) і множилась на 16. Оскільки такі дослідження проводились в 4 квадратах сітки, після підрахунку в кожному квадраті кількості досліджуваних нанооб'єктів вони складалися і ділилися на 4 (усереднювались) та множились на 760 (кількість квадратів у сітці) і на 2 (поля зору опорної сітки займають 50 % її площини). Щоб встановити кількість об'єктів в 1 мл пробі (об'єм води, в якому був розчинений фільтр) одержаний результат множили на 200 (для досліді брали 5 мкл матеріалу).

40 Проведені за вище описаною методикою електронно-мікроскопічні дослідження дали змогу встановити, що в 1 мл зразка № 1 міститься $1,3 \times 10^7$ наночастинок, зразка № 2- $7,6 \times 10^9$ наночастинок, зразка № 3- $2,1 \times 10^9$ наночастинок.

45 Беручи до уваги протягнуті через фільтри об'єми досліджуваного повітря при відборі 3-х його проб, була розрахована орієнтовна середня кількість пилових частинок в 1 см^3 . Проведені відповідні розрахунки показали, що при виконанні операції з відкриття кришок 3-х барабанів по завершенні процесу помелу матеріалу (1 проба) орієнтовна кількість наночастинок в 1 см^3 повітря робочої зони становила $3,6 \times 10^5$, а при виконанні наступних виробничих операцій щодо видалення помеленого матеріалу з барабанів кількість наночастинок в другій і третій пробах становила відповідно $3,8 \times 10^4$ і $3,5 \times 10^4 \text{ см}^3$.

50 На підставі отриманих результатів були проведені також розрахунки масової концентрації та сумарної площі S поверхні наночастинок (в квадратних нанометрах на кубічний сантиметр, $\text{hm}^2 \text{cm}^3$) - інших параметрів, за якими запропоновано здійснювати гігієнічну регламентацію наночастинок у повітрі [7,9].

Розрахунок проводився за наступними формулами:

$$m = \rho_{\text{порош}} N 4\pi r^3 / 3, (1)$$

$$S = 4\pi r^2 N. (2)$$

Для розрахунку використовувались дані з визначення кількості наночастинок в 1 см повітря робочої зони у другій пробі. Обробка відповідної електронограми дозволила дати таку оцінку для середнього радіусу цих наночастинок в наближенні їх до сферичної форми: $r=16,7$ нм.

5 Густина $\rho_{\text{Co}^{3+}\text{O}^{3-}}$, наночастинок, які були виготовлені із суміші порошків молібдену, хрому і кремнію, визначалася за формулою

$$\rho_{\text{Co}^{3+}\text{O}^{3-}} = \rho_{\text{Mo}}C_{\text{Mo}} + \rho_{\text{Cr}}C_{\text{Cr}} + \rho_{\text{Si}}C_{\text{Si}}, C_{\text{Si}} \quad (3)$$

Підстановка у формули (1) і (2) числових значень параметрів наночастинок, а саме: густини

$\rho_{\text{Co}^{3+}\text{O}^{3-}} - 7,22 \text{ г/м}^3$, кількості $N=3,8 \times 10^4 \text{ см}^3$ та середнього радіусу $r=16,7$ нм, дала такі результати: $m=5,35 \text{ мкг/м}$, $S=1,33 \times 10 \text{ нм/см}$.

10 В таблиці наведені результати виконаних розрахунків, а також для порівняння подані гігієнічні нормативи, які були затверджені Конференцією державної промислової гігієни США для наночастинок срібла у виробничому середовищі.

Таблиця

| Речовина | Масова концентрація наночастинок, мкг/м ² | Кількість наночастинок, см ³ | Середній радіус наночастинок, нм | Сумарна площа поверхні, нм ² /см ³ |
|-----------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Наночастинок суміші металів | 5,35 | $3,8 \times 10^4$ | 16,7 | $1,33 \times 10^7$ |
| Наночастинок срібла | 100 | $1,75 \times 10^6$ | 11,5 | $2,9 \times 10^9$ |

15 Джерела інформації:

1. Головенко М.Я. Наномедицина: досягнення та перспективи розвитку новітніх технологій у діагностиці та лікуванні (огляд літератури) // Журнал АМН України.-2007. - Г. 13. - № 4. - С. 617-635.

20 2. Глушкова А.В., Родилов А.С., Рембовский В.Р. Нанотехнологии и нано-токсикология - взгляд на проблему // Токсикологический вестник.-2007. - № 6. - С. 4-8.

3. Дурнев А.Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины.-2008. - Т. 1456. - № 1. - С. 78-80.

25 4. Ильин Л.А., Соловьев В.Ю. Ключевые проблемы нанотоксикологии // Методологические проблемы изучения и оценки био- и нанотехнологии (нановолны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии человека и гигиене окружающей среды: Материалы пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды РАМН и Минздравсоцразвития Российской Федерации / Под ред. Ю.А. Рахманина. - М., 2007. - С. 25-28.

5. Курляндский Б.А. О нанотехнологии и связанных с ней токсикологических проблемах // Токсикологический вестник.-2007. - № 6. - С.2-3.

30 6. Москаленко В.Ф., Яворовський О.П. Екологічні і токсикологічні аспекти біологічної безпеки нанотехнологій, наночастинок та наноматеріалів (аналітичний огляд) // Науковий вісник Національного медичного університету імені О.О.Богомольця.-2009. - № 3. - С. 25-35.

35 7. Общие подходы к решению проблемы безопасности нанотехнологий для здоровья работников, В кн.: Гигиена труда: учебник / Под ред. Н.Ф. Измерова, В.Ф.Кириллова. - М.: ГЕОТАР-Медиа, 2007.-592 с. - С. 189-193.

8. Овсянникова Л., Соловьев А., Григоренко И. Нанотехнологий - медицина будущего // Вісник фармакології та фармації.-2007. - № 12. - С.2-

9. Онищенко Г.Г., Арчаков А.П., Бассонов В.В. и др. Методические подходы к оценке безопасности наноматериалов // Гигиена и санитария.-2007. - № 6.- С. 3-10.

40 10. Рахманин Ю.А., Стехин А.А., Яковлева Г.В. Влияние квантовых состояний нанообъектов на биологические системы. Материалы пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды РАМН и Минздравсоцразвития Российской Федерации. / Под ред. Ю.А. Рахманина. - М., 2007. - С. 28-32.

45 11. Третьяков Ю.Д. Проблема развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник Российской Академии наук.-2007. - Т. 77. - № 1.- С. 3-10.

12. Тутельян В.А. Нанотехнологий и наноматериалы: Проблема обеспечения опасности // 3-й съезд токсикологов России (тезисы докладов). - М., 2008. - С. 31-32.

13. Vetcher A.A., Gearheart R., Morozov V.N. Correlation of morphology of electrospun fibers with rheology of linear polyacrylamide solution // Polymer Journal.-2007. - № 39(8). - P. 878-881

14. Vetcher A.A., Gearheart R., Morozov V.N. Polyacrylamide-based material for electrospun humidity-resistant, water-soluble nanofilters.// Polymers for Advanced Technology.-2008. - № 19. - P. 1276-1285.

5 15. Morozov V.N. Cost-efficient technological solutions for warning-type bioaerosol detection.// In: Biodetection Technologies. 5th Edition Proceedings.,-: The Knowledge Press Inc.-2008. - Chapter 9. - P. 183-208.

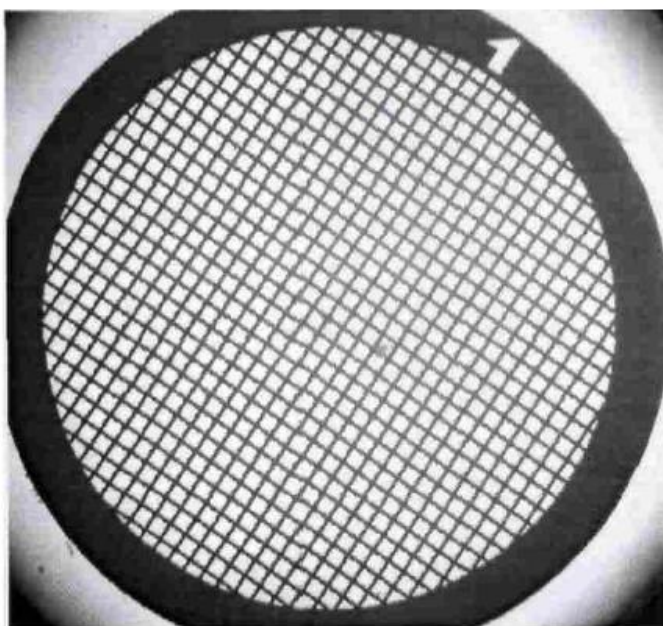
16. Morozov V.N., Vsevolodov N.N. Electrospray-Neutralization Method for Manufacturing Free and Supported Nanomats // Advanced Materials.-2007. - Vol. 19. - № 24. - P. 4381-4386.

10

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15

Спосіб гігієнічного контролю за вмістом наночастинок у повітрі робочої зони, що включає визначення наявності та концентрації наночастинок, який **відрізняється** тим, що відбирають проби повітря на водорозчинні фільтри з полівінілпіролідону при виконанні основних виробничих операцій, концентрування проводять бідистилятом, готують препарати для електронної просвічувальної мікроскопії, обчислюють середню кількість пилових частинок в 1 см³ повітря.



фіг. 1



фiг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601