

Metodes cinka oksīda nanodaļiņu koncentrācijas novērtēšanai ūdens šķīdumā

Eva Trumsiņa¹, Silvija Kukle²^{1,2} Dizaina tehnoloģiju institūts, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte, Rīgas Tehniskā universitāte

Kopsavilkums. Šī pētījuma galvenais mērķis ir veikt cinka oksīda nanodaļiņu koncentrācijas novērtēšanu ar divām metodēm (GDV kamera un konduktometrs) un iegūt rezultātus salīdzinošu analīzi. Divu piedāvāto tehnoloģiju analīze parāda, ka, salīdzinot mērījumus iegūto bioelektrogrammu vidējos laukumus vai vidējos izolīniju garumus, iespējams noteikt metālus saturošu nanodaļiņu koncentrāciju, ja tā ir ne mazāka par 1 masas %. Ja sagaidāmā koncentrācija ir zema, šķīduma īpatnējās elektrovadītspējas mērījumi ar konduktometru ļauj precīzi noteikt nanodaļiņu koncentrāciju.

Atslēgas vārdi: Cinka oksīds, nanodaļiņas, koncentrācijas noteikšana, konduktometrs.

I. IEVADS

Toksikoloģiskie pētījumi liecina, ka, salīdzinot ar lielāka izmēra daļiņām, tā paša ķīmiskā sastāva nanolīmeņa daļiņas rada atšķirīgu toksikoloģisko ietekmi uz organismu. Tas visticamāk ir saistīts ar nanodaļiņu lielo virsmas laukumu (1), (2). Ņemot vērā, ka tirgū sastopams plašs daudzveidīgu produktu klāsts, kas satur/atbrīvo metāla nanodaļiņas, aktuāli kļūst pētījumi par to ietekmi uz vidi un cilvēka veselību.

Jebkuras vielas iedarbība uz dzīvajiem organismiem ir atkarīga ne tikai no vielas iedarbības rakstura (toksiskuma), bet arī no vielas daudzuma, kas nokļūst organismā. Nereta ir situācija, kad uzņemot vielu mazos daudzumos, tai ir pozitīva ietekme uz organismu, bet palielinātos daudzumos tā iedarbojas negatīvi. Tipisks šādu vielu piemērs ir metālu joni, kas mikroskopiskos daudzumos nepieciešami daudzu fermentu normālai darbībai un līdz ar to ir nozīmīga multivitamīnu sastāvdaļa, bet nokļūstot dabā palielinātos daudzumos, šīs pašas vielas iedarbojas akūti toksiski (3).

Vielas iedarbība uz dzīvo organismu atkarīga ne tikai no vielas īpašībām, bet arī no organisma vecuma un dzimuma, iedarbības ilguma un devas atkārtotības, vielas iekļūšanas veida organismā, vielas pārvērtībām vidē un organismā (4).

Mūsdienās ir mainījusies metālu toksiskuma robežvērtību koncepcija. Agrāk metālu toksikoloģijā aktuāli bija galvenokārt akūti vai atklāti metālu iedarbības efekti, piemēram, svina kolikas vai dzīvsudraba savienojumu izraisītā asiņainā caureja. Šādi metālu iedarbības efekti jāzina un jāizprot arī mūsdienās, taču, pateicoties stingrajiem vides standartiem, tie tagad sastopami retāk. Šobrīd nepieciešams arvien vairāk noskaidrot smalkos hroniskos vai ilgtermiņa efektus, kur cēloņu un efekta attiecības nav acīm redzamas un var būt arī subklīniskas. Šajā nolūkā nepieciešams iegūt plašu informāciju par saņemtajām devām un metālu daudzumu audos, dziļāk izpētīt metālu metabolismu, it īpaši audu un šūnu līmenī, kā arī noskaidrot

metālu toksiskumu ietekmējošus faktoros, piemēram, diēta vai olbaltumu kompleksu veidošanās, kas palielina vai samazina toksisko efektu (5).

Vairākums metālu iedarbojas uz daudziem orgāniem; to toksiskumu nosaka metālu jonu iedarbība uz specifiskiem bioķīmiskiem procesiem un/vai šūnu membrānām, vai organellām. Lai novērtētu metāla iedarbību, jāzina tā koncentrācija vidē un iedarbības laiks. No šiem lielumiem ir atkarīga deva – šūnās vai orgānos esošais metāla daudzums, kas nosaka toksikoloģisko efektu. Pieejamākie paraugmateriāli devas mērīšanai ir asinis, urīns un mati – dažkārt tos dēvē par indikatoraudiem (5).

II. METĀLU UN METĀLU OKSĪDU NANODAĻIŅU KAITĪGĀS IEDARBĪBAS PĒTĪJUMI

Metālu un metālu oksīdu toksiskuma novērtēšanai parasti izmanto dzīvniekus – peles, vēžveidīgos vai baktērijas un šūnas. Devu, kas izsauc pārbaudei pakļauto dzīvnieku grupas fiksētas daļas (parasti 50 % no populācijas) nāvi pēc kontakta ar analizējamo vielu noteiktā laika posmā (parasti 48 h vai 96 h), apzīmē ar LD₅₀. Letālo devu izsaka miligramos attiecībā pret dzīvsvāra kilogramu – mg·kg⁻¹ (3).

Pētījumā (6) analizēta vara mikrodaļiņu, nanodaļiņu un jonu iedarbība uz pelēm un konstatēts, ka vara daļiņu izmērs būtiski ietekmē vielas toksiskumu – jo mazākas daļiņas, jo spēcīgāka to iedarbība. Minētajā pētījumā izmantotas vara mikrodaļiņas (17 μm), vara nanodaļiņas (23,5 nm) un vara joni (0,072 nm). Eksperimenta rezultātā konstatēts, ka vara jonu letālā deva (LD₅₀) ir 110-118 mg·kg⁻¹, kas pieder pie 3. klases (mēreni toksisks) pēc Hodža un Stērnera skalas. Savukārt vara nanodaļiņu letālā deva ir 413 mg·kg⁻¹, kas arī attiecas uz 3. klasi, bet vara mikrodaļiņu letālā deva ir 5610 mg·kg⁻¹ – 5. klase (nav toksisks). Aknas, nieres un liesa ir tie orgāni, kas reaģē uz vara daļiņu pārdozēšanu.

Dažādu metālu oksīdu (cinka oksīda, titāna dioksīda un alumīnija oksīda) nanodaļiņu un lielāka izmēra daļiņu ūdens suspensiju toksikoloģiskie pētījumi liecina, ka ZnO ir visbīstamākais zebras zivs embrijiem un kūniņām agrajās attīstības stadijās – tiek aizkavēta to attīstība, ir samazināts izdzīvojušo embriju skaits un tiek izraisīti audu bojājumi; turpretī ne titāna dioksīds, ne alumīnija oksīds neuzrāda toksisku iedarbību uz zebras zivs embrijiem un kūniņām (7).

Cinka oksīda, titāna dioksīda un vara oksīda ietekmes pētījumi (8) uz saldūdens bezmugurkaulniekiem (baktērijas *Vibrio fischeri*, vēžveidīgie *Daphnia magna* un *Thamnocephalus platyurus*), liecina, ka cinka oksīds un vara oksīds ir ļoti toksiski savienojumi, bet titāna dioksīds nav

toksisks šiem saldūdens bezmugurkaulniekiem, lai gan būtiski ietekmē *Daphnia magna* reproduktīvo sistēmu (9).

Pārbaudot dažādu metālu oksīdu (TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , Al_2O_3 un CrO_3) nanodaļiņu (izmērs 30–45 nm) ietekmi uz zīdītāju šūnām, noskaidrots, ka cinka oksīds izraisa būtiskas šūnu mitohondriālās izmaiņas un to nekrozi. Mitohondriālās funkcijas rezultāti apliecina, ka ZnO uzrāda augstāku toksicitāti nekā citu metālu oksīdu nanodaļiņas. Fe_3O_4 , Al_2O_3 un TiO_2 nav konstatējama nekāda ietekme uz šūnām, līdz šo metālu oksīdu koncentrācija nesasniedz $200 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$; turpretī ZnO toksisko ietekmi uz zīdītāju šūnām novēro jau pie koncentrācijas $50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (10).

Nemot vērā to, ka tirgū sastopams plašs daudzveidīgu produktu klāsts, kas satur/atbrīvo metāla oksīdu nanodaļiņas, publikācijā atspoguļota neliela daļa no pētījuma, kura galvenais mērķis ir testēšanas metodikas izstrāde tekstilmateriāliem ar nanolīmeņa metālu oksīdiem to sastāvā.

III. IEKĀRTAS NANODAĻIŅU KONSTATĒŠANAI ŠĶIDRUMOS

Nanodaļiņu analīzei šķidrums lieto trīs galvenās metodes: fotonu korelācijas spektroskopiju, nanodaļiņu trases analīzi un mikroskopijas metodes.

A. Fotonu korelācijas spektroskopija

Fotonu korelācijas spektroskopija (*photon correlation spectroscopy*), kuru dēvē arī par dinamisko gaismas izkliedi (*dynamic light scattering*) vai kvazielastīgo gaismas izkliedi (*quasi-elastic light scattering*), ir viens no efektīvākajiem un ātrākajiem šķidrums esošo nanodaļiņu mērīšanas veidiem. Fotonu korelācijas spektroskopijā analizē no paraugā esošajām nanodaļiņām atstarotā lāzestara veidoto līkni. Apvienojot šo metodi ar Brauna kustības izraisītās difūzijas aprēķiniem pēc Einšteina-Stoksa vienādojuma, iegūst daļiņu vidējos izmērus un izmēru sadalījumu paraugā. Paraugam jābūt šķīduma vai suspensijas veidā ar mazu koncentrāciju, jo pretējā gadījumā gaismas izkliede būs neskaidra. Mēriekārta ir jutīga pret piemaisījumiem, turklāt ir jābūt zināmai parauga viskozitātei. Daļiņu izmēru diapazons, kuru iespējams konstatēt ar fotonu korelācijas spektroskopiju, ir robežās no 1 nm līdz 10 μm (11). Minimāls laika patēriņš mērījumu veikšanai un paraugu sagatavošanai ir fotonu korelācijas spektroskopijas priekšrocība salīdzinājumā ar citām nanodaļiņu noteikšanas metodēm, piemēram, mikroskopijas metodēm. Paraugu sagatavošana nav nepieciešama vai arī to sākotnējā apstrāde ir samazināta līdz minimumam, lai saglabātu pēc iespējas neizmainītu šķidrums un tajā esošo nanodaļiņu īpašības. Testēšanas laiks ir salīdzinoši neliels – sekundes vai, augstākais, dažas minūtes (11).

Piemērojot fotonu korelācijas spektroskopiju augstākas koncentrācijas vai necaurspīdīgu paraugu testēšanai, tika radīta fotonu šķērsojošās korelācijas spektroskopija (*photon cross correlation spectroscopy*), kas piemērota pat emulsiju analīzei (12).

Dinamiskās gaismas izkliedes metodei jeb fotonu korelācijas spektroskopijai ir savi trūkumi – nav iespējams noteikt daļiņu skaitu jeb koncentrāciju šķīdumā un nav iespējams mērīt fluorescējošas daļiņas.

B. Nanodaļiņu trases analīze

Nanodaļiņu trases analīze (*nanoparticle tracking analysis*) arī ir balstīta uz gaismas izkliedes metodi. Tā nodrošina informāciju par daļiņu izmēriem, izmēru sadalījumu un nanodaļiņu novērošanu paraugā reālā laikā. Paraugu suspensijas veidā novieto uz necaurspīdīga fona un, izmantojot lāzestaru, novēro nanodaļiņu kustību optiskajā mikroskopā. Iekārtā ir arī digitālā kamera, lai varētu ierakstīt daļiņu kustību. Ar datorprogrammu izveido nanodaļiņu izmēru frekvenču sadalījuma grafiku. Nanodaļiņu trases analīzes iekārtu var izmantot kopā ar fotonu korelācijas spektroskopiju, ar mērķi palielināt iegūtās informācijas apjomu un pārbaudīt tās precizitāti (13).

Nanodaļiņu izmēri tiek noteikti, novērojot katru nanodaļiņu un analizējot tās kustības ātrumu. Tā kā katra daļiņa tiek novērota atsevišķi, iespējams precīzi noteikt tās izmērus, pat ja šķīdumā ir dažādu izmēru un veidu daļiņas. Iespējams noteikt arī daļiņu skaitu vai koncentrāciju šķīdumā visiem daļiņu veidiem (gan pēc izmēra, gan pēc materiāla), (14).

C. Mikroskopijas metodes

Transmisijas elektronu mikroskopijā (*transmission electron microscopy, TEM*) elektronu staru kūlis mijiedarbojas ar paraugu, veidojot attēlu uz fotoplates vai specializētā kamerā. Paraugš jāizgatavo plānas filmas veidā – tas var sagādāt problēmas. Filmai ir jāiztur caurejošā elektronu plūsmas vakuuma kamerā, kurā paraugs tiek ievietots. Metode ir arī laikietilpīga un līdz ar to palielinās arī izmaksas (15).

Skenējošā elektronu mikroskopā (*scanning electron microscopy, SEM*) arī tiek izmantots elektronu staru kūlis, tikai šajā gadījumā skenēta tiek parauga virsma, un attēlu veido no tās izkļiedētie elektroni. SEM trūkums ir tas, ka paraugs jāievieto vakuuma kamerā un tā virsmai ir jābūt elektrību vadošai. Paraugiem ar zemu elektrovadītspēju to iespējams palielināt ar izsmidzinātu metāla pārklājumu, kā rezultātā arī skenējošā elektronu mikroskopa lietojums ir ierobežots, turklāt paraugu sagatavošanas process ir laikietilpīgs un dārgs (16). Elektronu mikroskopi pārsvarā paredzēti daļiņu virsmas struktūras analīzei (17).

Atomspēku mikroskops (*atomic force microscopy, AFM*) ir skenējošās zondes mikroskopa (*scanning probe microscopy*) paveids, kurā izmanto mehānisku zondi parauga virsmas attēla iegūšanai. Atomspēku mikroskops ir viena no visvairāk lietotajām iekārtām nanolīmeņa materiālu un vielu attēlošanai un mērīšanai. Konsoli ar nanolīmeņa zondi pārvieto pa parauga virsmu, konsoles svārstības un līdz ar to arī parauga virsma tiek fiksēta ar atstarotā lāzestara palīdzību, kuru uztver iekārtas fotodiožu matrica. Šādā veidā iespējams iegūt trīsdimensiju attēlu. Atomspēku mikroskopam ir vairāki testēšanas režīmi – kontakta režīms, bezkontakta režīms, intermitējošā kontakta režīms. Lai aplūkotu nanodaļiņas ar atomspēku mikroskopu, tām jābūt izkļiedētām gaisā vai šķīdumā, un substrātam jābūt mazāk raupjam nekā mērāmās daļiņas (18).

Pie mikroskopijas iekārtu priekšrocībām jāmin to augstā izšķirtspēja – līdz 1 nm. Galvenie trūkumi mikroskopijas metodēm saistībā ar nanodaļiņu mērīšanu ir sarežģīta paraugu sagatavošana un ar izšķirtspēju saistītas problēmas

2015/10

kristāliskiem paraugiem (vai individuālas kristāliskās daļiņas tiek korekti identificētas). Problemātiska ir arī parauga izvēle, jo ar mikroskopu iegūtais attēls ir neliela daļa no kopējā parauga, līdz ar to ir grūti noteikt vai iegūtie dati raksturo visu pētāmo objektu.

Visas minētās iekārtas ir pietiekami dārgas un to apkalpošanai ir nepieciešams apmācīts personāls. Šī iemesla dēļ vienkārša un lēta metālu un/vai metālu oksīdu nanodaļiņu koncentrācijas testēšanas metodes izstrāde ir būtiska smago metālu piesārņojuma kontrolei.

IV. PĒTĪJUMA METODIKA

Rakstā analizētā pētījuma galvenais mērķis ir veikt ar divām metodēm iegūtu rezultātu salīdzinošu analīzi un noskaidrot vai konduktometrs ir lietojams cinka oksīda nanodaļiņu koncentrācijas noteikšanai ūdens šķīdumā.

Raksta ietvaros analizēti dati, kas iegūti ar iepriekš aprakstītu metodi (19) un eksperimentu rezultāti, destilētā ūdenim pievienojot cinka oksīda nanodaļiņu pulveri (nanodaļiņu izmērs 20 nm) atšķirīgās koncentrācijās (1. tabula). Visos trijos eksperimentos pievienots vienāds nanodaļiņu apjoms, nodrošinot variantu ar vienādu ZnO koncentrāciju, lai noskaidrotu, cik stabili ir iegūtie dati.

Veicot eksperimentus ar nanodaļiņu pulveriem, nanodaļiņu koncentrācija aprēķināta pēc formulas (1):

$$W_{\text{compd}} = \frac{m_{\text{compd}}}{m_{\text{compd}} + m_{\text{slvt}}}, \quad (1)$$

kur W_{compd} – vielas masas daļa (%),

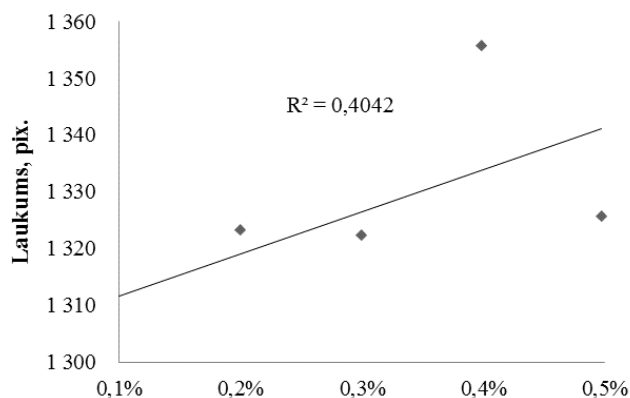
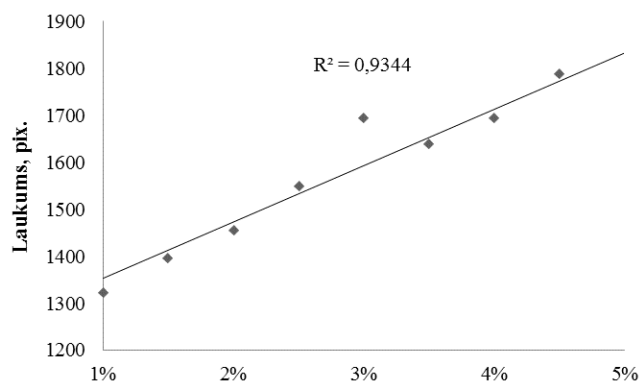
m_{compd} – vielas masa (g),

m_{slvt} – šķīdinātāja masa (g).

Eksperimentos ZnO₉, ZnO₁₀ un ZnO₁₁ lietotā destilētā ūdens ražotājs ir SIA *Statoil Fuel & Retail Latvia* (ražošanas datums 19.01.2015.), tā īpatnējā elektrovadītspēja ir $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pie temperatūras 22 °C. Šķīdumu paraugus pirms un pēc nanodaļiņu pulveru pievienošanas pārbaudīja ar konduktometru *Exttech EC100*. Tā elektrovadītspējas mērījumu diapazons ir 0–1999 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, izšķirtspēja – $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Temperatūras mērījumu diapazons ir 0–50 °C, izšķirtspēja – $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

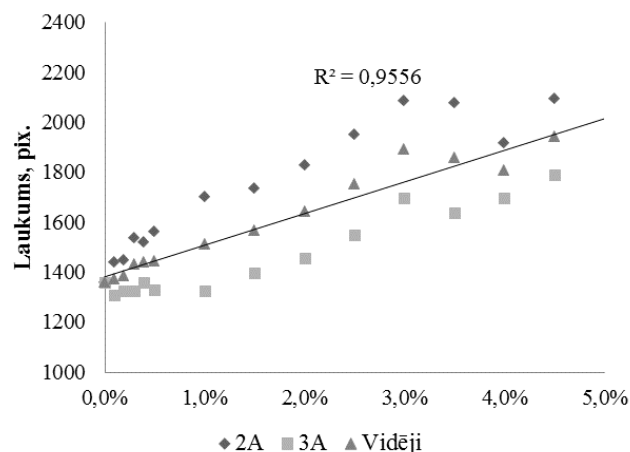
V. REZULTĀTU ANALĪZE

Mērījumi ar GDV (gas discharge visualization) kameru liecina, ka no visiem iespējamiem parametriem uz ZnO nanodaļiņu klātbūtni ūdens šķīdumā visvairāk reaģē laukuma izmēri un izolīnijas garums, bet tā kā starp šiem parametriem ir augsta korelācija ($R = 0,99$), lietderīgi izvēlēties analīzei vienu no tiem, piemēram, laukumu.



1. att. Bioelektrogrammu laukumu maiņa, mainoties ZnO koncentrācijai robežās no 1 % līdz 5 % (augšā) un no 0,1 % līdz 0,5 % (apakšā).

Salīdzinot grafikus 1. attēlā, kas iegūti viena seansa laikā, redzams, ka bioelektrogrammu laukums mainās tieši proporcionāli cinka oksīda nanodaļiņu koncentrācijai ūdens šķīdumā, ja procentuālais sastāvs ir ne mazāks par 1, to apliecina augsta determinācijas koeficienta vērtība ($R^2 = 0,93$).



2. att. Vidējo divu paralēlo mērījumu bioelektrogrammu laukumu izmaiņu raksturs, mainoties ZnO nanodaļiņu koncentrācijai šķīdumā no 0 % līdz 5 %.

Savukārt, pazeminoties koncentrācijai zem 0,5 % (1. attēls), bioelektrogrammu laukuma izmaiņu raksturs ir vairāk nejaušs

($R^2=0,4$) – izmaiņas izsauc procesam raksturīgas citas ietekmes, kas ir stiprākas.

Ja, turpretim, tiek veikta paralēlu mērījumu sērija (2. attēls), aprēķinātās vidējās laukumu vērtības ļauj izsekot koncentrācijas izmaiņu ietekmi visā pētījumam pakļautajā koncentrāciju intervālā (no 0,0 % līdz 5 %).

Tomēr sagaidāms, ka ekspluatācijas laikā tekstilijas ar ZnO nanodaļiņas saturošām nanolīmeņa virsmas apdarēm pakļaujot mazgāšanai, notekūdeņos nokļuvušo daļiņu procentuālā koncentrācija būs ļoti maza. Pieņemot, ka ūdenī nokļuvušās metālus, t.sk. cinku, saturošās nanodaļiņas veido metāla jonus, tieši šķīduma elektrovadītspējas mērījumi varētu liecināt ne tikai par šo metālu klātbūtni, bet arī dot iespēju novērtēt to koncentrāciju.

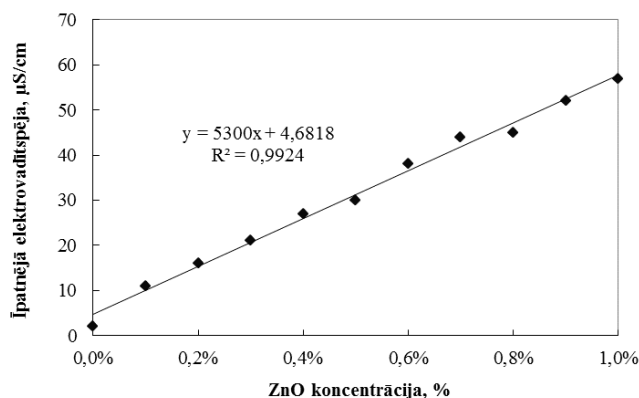
1. TABULA

EKSPERIMENTĀLO VARIANTU ĪPATNĒJĀ ELEKTROVADĪTSPĒJA

ZnO konc., %	Īpatnējā elektrovadītspēja, $\mu\text{S}/\text{cm}$			Vidējā aritmēt. elektrovadītspēja	Relat. kļūda, %
	ZnO9	ZnO10	ZnO11		
1,0	57	57	56	56,7	1,4
0,9	52	52	51	51,7	1,5
0,8	45	49	49	47,7	6,4
0,7	44	43	43	43,3	1,8
0,6	38	37	37	37,3	2,1
0,5	30	31	33	31,3	6,5
0,4	27	26	27	26,7	2,9
0,3	21	21	22	21,3	3,6
0,2	16	17	17	16,7	4,6
0,1	11	10	10	10,3	7,4
0,0	2	2	2	2	0,00

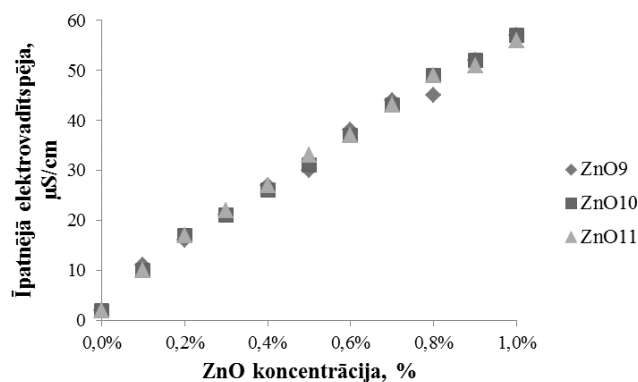
Ar konduktometru veiktie īpatnējās elektrovadītspējas trīs paralēlo mērījumu rezultāti sakopoti 1. tabulā. Aprēķināti statistikas raksturlielumi – vidējā aritmētiskā elektrovadītspēja, dispersija, amplitūda, standartnovirze, vidējā standartkļūda un vidējā relatīvā standartkļūda, kas ar ticamību 0,95 mainās robežās no 1,4 % līdz 7,4 %.

ZnO9 eksperiments



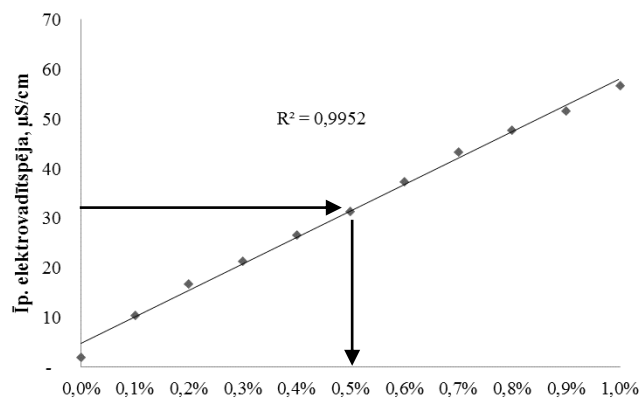
3. att. Eksperimentālā varianta ZnO9 datu kopas īpatnējā elektrovadītspēja-koncentrācija raksturojošais grafiks.

No 3. attēla grafika redzams, ka, pieaugot cinka oksīda nanodaļiņu koncentrācijai no 0 % līdz 1 %, proporcionāli pieaug šķīduma īpatnējā elektrovadītspēja; sakarība ir funkcionāla (determinācijas koeficients ir 0,99). Arī pārējiem diviem paralēlajiem variantiem vērojama cieša lineāra sakarība starp ZnO koncentrāciju un šķīduma īpatnējo elektrovadītspēju (attiecīgi determinācijas koeficients 0,995 un 0,99).



4. att. Paralēlo eksperimentālo variantu ZnO9, ZnO10 un ZnO11 īpatnējās elektrovadītspējas salīdzinājums.

Apvienojot visu trīs variantu grafikus vienā (4. attēls), labi redzams, ka rezultāti atkārtotajos eksperimentos praktiski sakrīt, tādēļ metodikā iespējams iekļaut vidējo aritmētisko grafiku (5. attēla) un aprēķinos lietot atbilstošās funkcijas vienādojumu (2).



5. att. Grafiks ZnO nanodaļiņu koncentrācijas prognozei ūdens šķīdumā pēc trīs paraugu vidējās īpatnējās elektrovadītspējas.

Regresijas analīzes rezultātā iegūts lineārs vienādojums (2), kas apraksta cinka oksīda nanodaļiņu (izmērs 20 nm) koncentrācijas un īpatnējās elektrovadītspējas savstarpējo sakarību:

$$y = 5330,3x + 4,7121 \quad (2)$$

kur x – ZnO nanodaļiņu (izm. 20 nm) koncentrācija,
 y – īpatnējā elektrovadītspēja.

Veicot algebriskus pārveidojumus, ar iegūto vienādojumu (3) var aprēķināt ZnO nanodaļiņu koncentrāciju šķīdumā, ja ir zināma šķidrums īpatnējā elektrovadītspēja:

$$x = \frac{y - 4,7121}{5330,3} \quad (3)$$

Iepriekš veiktos pētījumos (20) secināts, ka, mazgājot ar nanodaļiņām pārklātu tekstiliju destilētā ūdenī, atdalās ne tikai nanodaļiņas no pārklājuma, bet arī tekstilšķiedras un citi apdares materiāli. Tādēļ iegūtos īpatnējās elektrovadītspējas rezultātus nepieciešams koriģēt pirms tos ievada izteiksmē nanodaļiņu koncentrācijas aprēķinam ūdenī. Īpatnējās elektrovadītspējas korekciju iegūst, ja mazgā destilētā ūdenī paraugus bez nanodaļiņas saturoša pārklājuma un iegūto īpatnējās elektrovadītspējas rezultātu atskaita no mērījuma, kas iegūts, mazgājot ar nanodaļiņām pārklātu tekstiliju. Ievadot aprēķināto starpību vienādojumā (3), iegūst nanodaļiņu koncentrāciju konkrētajā šķīdumā.

Tā kā relatīvās kļūdas izmaiņu raksturā nav saskatāmas tendences (1. tabula), tad, ja tas nepieciešams, relatīvo kļūdu iespējams vienkārši samazināt, palielinot paralēlo mērījumu skaitu. Pēc šādas shēmas izveidota datu bāze ar dažāda sastāva un izmēra metālus saturošām nanodaļiņu koncentrāciju- elektrovadītspēju raksturojošajiem vienādojumiem dos iespēju samērā vienkārši noteikt to koncentrāciju šķīdumā.

VI. SECINĀJUMI

Tekstiliju testēšanas metodika ar nanolīmeņa metālu savienojumus saturošiem pārklājumiem šobrīd ir izstrādēta procesā, visas ievadā apskatītās metodes ir vai nu pārāk sarežģītas, realizējamas uz komplicēta dārga aprīkojuma vai prasa darba un materiālu ietilpīgu paraugu sagatavošanas procesu.

Publikācijā veiktā divu piedāvāto tehnoloģiju salīdzinošā analīze parāda, ka, salīdzinot paralēlos mērījumos iegūto bioelektrogrammu vidējos laukumus vai vidējos izolīniju garumus, iespējams izsekot metālus saturošu nanodaļiņu koncentrācijai, ja tā ir ne mazāka par 1 masas %. Ja sagaidāmā koncentrācija ir zema, šķīduma īpatnējās elektrovadītspējas mērījumi ļauj precīzi noteikt nanodaļiņu koncentrāciju, bet šim nolūkam jāizveido datu bāze, kurā iekļauti aprēķiniem nepieciešamie resursi un metodika paraugu sagatavošanai.

Mērījumi, kas veikti ar konduktometru ir samērā stabili un atkarīgi, iekārta ir piemērota mērījumu veikšanai destilētā ūdenī, kam pievienotas cinka oksīda nanodaļiņas.

Nemot vērā to, ka konduktometra izmaksas ir salīdzinoši zemas no 28 EUR līdz 200 EUR (21), iekārta ir vienkārša lietošanā un iegūtie mērījumu rezultāti ir ar augstu precizitāti, var uzskatīt, ka konduktometrs ir piemērots metālus saturošu nanodaļiņu koncentrācijas noteikšanai destilētā ūdenī.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Donaldson, K., Li, X.Y., Mac, N.W. Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29, pp. 553–560. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)00464-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00464-3)

2. Warheit, D.B., Laurence, B.R., Reed, K.L., et al. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicological Sciences*, 2004, 77, pp. 117–125. <http://dx.doi.org/10.1093/toxsci/kfg228>
3. Kļaviņš, M., Roska, A. *Toksiskās vielas vidē*. Rīga: LU, 1998.
4. Kļaviņš, M. *Vides piesārņojums un tā iedarbība*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2012.
5. Baķe, M.A. Biological monitoring of metals as indicators of pollution. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences*, 1998, 52, pp. 24–28.
6. Chen, Z., Meng, H., Xing, G., et al. Acute Toxicological Effects of Copper Nanoparticles in Vivo. *Toxicology Letters*, 2006, 163, pp. 109–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.10.003>
7. Zhu, X., Zhu, L., Duan, Z., et al. Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2008, 43, (3), pp. 278–284. <http://dx.doi.org/10.1080/10934520701792779>
8. Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., et al. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 2008, 71, (7), pp. 1308–1316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.047>
9. Wiench, K., Wohlleben, W., Hisgen, V., et al. Acute and chronic effects of nano- and non-nanoscale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 2009, 76, (10), pp. 1356–1365. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.06.025>
10. Jeng, H.A., Swanson, J. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2006, 41, (12), pp. 2699–2711. <http://dx.doi.org/10.1080/10934520600966177>
11. Berne, B.J., Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: with Applications in Chemistry, Biology, Physics*. Ontario: General Publishing Company, 2000.
12. Photon Cross Correlation Spectroscopy [tiešsaiste]. Clausthal-Zellerfeld: Sympatec GmbH – [skatīts 12.09.2012.]. Pieejams: <http://www.sympatec.com/PCCS/PCCS.html>
13. Elersawi, A. *World of Nanobioengineering. Potential Big Ideas for the Future*. Bloomington: AuthorHouse, 2010.
14. NanoSight's Technology [tiešsaiste]. Malvern: NanoSight – [skatīts 5.04.2011.]. Pieejams: <http://www.nanosight.com/technology/nanosights-technology>
15. Williams, D.B. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Second Edition*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
16. Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. Second Edition*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5>
17. JSM-6701F Scanning Electron Microscope [tiešsaiste]. Tokyo: JEOL – [skatīts 25.01.2012.]. Pieejams: <http://www.jeol.com/PRODUCTS/ElectronOptics/ScanningElectronMicroscopesSEM/SemiInLensFE/JSM6701F/tabid/115/Default.aspx>
18. Eaton, P., West P. *Atomic Force Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, 2010. <http://dx.doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001>
19. Trumsina, E., Kukle, S., Zommere, G. The Technological Development of Testing Methodology for Textile Zinc Oxide Coating Durability Determination. *Material Science. Textile and Clothing Technology*, 2012, vol. 7, pp. 17–22.
20. Trumsina, E., Kukle, S., Zommere, G. Metal Coated Textile Testing with GDV Method: Raw Material Influence on the Parameters of GDV Electrograms. *Material Science. Textile and Clothing Technology*, 2012, 7, pp. 107–112.
21. Konduktometri (EC) un TDS mērītāji [tiešsaiste]. Rīga: Termometri.lv – [skatīts 10.11.2015.]. Pieejams: <http://www.termometri.lv/lv/87-konduktometri-ec-un-tds-meritaji>



Eva Trumsina, Mg. sc. ing. (Professional Master's degree in Material Design and Technology, Riga Technical University in 2009) was a researcher at the Institute of Textile Materials Technologies and Design, Riga Technical University (2009–2012). Work experience: garment designer at *Burdas Salons Ltd.* (2002–2004), garment designer at *Kreps Ltd.* (2001–2002). Research interests: testing of metal overlaid textile materials, appraisal of positive effects and possible detriments.

Address: Institute of Design Technologies, Riga Technical University, Kipsalass str. 6, LV-1048, Latvia
E-mail: eva_trumsina@inbox.lv



Silvija Kukle is a Professor at the Institute of Design Technologies, Riga Technical University. She received the qualification Engineer-Technologist in 1965. In 1977 she received the degree of Candidate of Technical Sciences. In 1991 she received Doctoral degree in Engineering Sciences. She was awarded *Dr. habil. sc. ing.* degree in 1993 and has been a Professor since 1994. She is the Head of the Department of Technology and Design.

Address: Institute of Design Technologies, Riga Technical University,
Kipsalass str. 6, LV-1048, Latvia
E-mail: Silvija.Kukle@rtu.lv

Eva Trumsina, Silvia Kukle. Methods for assessment of concentration of zinc oxide nanoparticles in aqueous solution

The main objective of this study was to perform comparative analysis of results acquired with two methods and to find out if the conductivity meter is applicable for determination of concentration of zinc oxide nanoparticles in aqueous solution. Analysed data that was obtained using methodology described previously – using GDV camera for measurements and results obtained using conductivity meter by checking the specific electric conductance of distilled water admixed with zinc oxide nanoparticles in different concentrations. Comparative analysis of two investigated technologies show that parallel measurements obtained average areas or average isoline lengths of the bioelectrograms that can trace metal containing nanoparticle concentrations if the concentration is not less than 1 wt.%. If the expected concentration is low, specific electrical conductance of the solution allows pinpointing nanoparticle concentration, but a database that contains the resources needed for the calculations and methodology for sample preparation for this purpose must be created. Previously performed studies conclude that washing textiles coated with nanoparticles in distilled water separates not only nanoparticles from the coating, but also textile fibres and other finishes. Therefore, the obtained results of the specific electric conductance must be adjusted before they are used to calculate the concentration of nanoparticles. Study found that the measurements made using conductivity meter are stable and repeatable; the device is suitable for measurements in distilled water with added zinc oxide nanoparticles. Taking into account that the cost of conductivity meter is relatively low, the device is easy to use and obtained results have high accuracy. Thus, it can be assumed that conductivity meter is suitable for determination of concentration of metal-containing nanoparticles in distilled water.

Эва Трумсина, Сильвия Кукле. Методы оценки концентрации наночастиц оксида цинка в водном растворе

Основной целью проведенного исследования является выполнение сравнительного анализа результатов, полученных двумя методами, и выяснение возможности использования кондуктометра для определения концентрации наночастиц оксида цинка в водном растворе. В рамках настоящей статьи проанализированы данные, полученные по описанной ранее методике, в которой для получения измерений используются ГРВ-камера и экспериментальные результаты, полученные при проверке кондуктометром дистиллированной воды после добавления порошка наночастиц оксида цинка в различных концентрациях. Предложенный в публикации сравнительный анализ двух технологий показывает, что результаты параллельных измерений совпадают и по средней площади и средней длины изолиний биоэлектрограмм можно проследить концентрацию металлов, содержащих наночастицы, если она не менее 1% от общей массы. Если ожидаемая концентрация низка, измерение удельной электрической проводимости раствора позволяет точно определить концентрацию наночастиц, но для этого нужно создать базу данных, которая содержит ресурсы, необходимые для расчетов, и методологию для подготовки образцов. В ранее выполненном исследовании сделан вывод о том, что в процессе мытья текстиля, покрытого наночастицами, в дистиллированной воде отделяются не только наночастицы из перекрытия, но также текстильные волокна и другие отделки. Поэтому полученные результаты удельной электрической проводимости необходимо откорректировать прежде, чем вводить выражение для вычисления концентрации наночастиц в воде. Исследование показало, что измерения, проведенные кондуктометром, достаточно стабильные и повторяющиеся, из чего следует, что устройство подходит для измерения дистиллированной воды с добавленными наночастицами оксида цинка. Учитывая то, что устройство является простым в использовании, и стоимость кондуктометра относительно низкая, а полученные результаты измерений обеспечивают высокую точность, можно предположить, что кондуктометр подходит для определения концентрации металлов, содержащих наночастицы в дистиллированной воде.