

Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП "ВНИИФТРИ")

*На правах рукописи*



Беленький Дмитрий Ильич

«РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ И  
ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦЫ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В  
ЖИДКОСТЯХ»

05.11.15 Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Менделеево, 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП "ВНИИФТРИ")

Научный руководитель:

кандидат технических наук, Добровольский Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

Левин Александр Давидович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений (ФГУП «ВНИИОФИ»), 119361, г. Москва, Озёрная ул., 46;

Кулябина Елена Валериевна, кандидат технических наук, начальник лаборатории метрологического обеспечения биологических и информационных технологий Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ФГУП "ВНИИМС") 119361, г. Москва, Озёрная ул., 46;

Ведущая организация (предприятие):

Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева", (ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"), 190005, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 19

Защита состоится 24 ноября 2021 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 308.005.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» по адресу: 141570, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево, корпус 25, аудитория 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений».

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук

М. В. Балаханов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы исследования.* Явление дзета - потенциала может трактоваться самым различным образом, так его определение встречается во множестве базовых монографий [1-5] и трактуется часто либо как потенциал на плоскости скольжения, возникающий в процессе движения заряженных частиц при приложении внешнего электрического поля к коллоидным системам, как мера интенсивности электрокинетических явлений, либо же как характеристика устойчивости коллоидной системы.

Несмотря на большое количество интерпретаций, общим фактом остается то, что дзета-потенциал - это параметр, который может быть использован для оценки долговременной стабильности суспензий и эмульсий, а также для изучения морфологии поверхности и адсорбции ионов на частицах и прочих поверхностях, контактирующих с жидкостью, и зависит от факторов и характеристик исходной системы [6].

Значение дзета-потенциала может быть получено по принципу измерения [7] электрофоретической подвижности, посредством обработки экспериментальных данных в рамках известных теоретических моделей. На сегодняшний день, в соответствии со стандартами ISO 13099-1:2012, ISO 13099-3:2012, ISO 13099-3:2014, выделяют 3 основные группы методов определения электрофоретической подвижности: оптические, кинетические и акустические. В рамках этих групп методов существует множество различных теорий, которые справедливы для определенных условий и для определенных групп дисперсных систем. Актуальность измерений дзета-потенциала заключается в том, что его величина связана с агрегативной устойчивостью коллоидных суспензий [6].

Для дисперсной фазы высокое абсолютное значение дзета-потенциала означает устойчивость к агрегации. Когда величина дзета-потенциала приближается к нулю, притяжение между частицами возрастает и частицы флокулируют, агрегируют и коагулируют. Таким образом, коллоидные частицы с высоким абсолютным значением дзета-потенциала электрически стабильны, в то время как частицы с низким абсолютным значением дзета-потенциала могут агрегировать, коагулировать и флокулировать [6].

Из вышеуказанного следует, что исследование влияния различных факторов на изменение значения дзета-потенциала является важнейшей задачей в данной области.

Как известно, создание системы метрологического обеспечения измерений единицы конкретной величины, опирающейся на Государственный первичный эталон оправдано при широкой востребованности измерений этих величин. Фактическое количество измерителей дзета-потенциала, построенных на реализации различных принципов (на основе детектирования доплеровского сдвига; прямой визуализации фронта массопереноса при электрофорезе; потенциометрии), оценивается до нескольких сотен типов измерительных устройств (приборов) с заявленными производителями пределами относительной погрешности порядка 20 %. Потребность рынка в таких приборах оценивается в разы выше [8].

Модернизация Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163 (далее - ГЭТ 163) с целью обеспечения единства измерений дзета-потенциала суспензий и эмульсий частиц играет и своеобразную стимулирующую роль по внедрению этого вида измерений в практические и фундаментальные исследования. Метрологическое обеспечение данных измерений позволяет проводить испытания в целях утверждения типа средств измерений дзета-потенциала, что позволяет использовать средства измерений дзета-потенциала в сфере государственного регулирования, как прошедшие испытания на повторяемость и воспроизводимость.

### **Степень разработанности темы исследования**

Электрокинетические явления, строение двойного электрического слоя, а также возникновение электрического потенциала на разделе границ сред исследуются учеными по всему миру уже более двухсот лет, однако, наиболее известные открытия в области применения теории двойного электрического слоя и электрокинетического или дзета-потенциала связаны с такими именами как Ошима, Хантер, О'Брайн, Вайт, Смолуховский, Овербек и др.

В начале 20 века М. Смолуховский дал теоретическое описание электрокинетическим процессам в коллоидных системах, основываясь на трудах Гельмгольца (Smoluchowski, Maryan. "Przyczynek do teoryi endosm ozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych", 1903). Его теория стала основой для всех последующих исследований и применяется до сих пор, так как подходит для коллоидных систем с частицами любых размеров и концентраций. Однако, в ней существует ряд ограничений и приближений, например, она справедлива для очень тонкого двойного электрического слоя, намного меньше, чем радиус частиц и не учитывает вклад поверхностной проводимости частиц.

В 1943 году Дж. Овербек (Overbeek, J.Th.G. "Theory of electrophoresis — The relaxation effect", 1943) уточнил теорию Смолуховского и описал теорию, учитывающую вклад поверхностной проводимости и малые числа Духина как для электрокинетических, так и для электроакустических явлений.

Одним из наиболее значимых этапов в исследовании теории дзета-потенциала стала работа О'Брайна и Вайта (Richard W. O'Brien and Lee R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, 1978), в которой ученые рассмотрели уравнения, управляющие распределениями и скоростями ионов, электростатическим потенциалом и полем гидродинамического течения вокруг твердой коллоидной частицы в приложенном электрическом поле. Используя линейность уравнений, определяющих электрофоретическую подвижность, было показано, что для коллоидной частицы любой формы подвижность не зависит от диэлектрических свойств частицы и электростатических граничных условий на поверхности частицы. Подвижность зависит только от размера и формы частиц, свойств раствора электролита, в котором они взвешены, и заряда внутри или электростатического потенциала на гидродинамической плоскости сдвига в отсутствие приложенного поля или какого-либо макроскопического движения.

В рамках данной работы были получены новые выражения для сил, действующих на частицу в приложенном электрическом поле, а также предложен вариант программы для расчета дзета-потенциала.

Новый взгляд на практическое применение измерений дзета-потенциала дали работы Хантера (R. J. Hunter. Zeta Potential In Colloid Science-Theory and Application, 1981) и Ошима (более 300 работ на протяжении 50 лет), посвященные зависимости стабильности реальных коллоидных систем от значений дзета-потенциала.

### **Цели и задачи**

Целью настоящей работы являются разработка эталонных средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала частиц. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Анализ существующих методов воспроизведения и измерений дзета-потенциала частиц в жидкостях и разработка комплексированного метода, реализованный в созданном комплексе эталонных средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала.

2. Разработка комплекса эталонных средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

3. Исследование метрологических характеристик разработанного комплекса средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

4. Разработка средств передачи дзета-потенциала частиц в жидкостях.

5. Исследование метрологических характеристик средств передачи дзета-потенциала частиц в жидкостях.

6. Разработка порядка передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

**Объект исследования** – дзета-потенциал частиц в жидких средах в диапазоне от минус 150 до плюс 150 мВ.

**Предмет исследования** – методы и средства измерений дзета-потенциала частиц.

### **Научная новизна**

1. Впервые обосновано и реализовано применение супрамолекулярных систем на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра, N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра в качестве средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях в диапазоне от минус 150 до плюс 150 мВ.

2. Впервые созданы меры дзета-потенциала частиц в жидкостях с максимальной нестабильностью характеристик за год не более  $\pm 4$  %, позволяющие обеспечить передачу единицы от первичного эталона рабочим эталонам и средствам измерений.

3. Усовершенствован Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020 в части функциональных возможностей по измерению дзета-потенциала частиц в жидкостях.

### **Практическая значимость работы**

Создание эталонного комплекса воспроизведения, хранения и передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях, что позволит удовлетворить потребности промышленности в метрологическом обеспечении данной области измерений, а также в разработке и создании средств передачи единицы дзета-потенциала, которые могут быть применены при поверке, калибровке и испытаниях в целях утверждения типа (ИЦУТ) средств измерений. Данные

средства можно использовать для проведения пилотных и ключевых международных сличений в рамках консультативного комитета по количеству вещества (CCQM), что повысит статус отечественной науки на международном уровне.

#### **Методология и методы исследования**

В ходе решения поставленных задач и достижения основной цели исследования применялись методы физической химии, в частности, коллоидной химии. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием математической статистики.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Удовлетворены требования промышленности по измерению дзета-потенциала частиц в жидкостях путем исследования и комплексирования методов измерения дзета-потенциала частиц в диапазоне от минус 150 до плюс 150 мВ с расширенной неопределенностью измерений ( $k=2$ ) менее 5 %.

2. Значения неисключенной систематической погрешности измерений при воспроизведении единицы дзета-потенциала частиц в жидкости и среднего квадратического отклонения результатов измерений дзета-потенциала на созданном комплексе эталонных средств не превышают  $\pm 3$  %.

3. Использование разработанных супрамолекулярных систем на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра, N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра в качестве средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях обеспечивает передачу единицы в существующем диапазоне значений от минус 150 до плюс 150 мВ.

4. Средства передачи единицы дзета-потенциала на основе супрамолекулярных систем обеспечивают максимальную нестабильность метрологических характеристик не более  $\pm 4$  % на протяжении 1 года.

**Достоверность и обоснованность** результатов исследования подтверждается: корректным использованием существующих методов измерений; соответствием расчетных данных данным, полученным в экспериментах; проведением экспериментальных исследований разными методами.

Основные положения и результаты диссертации докладывались автором на более чем 10 российских (всероссийских) и международных конференциях.

Результаты работы прошли апробацию и внедрены при проведении совершенствования Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020 и позволили расширить перечень воспроизводимых, хранимых и передаваемых эталоном единиц, а именно – дзета-потенциала частиц в жидкостях.

Получен патент на изобретение № 2746992 от 23.04.2021 г. "Способ получения стандартов сравнения для измерения электрокинетического (дзета) потенциала", заявка № 2020125729 от 03.08.2020.

**Реализация результатов работы.** Результаты работы внедрены при совершенствовании Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2010 и нашли применение при поверке, калибровке и испытаниях в целях утверждения типа средств измерений. В рамках работы получено 2 акта о внедрении.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 3 - в изданиях из базы Web of Science и Scopus.

***Соответствие диссертации научной специальности.***

Диссертационная работа соответствует специальности 05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение. Разработанный комплекс эталонных средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала соответствует специальности 05.11.15 "Метрология и метрологическое обеспечение" в части:

1. п. 2 "Совершенствование научно-методических, технико-экономических и других основ метрологического обеспечения для повышения эффективного управления народным хозяйством";
2. п. 4 "Совершенствование системы обеспечения единства измерений в стране";
3. п. 5 "Разработка и внедрение новых государственных эталонов единиц физических величин, позволяющих существенно повысить единство и точность измерений".



***Структура и объем работы.*** Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов, списка литературы из 58 наименований и приложений. Содержание работы изложено на 102 страницах, содержит 39 рисунков, 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, указаны цель и задачи работы, сформулированы выносимые на защиту положения, раскрыты научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проводится обобщение литературных данных о дзета-потенциале и электрофоретической подвижности, теоретических подходах и моделях.

В ходе анализа электрокинетических явлений установлено, что при измерениях дзета-потенциала важным элементом является выбор теории. Существуют элементарные и модифицированные теории дзета-потенциала [9,10]. В главе 1 описаны подходы к определению дзета-потенциала частиц в жидкости и сформулированы основные ограничения при выборе подходов:

- Единого теоретического описания дзета-потенциала для всех реальных дисперсных систем не существует.
- Существующие различные теории дзета-потенциала, действительны для реальных дисперсных систем только при определенных условиях.
- Каждая теория дзета-потенциала имеет ограниченную область применения.
- Применение теории дзета-потенциала вне соответствующей области приводит к существенной погрешности измерений.

**Вторая глава** посвящена анализу методов измерений дзета-потенциала и разработке комплексированного метода, положенного в основу эталонного комплекса.

Для разработки комплексированного метода измерений дзета-потенциала частиц в жидкостях и средств воспроизведения единицы дзета-потенциала рассмотрены следующие существующие методы:

1. электроакустический метод;
2. метод микроэлектрофореза;
3. комбинация оптических методов – PALS + ELS.

В рамках главы 2 производился анализ неопределенности измерений типа Б дзета-потенциала каждым методом.

Разработанный комплексированный метод измерений включает следующие методы:

1. комбинация оптических методов PALS + ELS;
2. метод микроэлектрофореза.

Комплексирование электрокинетических и оптических методов обеспечивает диапазон измерений дзета-потенциала частиц в жидкостях от минус 150 до плюс 150 мВ с расширенной неопределенностью измерений ( $k=2$ ) менее 5 %.

Метод микроэлектрофореза является первичным и позволяет непосредственно измерять электрофоретическую подвижность и рассчитывать дзета-потенциал в соответствии с теоретической моделью, описывающей реальную систему в эксперименте. Данный метод является гибким в применении, а также прослеживаемым к эталонам единиц величин вольта, метра и секунды, так как в процессе измерения роль играют путь частицы, напряжение между электродами и время движения частицы. Также метод микроэлектрофореза позволяет проводить измерения дзета-потенциала как фронта частиц, так и единичных частиц, что может быть полезно при некоторых экспериментальных работах. Однако, единственным существенным недостатком данного метода является зависимость величины погрешности измерений от человеческого фактора, т.е. операторная погрешность, которую, тем не менее, возможно минимизировать при автоматизации отсчета времени и пройденного частицей пути.

Комбинация оптических методов PALS + ELS является эквивалентной и выбрана с учетом ее высокой точности, широкого диапазона решаемых задач и применяемых теорий (как элементарных так и модифицированных), низкой операторной погрешности, достаточного большого диапазона размеров частиц для которых могут проводиться измерения (от единиц нанометров до десятков микрометров).

Методы, предполагающие заполнение гелем ячейки и отсеянные как имеющие крайне большую (достигающую десятков процентов) операторную погрешность, тем не менее в целом являются экспресс-методами для лабораторных анализов при изучении свойств белков и нуклеиновых кислот.

Акустический метод является узким по области применения, так как подходит для небольшого количества концентрированных реальных систем, а также имеет наибольшую неопределенность типа Б в силу большого количества влияющих факторов.

Метод анализа траекторий наночастиц является модификацией метода микроэлектрофореза с большей степенью автоматизации, но он также был исключен, в силу высокой стоимости технических реализаций и отсутствия значительных отличий результатов измерений от первичного метода.

**Третья глава** посвящена разработке комплекса эталонных средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала, а также исследованию его метрологических характеристик.

В состав комплекса эталонных средств воспроизведения единицы дзета-потенциала вошли 2 системы: микроэлектрофоретическая и основанная на комбинации методов PALS + ELS. Характеристики составных частей комплекса приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики составных частей комплекса

Составная часть	Рабочий диапазон размеров измеряемых частиц, мкм	Рабочий диапазон счетных концентраций измеряемых частиц, см <sup>-3</sup>	Диапазон измерений дзета-потенциала частиц, мВ
Метод микроэлектрофореза	от 5 до 200	от 10 до 100	от -150 до +150 мВ
Методы PALS + ELS	от 0,001 до 10	от 70 до 1000	от -150 до +150 мВ

Для технической реализации метода микроэлектрофореза обозначен ряд критериев, которым должна удовлетворять аппаратура:

1. Возможность фокусировки камеры в неподвижном слое для исключения систематической погрешности от электроосмотического движения жидкости.

2. Отсутствие пузырьков газа в процессе измерения. Здесь стоит дать пояснение - после подачи напряжения на электроды из-за электролиза молекул воды (при работе в водной среде) происходит выделение газов на каждом электроде. Пузырьки газа распознаются как частицы при автоматическом анализе образца и вносят искажение в картину реальной системы при ручном анализе. Размер пузырьков составляет от единиц нанометров до десятков и сотен микрометров, что делает дальнейшее исследование свойств образца невозможным.

3. Возможность приложение напряжения к электродам в широком диапазоне значений (от 20 до 300 В) для работы как со слабозаряженными системами, так и с сильнозаряженными.

4. Термостабилизация электрофоретической ячейки или наличие датчика температуры для контроля параметров среды и внесения поправок.

Электрофоретическая ячейка изготовлена из полированного плавленного кварца и тефлона и выдерживает как водные системы, так и органические растворители. Применение указанных материалов позволило добиться устойчивости к химическим веществам и механическим повреждениям (царапинам), и позволяет производить фокусировку камеры в неподвижном слое жидкости (критерий 1). В соответствии с критерием 2 камера катода открытая и выделяющийся в процессе измерений водород не попадает в образец. Камера анода закрытая, потому при образовании кислорода он должен вытеснять жидкость. В результате жидкость в трубке ячейки будет сдвигаться в сторону катода, приводя к ошибке в наблюдении коллоидных частиц. Данная ошибка является систематической составляющей погрешности и для ее устранения применяется молибденовый анод. Молибден соединяется с молекулами кислорода при их выделении, не давая образоваться пузырькам.

С помощью блока регулировки параметров существует возможность подачи напряжения на электроды в диапазоне от 20 до 300 В, а погружной термодатчик позволяет измерять температуру системы в процессе измерений для внесения необходимых корректировок в расчеты (критерии 3 и 4).

Составная часть комплекса эталонных средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях на основе комбинации методов PALS + ELS реализована на базе прибора Zetasizer Nano ZS, отобранного на заводе-производителе из серии как наилучшего по характеристикам элементной базы. Процесс измерений электрофоретической подвижности и дзета-потенциала частиц автоматизирован полностью, за исключением процесса пробоподготовки.

В ходе измерений, пузырьки газа, растворенного в пробе, выделяются из-за приложения напряжения на электроды и распознаются прибором в качестве частиц, что вызывает большую систематическую погрешность (более 2 %). Для устранения данной систематической погрешности система доработана включением в нее дегазатора, в который до начала процесса измерений под давлением поступает образец. Внутри дегазатора расположена полупроницаемая мембрана, пропускающая газы и не пропускающая исследуемую суспензию.

Для обеспечения работы с реальными системами разной природы прибор доработан включением в его состав автотитратора с погружным электродом, позволяющего контролировать и изменять рН системы для

нахождения изоэлектрических точек образцов и исследования влияния рН и ионной силы среды на значения дзета-потенциала частиц.

Для разработанного комплекса эталонных средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц на основе метода микроэлектрофореза и комбинации оптических методов PALS+ELS вычислены значения среднего квадратического отклонения  $S$  (СКО), доверительных границ неисключенной систематической погрешности  $\Theta_{\Sigma}$  (НСП) при доверительной вероятности  $P=0,99$ , неопределенности типа А  $u_a$ , неопределенности типа Б  $u_b$ , суммарной стандартной неопределенности  $u_c$  и расширенной неопределенности измерений  $U$  при коэффициенте охвата  $k=2$ .

В качестве образца применялся стандартный образец SRM 1980, прослеживаемый к Национальному институту метрологии США NIST.

Данный образец обеспечивает воспроизведение электрофоретической подвижности частиц в точке  $2,53 \frac{\text{мкм} \cdot \text{см}}{\text{В} \cdot \text{с}}$  (соответствует дзета-потенциалу плюс 51 мВ) с расширенной неопределенностью измерений ( $k=2$ )  $0,12 \frac{\text{мкм} \cdot \text{см}}{\text{В} \cdot \text{с}}$ . Образец, созданный в США, является стабильным, однако обеспечивает воспроизведение только одного значения дзета-потенциала. Это вызвано, прежде всего, негибкостью исходных материалов и условий существования образца в стабильном виде. Для создания SRM 1980 использован гётит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), суспензия которого показала стабильные значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала в растворе электролита с  $\text{pH} = 2,5$ . SRM 1980 применялся при исследованиях эталонного комплекса из-за отсутствия в мире других образцов с утвержденными метрологическими характеристиками.

Обобщенные результаты определения метрологических характеристик разработанного эталонного комплекса приведены в таблице 2.

Таблица 2. Обобщенные результаты определения метрологических характеристик разработанного комплекса эталонных средств

Метод измерения	
метод микроэлектрофореза	PALS+ELS
$S, \%$	
2,30	2,20
$\Theta, \%$	
2,10	2,40
$u_a, \%$	
0,80	0,70
$u_b, \%$	
0,90	1,00
$u_c, \%$	
1,21	1,23
$U, \%$	
2,41	2,45

В рамках разработки средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в главе 3 определены основные критерии выбора и выбор исходных материалов, произведен подбор условий синтеза средств передачи и создана линейка образцов для передачи единицы дзета-потенциала частиц в диапазоне от минус 150 до плюс 150 мВ.

Критериями выбора исходных материалов являлись:

1. Сферичность частиц. Этот критерий крайне важен для оптических методов измерения дзета-потенциала, так как в расчетах характеристикой размера частиц применяется эквивалентный диаметр и любое отклонение от сферичности вызывает дополнительную погрешность;
2. возможность варьирования поверхностного заряда частиц для получения дзета-потенциала в диапазоне значений от минус 150 до плюс 150 мВ;
3. доступность исходных веществ и воспроизводимость их начальных характеристик.

В качестве возможных исходных веществ было рассмотрено более 30 материалов на основе латексных сфер, белков и белковых соединений, супрамолекулярных систем, оксидов веществ, наночастиц чистых веществ, липидов.

Всем трем критериям удовлетворяли только существующие меры размера и счетной концентрации частиц на основе полистирольных латексных сфер, бычий сывороточный альбумин и супрамолекулярные системы, синтезируемых совместно с кафедрой физической химии ТвГУ. Суспензии металлических наночастиц и оксидов металлов оказались непригодны для работы на их основе, так как подвержены слишком большому количеству разрушающих факторов (свет, нагрев свыше 30 °С, окисление при доступе воздуха).

В ходе работы установлено, что самыми распространенными модификаторами поверхности для полистирольных латексных сфер являются карбоксильные группы, которые в наиболее распространенном диапазоне рН обеспечивают наличие отрицательного поверхностного заряда на частицах латекса. Данный факт привел к тому, что при измерении дзета-потенциала частиц латексных сфер с модифицированной поверхностью, в результате получался пик в области отрицательных значений дзета-потенциала (от -30 до -60 мВ в зависимости от модификатора). Результаты измерений представлены на рисунке 1.

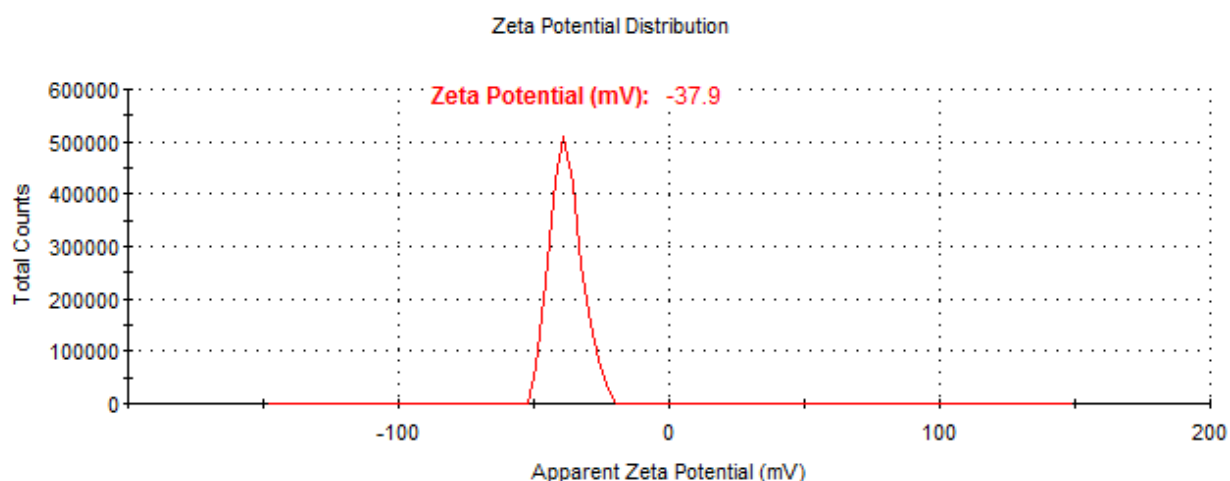


Рисунок 1. Измеренное значение (среднее по результатам 10 измерений) дзета-потенциала частиц латекса с поверхностью, модифицированной гидроксильными группами

Данные результаты делают невозможным создание на основе полистирольных латексных сфер средств передачи единицы дзета-потенциала во всем требуемом диапазоне.



При исследовании частиц бычьего сывороточного альбумина (БСА) определены оптимальные значения концентрации БСА, pH среды и типов буферных растворов для получения стабильных суспензий. Результаты измерений (средние значения по результатам 10 измерений) полученных образцов представлены в таблице 3 и на рисунках 2-4.

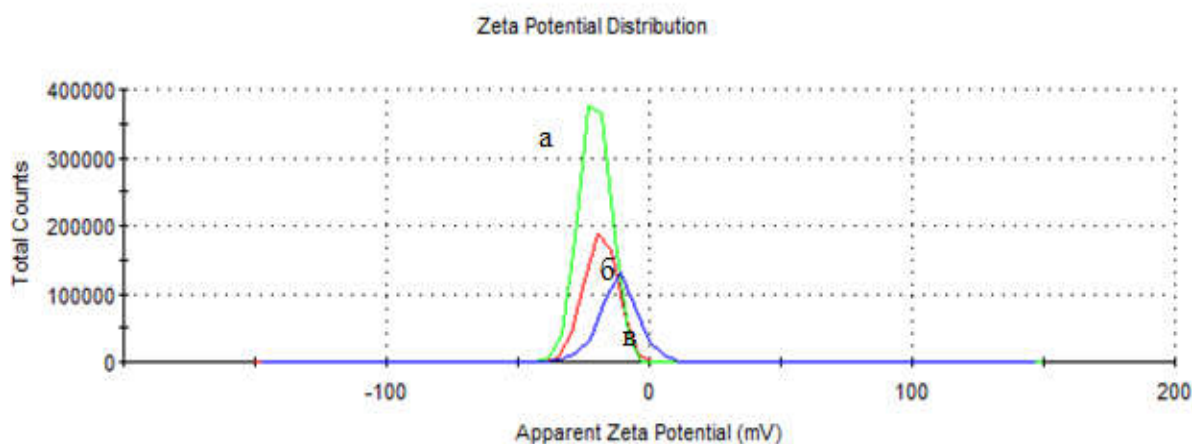


Рисунок 2. Результаты измерений (средние значения) дзета-потенциала частиц альбумина в буфере MES. а) с pH=6,2 ( $\zeta$ =-20,9 мВ); б) с pH=6,9 ( $\zeta$ =-18,5 мВ); в) с pH=7,3 ( $\zeta$ =-11,7 мВ)

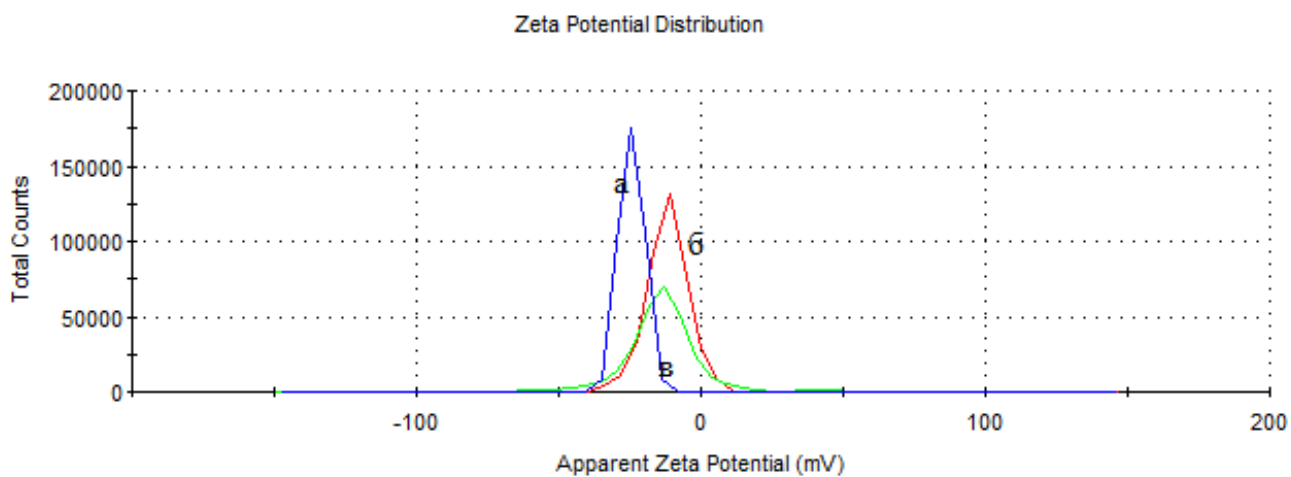


Рисунок 3. Результаты измерений (средние значения) дзета-потенциала частиц альбумина в буфере PIPES. а) с pH=5,5 ( $\zeta$ =-24,4 мВ); б) с pH=5,9 ( $\zeta$ =-11,5 мВ); в) с pH=6,2 ( $\zeta$ =-14,2 мВ)

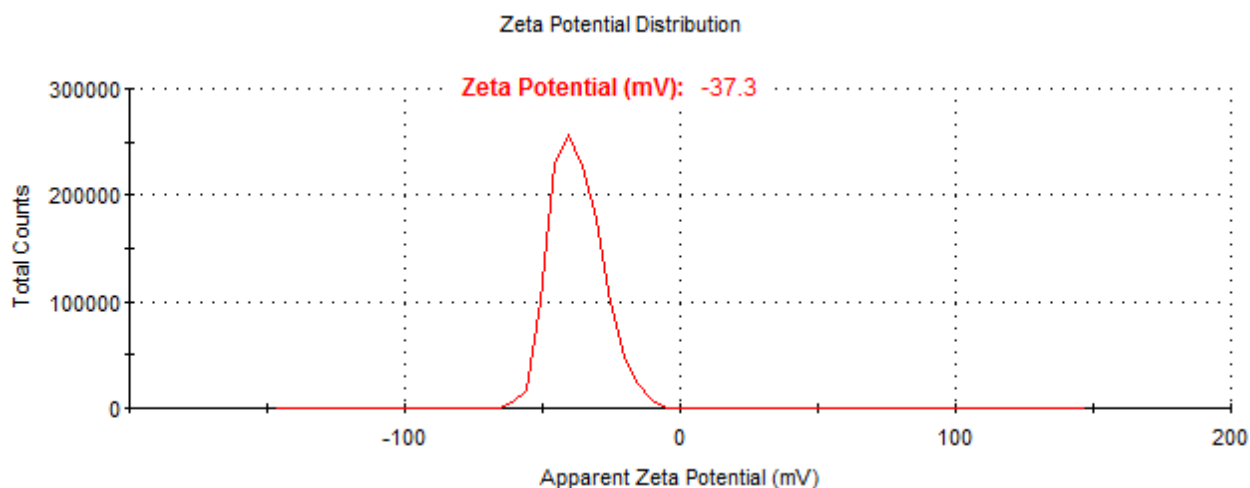


Рисунок 4. Результаты измерений (среднее значение) дзета-потенциала частиц альбумина в буфере Tris

Таблица 3. Результаты измерений (средние значения по результатам 10 измерений) дзета-потенциала частиц бычьего сывороточного альбумина в жидкости

№ п/п	Буфер	pH среды	Концентрация альбумина, мг/мл	Измеренное значение дзета-потенциала частиц альбумина, мВ	СКО по результатам 10 измерений дзета-потенциала, %
1	MES	6,2	1	-20,9	3,81
2	MES	6,9	1	-18,5	4,15
3	MES	7,3	1	-11,7	4,09
4	PIPES	5,5	1	-24,4	5,27
5	PIPES	5,9	1	-11,5	5,63
6	PIPES	6,2	1	-14,2	5,01
7	Tris	10,3	1	-37,3	6,88

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что бычий сывороточный альбумин реагирует на изменение среды (смена органических буферов и pH), но недостаточно для создания на его основе средств передачи единицы дзета-потенциала во всем требуемом диапазоне.

Далее был проведен синтез супрамолекулярных систем. В результате исследований исходных материалов выбраны системы на основе водных растворов L-цистеина (L-cysteine) и ацетата серебра (ЦСРац) и N-ацетил-L-цистеина (N-Acet-L-cysteine) и ацетата серебра (НАЦац). Сначала были исследованы параметры самоорганизации супрамолекулярных растворов для получения серии образцов в положительном диапазоне значений дзета-потенциала. Установлено, что основными параметрами в приготовлении растворов ЦСРац и НАЦац для задания значений дзета-потенциала является концентрация аминокислот и соли серебра в готовых растворах образцов. Также были исследованы изменения значений дзета-потенциала путем изменения молярных соотношений аминокислота/серебро. Известно, что в системах ЦСРац изменение молярных соотношений аминокислота/серебро ниже 1:1,23 и выше 1:1,27 приводит к разрушению систем и выпадению осадка меркаптида серебра [11,12], поэтому в качестве способов варьирования параметров синтеза образцов ЦСРац наиболее эффективно ограничиться изменением концентрации образцов при соотношении 1:1,25.

Для определения эффективных концентрационных условий для предлагаемых растворов были изучены размеры агрегатов с помощью методов динамического светорассеяния, так как этот метод позволяет оценить и сравнить размеры агрегатов в растворах не разрушая структуры супрамолекулярных систем. Установлено, что по мере уменьшения концентрации агрегатов в растворе уменьшается степень полидисперсности агрегатов по размерам и увеличивается их размер. Так, увеличение объема воды и уменьшение концентрации в 2 раза от 3 мМ до 1,5 мМ приводит к увеличению гидродинамического диаметра частиц со 120 нм до 150 нм. Дальнейшее уменьшение концентрации не приводит к количественным изменениям значений дзета-потенциала агрегатов систем. Это указывает на то, что агрегаты в концентрации 1,5 мМ уже приобрели наиболее эффективный размер потенциалоопределяющего слоя ДЭС и дальнейшее разбавление лишь уменьшает число рассеивающих центров. Номинальные значения дзета-потенциала составили плюс 33,2 мВ для концентрации 3 мМ, плюс 67,8 мВ для концентрации 1,5 и плюс 131,6 мВ для концентрации 0,75 мМ (таблица 4).

Таблица 4. Результаты измерений (средние значения по результатам 10 измерений) дзета-потенциала в супрамолекулярных системах ЦСРац

№ п/п	Система	Концентрация аминокислоты	Значение дзета-потенциала, мВ
1	L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	3 мМ	+33,2
2	L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	1,5 мМ	+67,8
3	L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	0,75 мМ	+131,6

В ходе работы по созданию образцов с отрицательными значениями дзета-потенциала были исследованы параметры самоорганизации супрамолекулярных растворов на основе НАЦац. В случае с системами НАЦац на основе N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра распределение агрегатов по размерам характерна би- и тримодальность с основными модами от 20 до 25 нм и свыше 7000 нм. В ходе исследований установлено, что уменьшение концентрации приводит к уменьшению степени полидисперсности для агрегатов в системе с размерами частиц более 100 нм, что дополнительно стабилизирует систему и увеличивает значение дзета-потенциала [13]. Таким образом, было установлено, что изменения концентрации водных растворов-прекурсоров (N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра) в готовых образцах с отрицательным значением дзета-потенциала в меньшую сторону – от 5 мМ до 1 мМ по содержанию N-ацетил-L-цистеина приводило к уменьшению значения дзета-потенциала от минус 29,6 мВ до минус 124,3 мВ (таблица 5).

Таблица 5. Результаты измерений (средние значения по результатам 10 измерений) дзета-потенциала в супрамолекулярных системах на основе НАЦац

№ п/п	Система	Концентрация аминокислоты	Значение дзета-потенциала, мВ
1	N-Acet-L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	5 мМ	-29,6
2	N-Acet-L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	2,5 мМ	-61,4
3	N-Acet-L-cysteine + AgCOOCH <sub>3</sub>	1 мМ	-124,3

Результаты измерений разработанных образцов приведены в таблицах 4-5 и на рисунках 5-6.

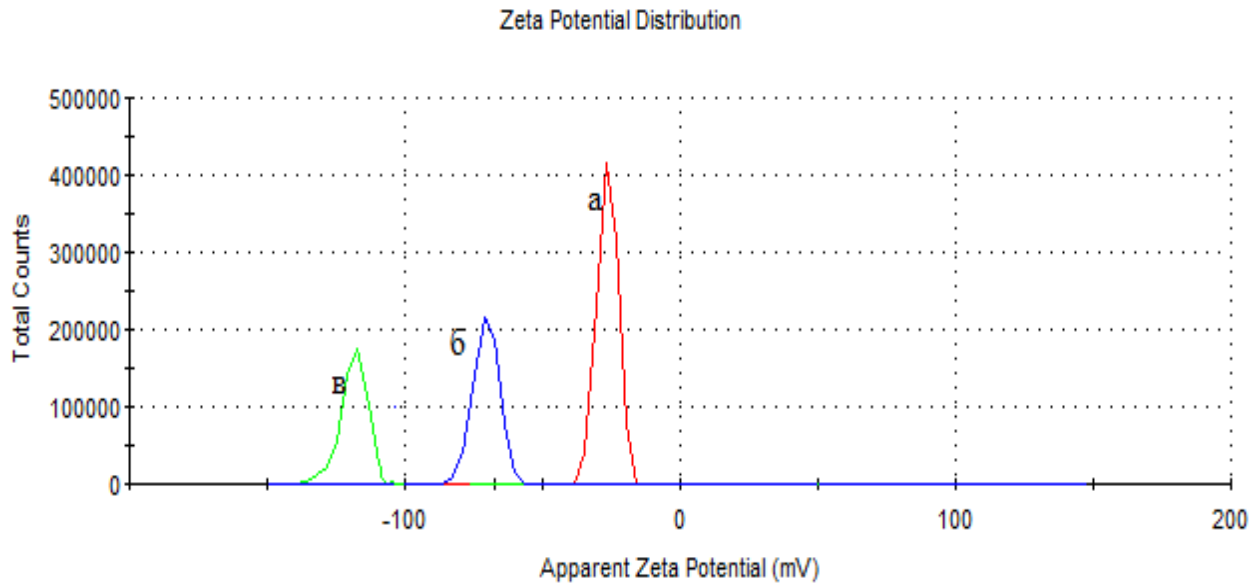


Рисунок 5. Результаты измерений (средние значения) дзета-потенциала в системе N-Acet-L-cysteine + AgCOOCH. а) с соотношением компонентов 1:1 ( $\zeta=-29,6$  мВ); б) с соотношением компонентов 1:1,2 ( $\zeta=-61,4$  мВ); в) с соотношением компонентов 1:1,3 ( $\zeta=-124,3$  мВ)

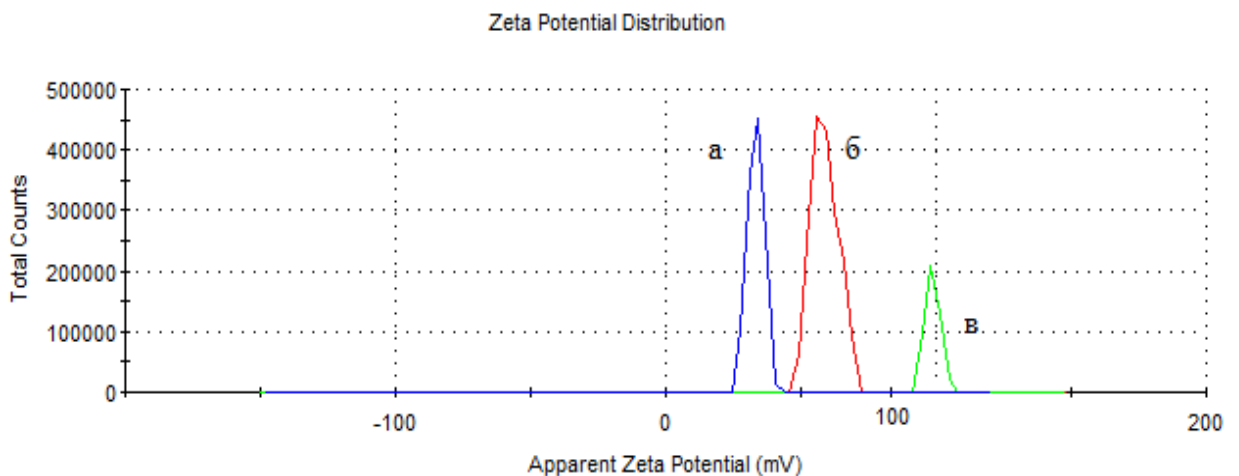


Рисунок 6. Результаты измерений (средние значения) дзета-потенциала в системе L-cysteine + AgCOOCH. а) с соотношением компонентов 1:1 ( $\zeta=+33,2$  мВ); б) с соотношением компонентов 1:1,12 ( $\zeta=+67,8$  мВ); в) с соотношением компонентов 1:1,25 ( $\zeta=+131,6$  мВ)

Как видно из приведенных данных, системы полностью удовлетворяют предъявляемым требованиям в части диапазона дзета-потенциала.

В третьей главе также решена задача по исследованию метрологических характеристик синтезированных средств передачи единицы дзета-потенциала на основе супрамолекулярных систем.

Работа по исследованию метрологических характеристик средств передачи единицы дзета-потенциала частиц велась с февраля 2018 года по декабрь 2019 года, измерения проводились не реже, чем раз в месяц (по 10 измерений для каждого образца). Измерения проводились на разработанном комплексе эталонных средств, прошедшем процедуру аттестации межведомственной комиссии Росстандарта в качестве первичного эталона.

В результате исследования долговременной стабильности за 18 месяцев установлено, что максимальная нестабильность значений дзета-потенциала не превышает 4 % (планки погрешности на рисунках 7-12).



Рисунок 7. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце +33,2 мВ

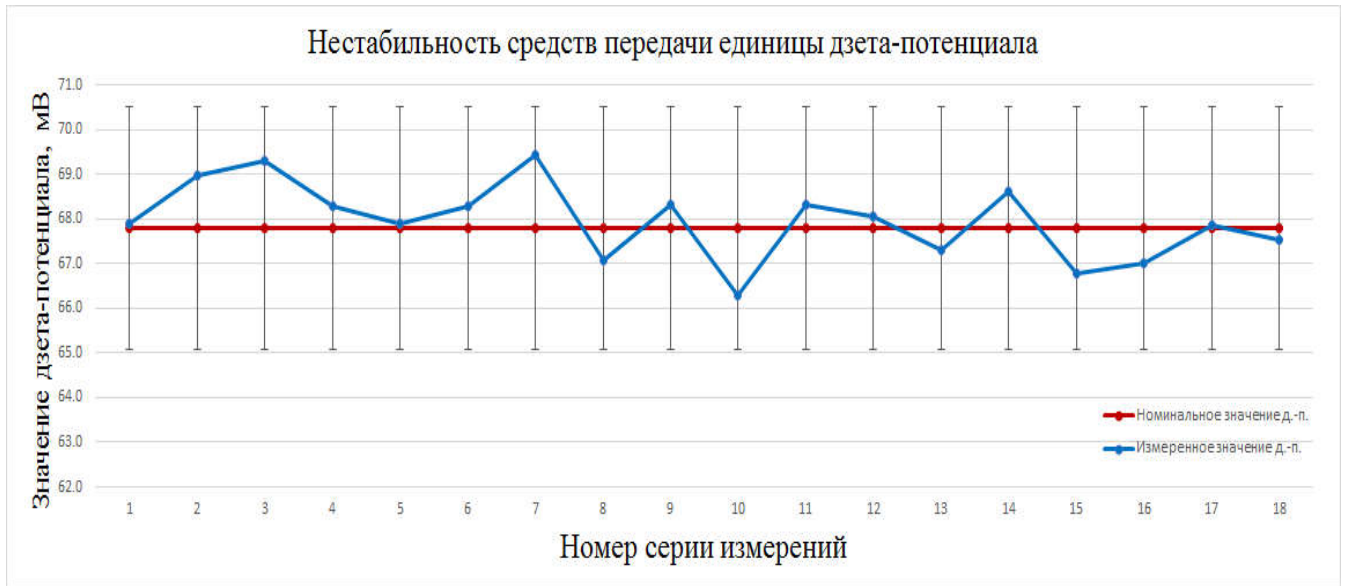


Рисунок 8. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце +67,8 мВ

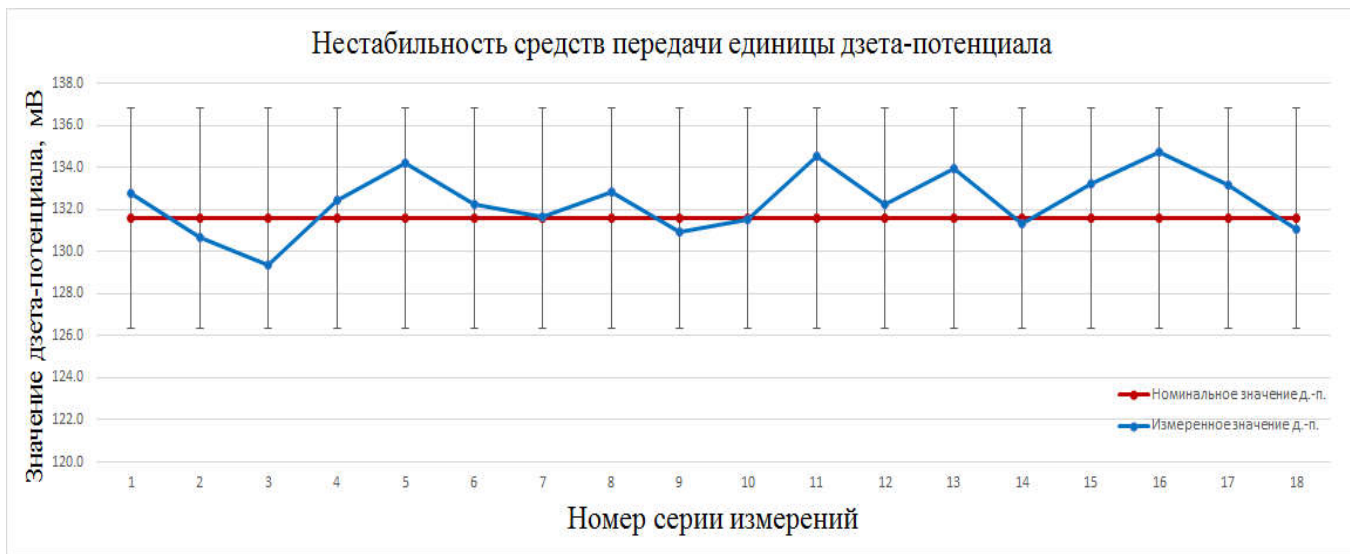


Рисунок 9. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце +131,6 мВ



Рисунок 10. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце -29,6 мВ

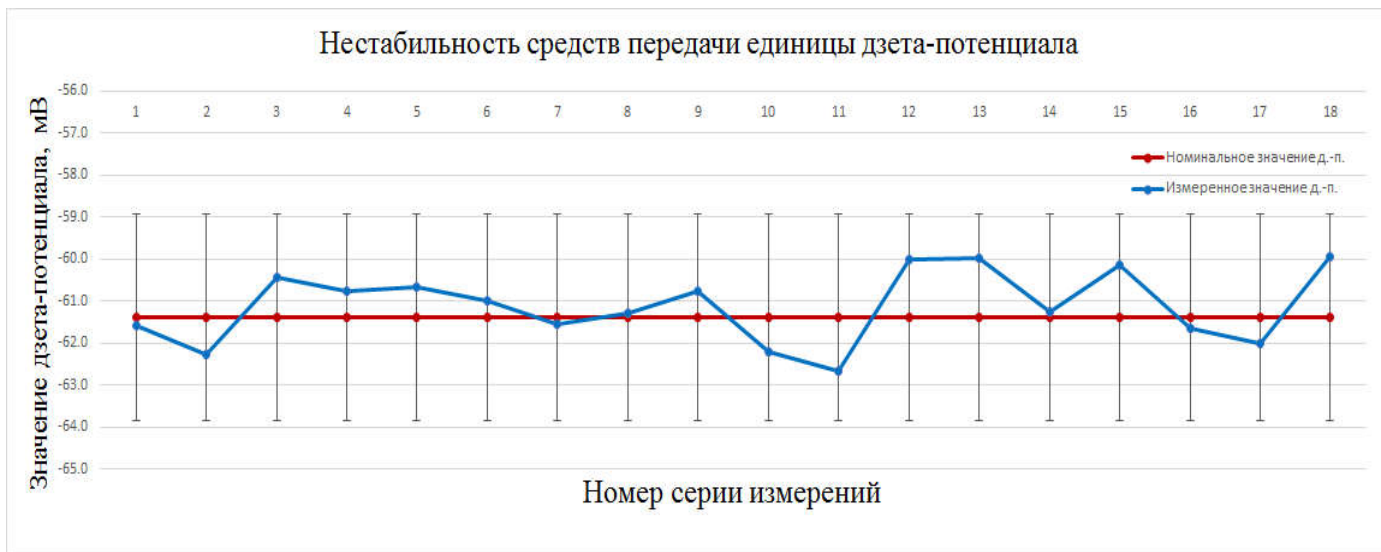


Рисунок 11. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце -61,4 мВ



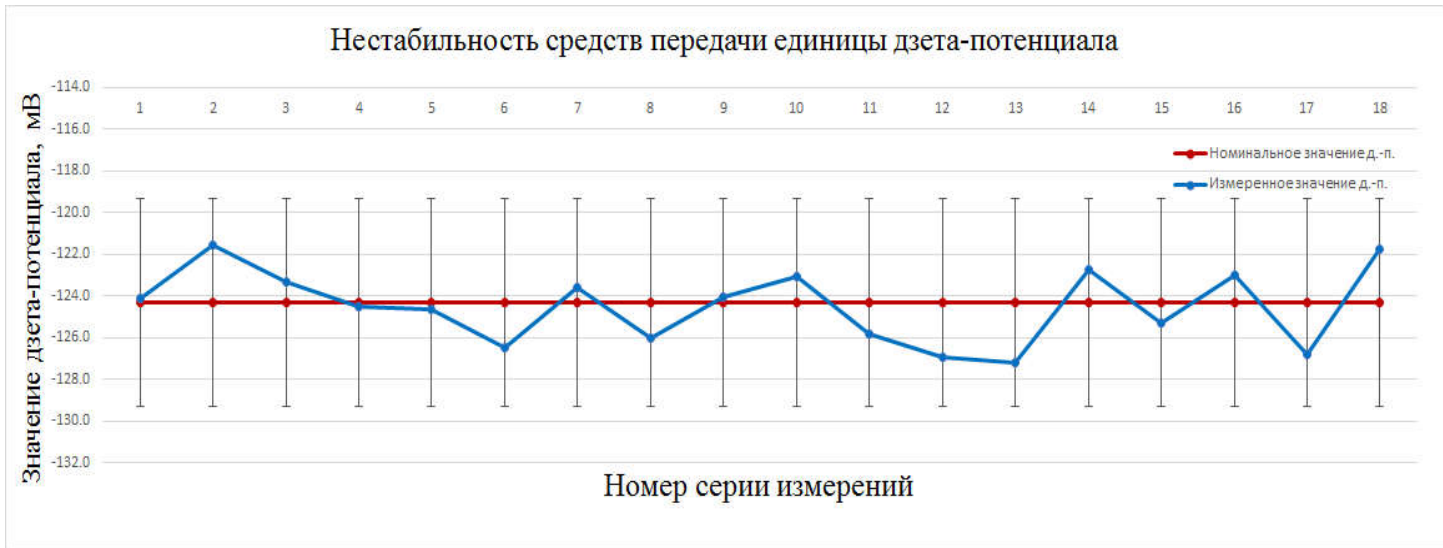


Рисунок 12. Максимальная нестабильность метрологических характеристик разработанных средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в образце -124,3 мВ

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе работы достигнута основная цель, заключающаяся в разработке методов и средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала частиц.

В процессе достижения основной цели работы, решены следующие задачи:

1. Проведен анализ существующих методов воспроизведения и измерений дзета-потенциала частиц в жидкостях и разработан комплексированный метод, реализованный в созданном комплексе эталонных средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала.

2. Разработан комплекс эталонных средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

3. Исследованы метрологические характеристики разработанного комплекса средств воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

4. Разработаны средства передачи дзета-потенциала частиц в жидкостях.

5. Исследованы метрологические характеристики средств передачи дзета-потенциала частиц в жидкостях.

6. Разработан порядок передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях.

Доказаны положения, выносимые на защиту:

1. Удовлетворены требования промышленности по измерению дзета-потенциала частиц в жидкостях путем исследования и комплексирования методов измерения дзета-потенциала частиц в диапазоне от минус 150 до плюс 150 мВ с расширенной неопределенностью измерений ( $k=2$ ) менее 5 %.

2. Значения неисключенной систематической погрешности измерений при воспроизведении единицы дзета-потенциала частиц в жидкости и среднего квадратического отклонения результатов измерений дзета-потенциала на созданном комплексе эталонных средств не превышают  $\pm 3$  %.

3. Использование разработанных супрамолекулярных систем на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра, N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра в качестве средств передачи единицы дзета-потенциала частиц в жидкостях обеспечивает передачу единицы в существующем диапазоне значений от минус 150 до плюс 150 мВ.

4. Средства передачи единицы дзета-потенциала на основе супрамолекулярных систем обеспечивают максимальную нестабильность метрологических характеристик не более  $\pm 4$  % на протяжении 1 года.

Решена научная задача, заключающаяся в обосновании, разработке и исследовании средств воспроизведения и передачи единицы дзета-потенциала коллоидных частиц в жидкостях. Данное решение позволяет устранить и исключить отрицательные последствия недостоверных результатов измерений дзета-потенциала в пищевой промышленности, фармацевтике, микроэлектронной, нефтегазовой промышленности и других передовых отраслях промышленности.

Результаты работы внедрены в составе Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020.

Получен патент на изобретение № 2746992 от 23.04.2021 г. "Способ получения стандартов сравнения для измерения электрокинетического (дзета) потенциала", заявка № 2020125729 от 03.08.2020.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### В ИЗДАНИЯХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

1. Роль нейтрализации в обеспечении точности результатов измерений параметров аэрозольных наночастиц методом дифференциальной электрической подвижности Ефимов А.А., Лизунова А.А., Беленький Д.И., Мыльников Д.А., Калинина Е.Г., Зарубин С.С., Иванов В.В. Метрология. 2015. № 1. С. 53-59.

2. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов Беленький Д., Балаханов Д., Лесников Е. Аналитика. 2017. № 3 (34). С. 82-89

3. Совершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2010. М. В. Балаханов, В. И. Добровольский, Д. М. Балаханов, Д. И. Беленький. Измерительная техника. 2018. № 12. С. 3-7.

### В ДРУГИХ ЖУРНАЛАХ И ИЗДАНИЯХ

4. Методы экспресс-определения подлинности и контроля качества гомогенных водных растворов (бутилированные воды, пищевые продукты, лекарственные средства) Сыроешкин А.В., Добровольский В.И., Плетенева Т.В., Ульяновцев А.С., Успенская Е.В., Морозова М.А., Беленький Д.И., Лесников Е.В. Альманах современной метрологии. 2016. № 6. С. 107-116.

5. Методы и средства измерения дзета-потенциала Беленький Д.И. Альманах современной метрологии. 2016. № 6. С. 27-48.

6. Зависимость дзета-потенциала от ионной силы и рН среды Беленький Д.И. Альманах современной метрологии. 2016. № 6. С. 139-145

7. Совершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов. Балаханов Д.М., Лесников Е.В., Беленький Д.И. Альманах современной метрологии. 2018. № 14. С. 42-48.

8. Комплекс эталонной аппаратуры для передачи и воспроизведения единицы дзета-потенциала. Беленький Д.И., Балаханов Д.М., Лесников Е.В. Альманах современной метрологии. 2018. № 14. С. 53-57.

9. Высокоточные измерения гранулометрического состава порошкообразных материалов на базе Государственного первичного эталона

единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ-163. Магомедов Т. М., Беленький Д. И. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018. С. 282-283.

10. Экспресс-анализ размеров и дзета-потенциала наночастиц при контроле исходного материала на предприятиях порошковой индустрии. Беленький Д. И., Магомедов Т. М. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018. С. 283-284.

11. Nanoparticle size and zeta potential express analysis in initial material's control at the enterprises of powder industry. D I Belenkii, T M Magomedov. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1134 (2018) 012007

12. Precision measurements of the particle size distribution of powder materials based on State primary standard for the units of disperse parameters of aerosols, suspensions and powder materials GET-163. T M Magomedov, D I Belenkii. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1134 (2018) 012037

13. Static light scattering method applicability to determine the disperse components of peat hydrosol. Kosolapova N.I., Miroshnichenko O.V., Belenky D.I. Пятая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018»: Тезисы докладов Международной конференции, Санкт-Петербург, 27–31 августа 2018 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2018. С. 198-200.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. —Л.: Химия, 1984. —368 с;
2. Фролов Ю. Г. « Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1988.— 464 с.
3. Салем Р.Р. Теория двойного слоя. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 104 с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия - М.; Высш. шк., 1984.-519 с.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976.-512 с.
6. Балаханов Д.М., Лесников Е.В., Беленький Д.И. Совершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов. Альманах современной метрологии. 2018. № 14. С. 42-48.
7. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
8. Беленький Д.И. Методы и средства измерения дзета-потенциала. Альманах современной метрологии. 2016. № 6. С. 27-48.
9. INTERNATIONAL STANDARD, ISO 13099-1:2012(E), Colloidal systems — Methods for zeta- potential determination — Part 1: Electroacoustic and electrokinetic phenomena)
10. ГОСТ 8.653.1-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения дзета-потенциала. Часть 1. Электрокинетические методы

Подписано в печать 17.09.2021. Формат 60x90<sup>1/16</sup>.  
Уч.-изд.л. 1,04. Печ. л. 1,06.  
Тираж 100 экз. Заказ № 42.  
Полиграфучасток ФГУП "ВНИИФТРИ",  
141570, Россия, Московская обл., Солнечногорский р-н, г. Солнечногорск,  
р. п. Менделеево, промзона ФГУП "ВНИИФТРИ".

Подписано в печать 17.09.2021. Формат 60x90<sup>1/16</sup>.

Уч.-изд.л. 1,04. Печ. л. 1,06.

Тираж 100 экз. Заказ № 42.

Полиграфучасток ФГУП "ВНИИФТРИ",  
141570, Россия, Московская обл., Солнечногорский р-н, г. Солнечногорск,  
р. п. Менделеево, промзона ФГУП "ВНИИФТРИ".