

УДК 544.77.052.2:[535.37:546.650-022.532]

## КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕРЖНЕПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ $n\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

А.В. Григорова, В.К. Клочков \*, О.О. Седых, Ю.В. Малюкин

*Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина*

*Исследованы коллоидные свойства гидрозоля на основе ортованадата лантана, активированного европием. Наночастицы гидрозоля, стабилизированные динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, имеют стержнеподобную форму со средним размером частиц  $8 \times 80$  нм. Определены значения порогов быстрой коагуляции для неорганических электролитов и некоторых ПАВ, красителей и аминокислот. Показано, что коллоидный раствор проявляет свойства гидрофобного золя с частицами, имеющими отрицательный заряд.*

*Полученные данные об агрегативной устойчивости гидрозоля могут быть использованы для определения условий проведения биологических экспериментов с наночастицами.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноразмерные люминесцентные частицы стали привлекать внимание вследствие их широкого применения в качестве люминесцентных меток в различных биологических исследованиях и биотехнологиях [1, 2]. Среди наиболее перспективных объектов для получения неорганических зондов рассматриваются материалы на основе полупроводниковых нанокристаллов (квантовые точки), а также широкозонных полупроводников и диэлектриков, активированных редкоземельными элементами [1, 3, 4]. Последние обладают уникальными люминесцентными свойствами, такими как узкие спектральные линии с большим стоксовским сдвигом, высокий квантовый выход, отсутствие эффекта мерцания, высокая фотостабильность и низкая токсичность, что позволяет использовать их в качестве неорганических зондов в биологических исследованиях [5]. К одному из перспективных люминесцентных материалов для биологических зондов относятся нанокристаллы на основе ортованадатов редкоземельных элементов [5, 6].

При использовании наноматериалов в биологии необходимо учитывать их влияние на биологические процессы. Токсичность неорганических наночастиц, а также их

способность влиять на внутриклеточные метаболические процессы в значительной мере зависят от физико-химических характеристик, включая размер, форму и окружение поверхности наночастиц [7–9].

Нередко при исследовании биологических эффектов наночастиц, имеющих близкие параметры (природа, размер, форма), разные авторы получают несовпадающие, а порой и противоположные результаты. Так, например, наночастицы диоксида церия могут проявлять свойства, как антиоксидантов, так и прооксидантов [10, 11]. Одной из причин подобных противоречий могут быть условия проведения эксперимента. Биологическая активность наночастиц зависит не только от природы, геометрии или окружения индивидуальных частиц, но и от присутствия в исследуемой системе ионов электролитов, способствующих снижению  $\xi$ -потенциала и агрегации наночастиц [12, 13]. Как правило, в биологическом эксперименте с использованием наночастиц недостаточное внимание уделяется влиянию солевого состава среды на агрегацию и коагуляцию частиц. Так, при инкубации клеток с наночастицами в буферных изотонических растворах результаты экспериментов могут сильно зависеть от состава буферного раствора, способности компонентов буфера проявлять свойства

\* контактный автор [klochkov@isma.kharkov.ua](mailto:klochkov@isma.kharkov.ua)

коагулянта по отношению к наночастицам в растворе. Поэтому исследование коллоидных свойств растворов наночастиц и, в частности, влияния состава электролитов и органических молекул на их агрегативную устойчивость необходимо для правильного планирования биологического эксперимента.

Согласно классической теории Дерягина-Ландау [14], потеря агрегативной устойчивости гидрозолей связана со снижением электрокинетического потенциала частиц в растворе и в значительной мере зависит от величины заряда коагулянта (закон  $b^{\text{ii}}$  степени). В качестве критерия агрегативной устойчивости при коагуляции электролитами принято использовать значения порогов быстрой коагуляции, т.е. концентрацию электролитов в гидрозоле, при которой происходит снижение энергетического барьера между отдельными частицами с образованием крупных агломератов и выпадением твердой фазы в осадок [15–17].

В данной работе представлены результаты исследования процессов коагуляции стержнеподобных наночастиц гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  в присутствии различных неорганических электролитов и органических соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** В работе использовали следующие реагенты: хлориды редкоземельных элементов (99.9 %), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА·2Na (99.8 %) и безводный метаванадат натрия (96 %) (все фирмы «Acros organics»), гидроксид натрия (99 %) «Макрохим». Раствор ортованадата натрия  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  получали добавлением 1 М раствора NaOH в водный раствор  $\text{NaVO}_3$  до pH = 13. В экспериментах по коагуляции гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  в качестве электролитов-коагулянтов использовали неорганические соли квалификации «хч» и «осч»; катионные и анионные ПАВ (фирмы «Acros organics»); красители метиленовый голубой и родамин 6Ж – без дополнительной очистки; пинацианол (99 %) фирмы "Sigma Aldrich"; альбумин бычий сывороточный, фракция V > 99 % (производство Австрия); поливинилпирролидон M = 25000 фирмы Theodor Schuchardt (Германия); аминокислоты L-аргинин и L-лейцин фирмы "Synex Pharma". Для диализа

раствора использовали диализные мембраны "Cellu Sep H1" 3.5 KDa.

**Методы исследования.** Размеры и морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа ПЭМ 125K (Selm). Исследования проводили при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для исследований готовились по методу окунания и высушивания разбавленных растворов на покрытой углеродом медной сеточке. Для получения спектров поглощения использовали спектрофотометр SPECORD 200. Для получения спектров люминесценции использовали спектрофлуориметр Lumina.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

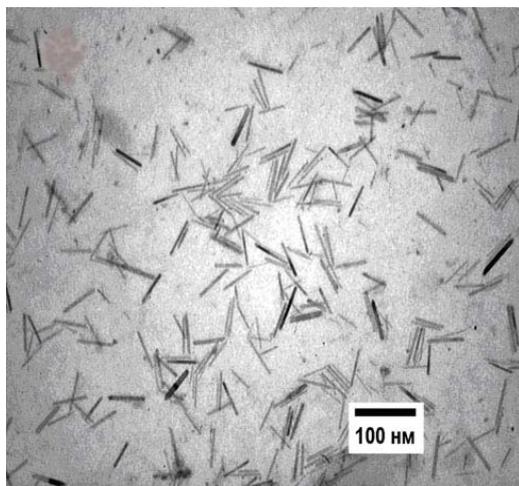
**Общая характеристика гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .** Для получения коллоидного раствора с частицами состава  $\text{La}_{(0.9)}\text{Eu}_{(0.1)}\text{VO}_4$  стержнеподобной формы применялся ранее описанный метод, где в качестве стабилизирующего агента использовалась динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [18]. Раствор был очищен от примесей с помощью диализа.

Согласно данным электронной микроскопии, твердая фаза коллоидного раствора представляет собою стержнеподобные наночастицы со средним размером  $8 \times 80$  нм (стандартное отклонение по длине частиц  $\pm 5$  нм) (рис. 1 а).

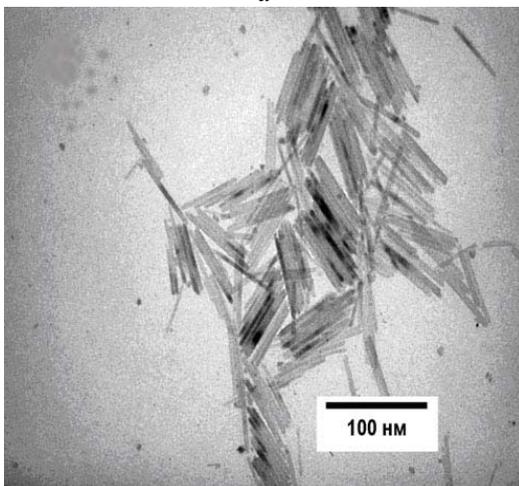
Раствор прозрачен в проходящем свете и опалесцирует – в боковом (конус Тендаля). Коллоидные частицы легко проходят через нитроцеллюлозные ультрафильтры с диаметром пор 100 нм. Концентрация твердой фазы – 1 г/л. Значение pH раствора 7.4–7.6. Раствор не изменяет своих свойств более 2 месяцев при хранении в нормальных условиях.

В спектре поглощения коллоидных растворов наблюдается широкая полоса с максимумом 280 нм (рис. 2), характеризующая энергетический перенос с кислородных лигандов к центральному атому ванадия в  $\text{VO}_4^{3-}$ . Для растворов солей, содержащих ионы  $\text{VO}_4^{3-}$ , максимум поглощения находится в области 266 нм. Сдвиг этой полосы в длинноволновую область свидетельствует о том, что  $\text{VO}_4^{3-}$  находится в кристаллическом поле [19]. Также следует отметить отсутствие заметного эффекта рассеяния в видимом диапазоне

спектра, что свидетельствует о прозрачности раствора в проходящем свете.



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии твердой фазы из коллоидных растворов  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (а), после коагуляции с  $\text{LaCl}_3$  (б)

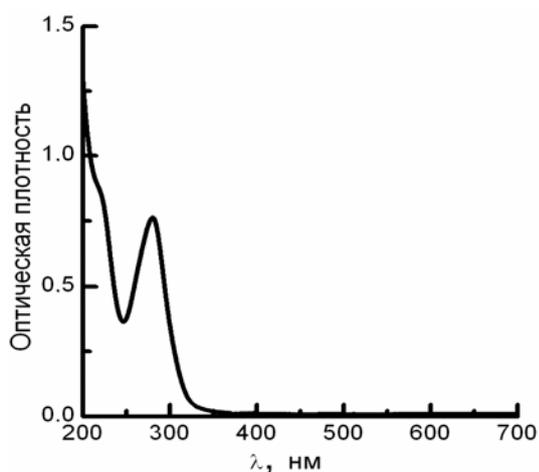


Рис. 2. Спектр поглощения гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Спектр люминесценции наночастиц в коллоидном растворе измерен при возбуждении ортованадатной матрицы (280 нм). Как видно из рис. 3, а спектр представлен узкими полосами переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_n$ , характерными для активатора-европия в составе ортованадатной матрицы. Полученный спектр имеет сходство со спектрами для подобных систем, детально описанных в литературе [20–23].

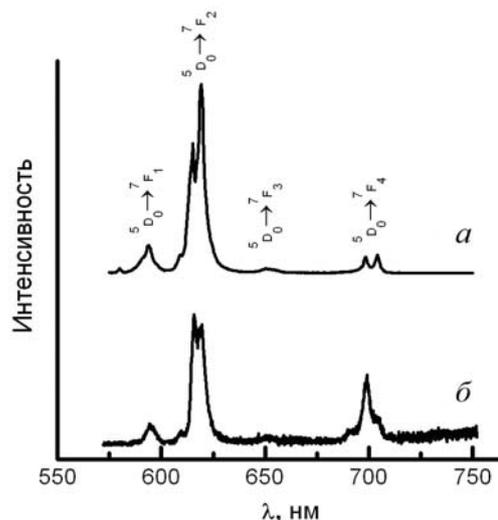


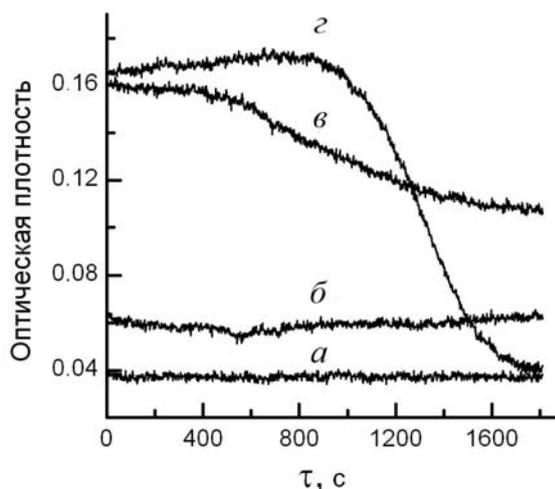
Рис. 3. Спектры люминесценции активированных нанокристаллов  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  в гидрозоле (а), после адсорбции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  на поверхности неактивированных нанокристаллов  $\text{LaVO}_4$  (б)

**Характеристика агрегативной устойчивости гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .** Весьма важной характеристикой поверхностных свойств водной дисперсии является устойчивость гидрозоля по отношению к добавкам электролитов. Для получения характеристик агрегативной устойчивости дисперсной системы был использован метод определения порогов быстрой коагуляции с различными неорганическими и органическими электролитами. Определение значений порогов быстрой коагуляции  $Y$  проводилось по методу, описанному ранее [24].

Для определения  $Y$  готовился ряд водных растворов электролитов, ПАВ и красителей с концентрациями, близкими к ожидаемым значениям порогов коагуляции. Коллоидный раствор с концентрацией 1 г/л разбавлялся половинным объемом растворов коагулянтов. Таким образом, концентрация исследуемого гидрозоля составляла 0.5 г/л. В качестве критерия коагуляции принималось

помутнение растворов при минимальной концентрации коагулянта, хотя для укрупнения и полного осаждения хлопьев коагулянта на дно кюветы необходимо ещё определенное время. Испытанию подвергали системы, начиная с самых малых концентраций коагулянта.

Процесс коагуляции во времени контролировали по спектрам поглощения в видимой области  $\lambda = 500$  нм (рис. 4). Значения порогов быстрой коагуляции  $Y$  находили как среднее арифметическое между минимальной концентрацией электролита, вызывавшей быстрое помутнение (рис. 4, *в*), и максимальной концентрацией электролита, при которой не наблюдается помутнения (рис. 4, *б*). При концентрации выше пограничной, вызывающей помутнение, наблюдается быстрое образование крупных хлопьев коагулянта и выпадение в осадок, сопровождающееся снижением светопоглощения в объеме раствора (рис. 4, *з*).



**Рис. 4.** Динамика коагуляции гидрозоль  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  при регистрации поглощения ( $\lambda = 500$  нм). Без добавления коагулянта (*а*), в присутствии максимальной концентрации коагулянта, при которой не наблюдается помутнение (*б*), в присутствии минимальной концентрации коагулянта, при которой наблюдается помутнение (*в*), при концентрации коагулянта выше пороговой (*з*)

Значение  $Y$  рассчитывали по стандартной формуле [15]:

$$Y = 0.5 \cdot (C_x + C_{x-1}), \quad (1)$$

где  $C_x$  – минимальная концентрация коагулянта, при которой наблюдается помутнение,  $C_{x-1}$  – максимальная концентрация

коагулянта, при которой не наблюдается помутнение.

Проводились не менее трёх параллельных измерений. Погрешность определения  $Y$  не превышала 15 %.

Отметим, что защитный потенциал-образующий слой вокруг наночастиц формируется в процессе синтеза в виде хелатных комплексов с ЭДТА. Структуру мицеллы можно записать в виде формулы:  $\{n[\text{LaEuVO}_4]m\text{ЭДТА}^-(m-x)\text{Na}^+\}^x\text{-xNa}^+$ . Очевидно, что стабилизированные коллоидные частицы имеют отрицательный электрокинетический потенциал, и при коагуляции электролитами значительную роль играет величина заряда катиона.

Найденные при комнатной температуре значения порогов быстрой коагуляции ( $Y$ ) приведены в таблице.

Было обнаружено, что в случае коагуляции с неорганическими электролитами наблюдается характерный для гидрозоль с отрицательным зарядом поверхности «пороговый» характер коагуляции. Пороги коагуляции определяются природой катиона.

Средние значения обратных порогов коагуляции  $Y^{-1}$  пропорциональны коагулирующему действию для ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{K}^{2+}$  и  $\text{K}^{3+}$  и относятся как 1:100:2100. Отношения значений  $Y$  для неорганических солей находятся в близком соответствии с эмпирическим правилом Шульце-Гарди и теорией Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека для лиофобных «отрицательных» золь», согласно которым пороги коагуляции (в ближнем потенциальном минимуме) связаны с зарядом иона коагулянта законом шестой степени [14, 16, 17]:

$$Yz^6 = \text{const}. \quad (2)$$

Согласно этой формуле, расчетные соотношения должны были составить ряд 1:64:729, однако экспериментальные данные обычно несколько отличаются от рассчитанных, причем разными авторами для одинаковых систем найдены разные соотношения  $Y$  для ряда  $\text{K}^+:\text{K}^{2+}:\text{K}^{3+}$  [14, 16, 17]. В нашем случае, значительное отклонение от закона шестой степени для  $\text{Ln}^{3+}$  в сторону снижения  $Y$  связано, очевидно, с существенной ролью нейтрализационного механизма коагуляции за счет адсорбции многозарядных ионов на поверхности частиц.

**Таблица.** Значения порогов быстрой коагуляции (Y) для гидрозоля  $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$

Электролит	Z	Y, ммоль/л (± 5–15 %)	Y(NaCl):Y(соли)
NaCl	1	320	1
KCl	1	515	0.62
NH <sub>4</sub> Cl	1	460	0.70
CsCl	1	640	0.50
KNO <sub>3</sub>	1	840	0.381
NaNO <sub>3</sub>	1	600	0.53
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1	430	0.74
KBr	1	530	0.604
KI	1	550	0.58
MgCl <sub>2</sub>	2	7.65	41.83
CaCl <sub>2</sub>	2	5.3	60.38
SrCl <sub>2</sub>	2	2.75	116.36
BaCl <sub>2</sub>	2	1.75	182.86
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	3.0	106.67
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	2.125	150.58
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	1.625	196.92
LaCl <sub>3</sub>	3	0.165	1969.231
YCl <sub>3</sub>	3	0.175	1828.57
SmCl <sub>3</sub>	3	0.143	2245.61
EuCl <sub>3</sub>	3	0.165	1939.39
TmCl <sub>3</sub>	3	0.128	2509.804
тетраметиламмоний бромид C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NBr	1	–	–
гескилтриметиламмоний бромид C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	1	–	–
додецилтриметиламмоний бромид C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	1	1.4	228.57
цетилтриметиламмоний бромид C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	1	0.02	16000
цетилпиридиний бромид C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> BrN	1	0.0063	51200
тетрабутиламмоний гидроксид {[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> N}OH	1	–	–
додецилсульфат натрия C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	1	–	–
метиловый оранжевый C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	1	–	–
метиленовый голубой C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> CIN <sub>3</sub> S	1	0.0825	3878.79
пинациол C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Cl	1	0.0825	3878.79
родамин 6Ж C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	1	0.24	1333.33
аргинин C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1	3.0	106.6
лейцин C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	0	–	–

Концентрация гидрозоля  $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$  – 0.5 г/л, Z – заряд иона-коагулянта, – коагуляция не обнаружена

Трехзарядные катионы, адсорбируясь на поверхности частиц, могут встраиваться в структуру кристаллической решетки нанокристаллов. Для доказательства этого был приготовлен раствор  $\text{LaVO}_4$ , не активированный европием. В условиях возбуждения ортованадатной матрицы (280 нм) добавление раствора  $\text{EuCl}_3$  к золю  $\text{LaVO}_4$  приводит к появлению характерных полос люминесценции иона-активатора в кристалле  $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$  (рис. 3, б), причем максимальная интенсивность люминесценции достигается при пороговом значении концентрации коагулянта  $\text{EuCl}_3$ . Хотя и при концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  на порядок меньше Y, т.е.  $1.65\cdot 10^{-5}$  моль/л,

спектры люминесценции уверенно регистрируются. Отметим, что в данных условиях возбуждения (280 нм) люминесценция растворов солей европия не наблюдается. Таким образом, обнаружение характерной люминесценции свидетельствует не только об адсорбции трехзарядных катионов на поверхность нанокристалла, но и о возможности встраивания ионов в кристаллическую решетку; при этом соблюдается условие переноса энергии от кристаллической матрицы ортованадата к иону активатору [23].

Значения порогов коагуляции для двухзарядных катионов уменьшаются в ряду

Mg, Ca, Sr, Ba, что связано с возрастающей способностью ионов к адсорбции на поверхности наночастиц (см. таблицу), и соответствует общим представлениям о лиотропных рядах для необратимых систем [15]. Для однозарядных катионов значения порогов коагуляции увеличиваются в ряду Na, K,  $\text{NH}_4$ , Cs. Такая последовательность имеет обратную закономерность, описанную для лиотропных рядов. Вероятно, что при взаимодействии коллоидных частиц, стабилизированных ЭДТА·2Na, с однозарядными катионами адсорбция катионов на поверхности частиц не играет значительной роли, а снижение  $\zeta$ -потенциала и коагуляция происходят за счет снижения ионизации стабилизационного слоя. В таком случае коагуляция проходит во вторичном энергетическом минимуме, при этом первичные частицы во флоккулах не имеют непосредственного контакта и разделены прослойками среды [13, 14, 17]. Очевидно, что такое состояние отвечает обратимости коагуляции и предполагает возможность пептизации. Действительно, наночастицы из осадка, полученного при коагуляции одновалентными катионами, и отделенные центрифугированием снова переходят в раствор, при добавлении к нему воды; причем свойства, в частности значения  $Y$ , для перерастворенного золя остаются неизменными. Подобная обратимость наблюдается и для двухзарядных ионов, однако самопроизвольное растворение осадка в воде идет значительно медленнее, и для ускорения процесса используется ультразвуковая обработка золя.

В соответствии с теорией обратимой коагуляции Муллера возможно снижение значений  $Y$  с ростом концентрации золя [15, 25], что связано с концентрационной агрегацией в дальнем энергетическом минимуме. Подобный эффект наблюдался нами для золь  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Так, при исходных концентрациях гидрозоля 0.1; 0.2; 0.3 и 0.5 г/л найденные значения  $Y(\text{CaCl}_2)$  составили 20.5; 13.5; 10 и 5.3 ммоль/л соответственно, что подтверждает обратимый характер коагуляции и значительную роль среды, препятствующей непосредственному контакту первичных частиц.

В случае коагуляции исследуемого гидрозоля с  $\text{LaCl}_3$  образуются плотные

коагуляционные структуры (рис. 1 б), коагулят не перерастворяется в воде – система необратима.

При взаимодействии с органическими катионами, наряду с дисперсионной и электростатической составляющими расклинивающего давления, значительный вклад вносят адсорбционная и структурная составляющие. Органические катионы обладают высокой адсорбционной способностью и большой поляризуемостью. Как правило, органические катионы проявляют более высокую коагулирующую способность, чем соответствующие им по величине заряда ионы неорганических электролитов.

Растворы ПАВ использовали в концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования [26]. Значения  $Y$  для катионов ПАВ для  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  и  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  (см. таблицу) снижаются с увеличением длины жирнокислотного радикала, что соответствует классическому правилу Дюкло-Траубе [17, 27]. Что касается растворов катионов  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  и симметричных  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$  и  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}^+$ , то даже при концентрациях  $C = Y(\text{Na}^+)$  они все еще не вызывают коагуляции гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Анионный додецил-сульфат натрия, как и ожидалось, не оказывает коагулирующего действия на “отрицательный” золь.

Известно, что катионные красители также являются эффективными коагулянтами “отрицательных” золь [15, 28]. Мы исследовали взаимодействие гидрозоля  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  с рядом катионных красителей. Как видно из таблицы, значения  $Y$  при коагуляции с красителями, так же, как и в случае с катионными ПАВ, на три-четыре порядка выше, чем у одноименно заряженных неорганических катионов.

Для повышения агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов нередко используют высокомолекулярные соединения (ВМС) и белки, лиофилизирующие поверхность. Молекулы ВМС, адсорбируясь на поверхности частиц, способствуют уменьшению поверхностного натяжения и образованию сольватного слоя; при этом можно наблюдать эффект защитного действия, проявляющийся в увеличении значений  $Y$  [17].

В данной работе мы исследовали защитное действие поливинилпирролидона (10 % раствор) и альбумина (10 % раствор) по

отношению к золю  $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ . Обнаружено, что значения  $Y$  для неорганических электролитов в присутствии этих соединений остаются неизменными, свидетельствуя об отсутствии защитного действия. При выдерживании раствора наночастиц в присутствии 10 % альбумина при 80 °С (температура денатурации белка 60 °С) изменение значений порогов коагуляции также не происходит, что может быть свидетельством того, что альбумин не взаимодействует с коллоидными частицами.

Вероятно это связано с тем, что оболочка стабилизатора ЭДТА<sup>2-</sup> иона, окружающая наночастицы, не позволяет незаряженным высокомолекулярным соединениям адсорбироваться на их поверхности.

Отметим, что аминокислоты, классифицированные как положительно заряженные, могут взаимодействовать с поверхностью коллоидных частиц, так, с аргинином при физиологических значениях рН = 7.6 наблюдается коагуляция, в то же время с неполярным лейцином коагуляции не обнаружено (см. таблицу).

Можно предположить, что в биологическом эксперименте при введении наночастиц в кровяное русло они не будут адсорбироваться на поверхности незаряженных белков. Однако биологические молекулы с положительным зарядом, такие как гистоны и полиамины, могут взаимодействовать с наночастицами. Это предположение может быть учтено при объяснении механизмов селективного накопления подобных наночастиц в ядрах клеток [6].

## ВЫВОДЫ

Коллоидный раствор стержнеподобных наночастиц на основе ортованадата гадолиния, активированного европием, проявляет свойства гидрофобного «отрицательного» золя.

Агрегативная устойчивость гидрозолей в значительной мере зависит от природы и знака заряда катиона коагулянта.

Растворы люминесцентных нанокристаллов  $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$  используются преимущественно для биологических исследований как в качестве люминесцентных зондов, так и для изучения влияния наночастиц на биологические процессы в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. При проведении биологических экспериментов с наночастицами необходимо

учитывать возможность их агрегации в биологических средах, а также способность биомолекул к адсорбции на поверхность частиц. Полученные данные об агрегативной устойчивости гидрозоля могут быть использованы для выбора компонентов инкубационных сред в эксперименте *in vitro*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shen J., Sun L.D., Zhu J.D. et al. Biocompatible bright  $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}$  nanoparticles as versatile optical bioprobes // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20, N 21. – P. 3708–3714.
2. Mader H.S., Kele P., Saleh S.M., Wolfbeis O.S. Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging // *Current Opin. Chem. Biol.* – 2010. – V. 14, N 5. – P. 582–596.
3. Nabiev I., Mitchell S., Davies A. Nonfunctionalized nanocrystals can exploit a cell's active transport machinery delivering them to specific nuclear and cytoplasmic compartments // *Nano Letters.* – 2007. – V. 7, N 11. – P. 3452–3461.
4. Patra C.R., Bhattacharya R., Patra S. et al. Lanthanide phosphate nanorods as inorganic fluorescent labels in cell biology research // *Clinical Chemistry.* – 2007. – V. 53, N 11. – P. 2029–2031.
5. Bouzigues C., Gacoin Th., Alexandrou A. Biological applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, N 11. – P. 8488–8505.
6. Клочков В.К., Кавок Н.С., Малюкин Ю.В., Семиноженко В.П. Эффект специфического взаимодействия нанокристаллов  $\text{GdYVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$  с ядрами клеток // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 10. – С. 81–86.
7. Yamamoto A., Honma R., Sumita M., Hanawa T. Cytotoxicity evaluation of ceramic particles of different sizes and shapes // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2004. – V. 68A. – P. 244–256.
8. Oberdörster G., Ferin J., Lehnert B.E. Correlation between particle size, in vivo particle persistence and lung injury // *Environ. Health Perspect.* – 1994. – V. 102. – P. 173–179.
9. Warheit D.B., Webb T.R., Sayes C.M. et al. Pulmonary instillation studies with nanoscale  $\text{TiO}_2$  rods and dots in rats: toxicity is not dependent upon size and

- surface area // *Toxicol. Sci.* – 2006. – V. 91, N 1. – P. 227–236.
10. Иванов В.К., Щербачев А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 924–941.
  11. Rzigalinski B.A., Meehan K., Davis R.M. et al. Radical nanomedicine // *Nanomedicine.* – 2006. – V. 1, N 4. – P. 399–412.
  12. Jiang J., Oberdorster G., Biswas Pr. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies // *J. Nanopart. Res.* – 2009. – V. 11. – P. 77–89.
  13. Klochkov V.K., Grigorova A.V., Sedyh O.O., Malyukin Yu.V. The influence of agglomeration of nanoparticles on their SOD mimetic activity // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2012. – V. 409. – P. 176–182.
  14. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – Москва: Наука, 1986. – 206 с.
  15. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах, Необратимые системы, Т. 1 – Москва: Иностранная литература, 1955. – 521 с.
  16. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1976. – 512 с.
  17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1989. – 464 с.
  18. Klochkov V.K., Malyshenko A.I., Sedyh O.O., Malyukin Yu.V. Wet-chemical synthesis and characterization of luminescent colloidal nanoparticles:  $\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Re=La, Gd, Y) with rod-like and spindle-like shape // *Func. materials.* – 2011. – V. 18, N 1. – P. 111–115.
  19. Fan W., Bu Y., Song X., Sun S. Selective synthesis and luminescent properties of monazite- and zircon-type  $\text{LaVO}_4:\text{Ln}$  (Ln = Eu, Sm, and Dy) Nanocrystals // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V. 7, N 11. – P. 2361–2366.
  20. Rambabua U., Amalnerkara D.P., Kalea B.B. et al. Fluorescence spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{LnVO}_4$  (Ln = La and Y) powder phosphors // *Mater. Research Bulletin.* – 2000. – V. 35. – P. 929–936.
  21. Huignard A., Gacoin T., Boilot J-P. Synthesis and luminescence properties of colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  phosphors // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1090–1094.
  22. Yu M., Lin J., Wang Z. et al. Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{A}$  (A =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 2224–2231.
  23. Huignard A., Buissette V., Franville A-C. et al. Emission processes in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 6754–6759.
  24. Mchedlov-Petrosyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V. Colloidal dispersions of fullerene  $\text{C}_{60}$  in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 4343–4346.
  25. Барбой В.М., Глазман Ю.М. О коагуляции лиофобных зольей смесями электролитов // *Исследования в области поверхностных сил.* – Москва: Наука, 1967. – С. 207–218.
  26. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.И. Поверхностно-активные вещества. – Ленинград: Химия, 1979. – 376 с.
  27. Адамсон А. Физическая химия поверхности. – Москва: Мир, 1979. – 568 с.
  28. Шелудко А. Коллоидная химия. – Москва: Мир, 1984. – 196 с.

Поступила 19.11.2012, принята 25.02.2013

**Коагуляція колоїдних розчинів люмінесцентних  
стрижнеподібних наночастинок  $n\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$**

**Г.В. Григорова, В.К. Клочков, О.О. Седих, Ю.В. Малюкін**

*Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України  
пр. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна, klochkov@isma.kharkov.ua*

*Досліджено колоїдні властивості гідрозолу на основі ортованадата лантану, активованого європієм. Наночастки гідрозолу, стабілізовані динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти, мають стрижнеподібну форму зі середнім розміром частинок  $8 \times 80$  нм. Визначено значення порогів швидкої коагуляції гідрозолу для неорганічних електролітів та деяких ПАР, барвників та амінокислот. Показано, що колоїдний розчин проявляє властивості гідрофобного золю з частками, які мають негативний заряд. Отримані дані із агрегативної стійкості гідрозолу можуть бути використані для визначення умов проведення біологічних експериментів з наночастинками.*

**Coagulation of colloidal solutions of rod-like luminescent nanoparticles  $n\text{LaVO}_4: \text{Eu}^{3+}$**

**G.V. Grygorova, V.K. Klochkov, O.O. Sedyh, Yu.V. Malyukin**

*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine  
60 Lenin Avenue, Kharkov, 61001, Ukraine, klochkov@isma.kharkov.ua*

*Colloidal properties of hydrosol based on europium doped lanthanum orthovanadate have been investigated. Nanoparticles of hydrosol stabilized by disodium salt of EDTA have rod-like shape with an average size of the particles of  $8 \times 80$  nm. Thresholds for rapid coagulation of hydrosol with inorganic electrolytes and certain surfactants, dyes and aminoacids were determined. It has been shown that the colloidal solution behaves as a hydrophobic sol of particles with a negative charge. The data on the aggregative stability of hydrosol can be used to define conditions for performing biological experiments with nanoparticles.*