

Ю.П. Шипелик¹, В.І. Базилюк², О.Є. Крупінський², Л.В. Ящинський³, С.А. Федосов³

¹ТзОВ «Ведіс»

²Луцький медичний інститут

³Луцький національний технічний університет

ІОНІЗАЦІЯ МІНЕРАЛУ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЕРОЗОЛЮ NaCl

У статті ми провели огляд і ознайомились із передовими результатами і досвідом світових досліджень, які пов'язані з вивченням іонізації мінералу та фізичними властивостями аерозолю NaCl. Ми проаналізували найбільш цитовані публікації світових науковців, встановили країни-лідери за кількісними даними, передові науково-дослідні і науково-виробничі організації, окреслили коло провідних наукових галузей. Це створює розуміння актуальності, умов формування і розвитку цих напрямів у світі і визначення перспектив нових наукових досліджень.

Ключові слова: наукові дослідження, іонізація, мінерал галіт, фізичні властивості, аерозоль NaCl, галузі знань.

Yu. Shypelik, V. Bazyliuk, O. Krupinskyi, L. Yashchynskyy, S. Fedosov

IONIZATION OF THE MINERAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NaCl AEROSOL

In this paper, we have reviewed and familiarized ourselves with the best results and experience of global research related to the study of mineral ionization and physical properties of NaCl aerosol. We have analyzed the most cited publications of world scientists, identified the leading countries in terms of quantitative data, advanced research and production organizations, and outlined the range of leading subject areas. This creates an understanding of the actuality, conditions of formation and development of these areas in the world and identifies the prospects for new research.

Keywords: research, ionization, halite mineral, physical properties, NaCl aerosol, subject areas.

Постановка проблеми. Усе більшого значення в лікуванні захворювань органів дихання нині набуває інгаляційна терапія, як один з оптимальних способів транспорту необхідних лікарських засобів безпосередньо у дихальні шляхи при різноманітних ураженнях бронхолегеневого апарату. Розвиток інгаляційної терапії, її впровадження в практику, призводить до зниження захворювань. Погіршення екологічної ситуації, часті стреси та інші фактори, змушують людей шукати все нові методи лікування з хворобами та недугами. Одним з таких методів є солетерапія: різновидами якої є спелеотерапія та галотерапія.

Головним лікувальним фактором спелеотерапії є найдрібніші частинки (1-5 мкм) NaCl. Саме ці частинки солі проникають у різні найвіддаленіші відділи бронхіального дерева та надають бронходренажну, протизапальну, імуномодулюючу дію на респіраторний тракт, що покращує загальний захист організму. Головним лікувальним чинником існуючих підземних соляних печер є повітря, що містить сольовий аерозоль. Тому в приміщеннях призначених для лікування (соляна кімната) перш за все, повинно відтворюватися повітряне середовище, що містить частинки солі. Фактично застосування відтвореного мікроклімату в приміщенні є методом аерозольної терапії з використанням природного фактора.

Основною проблемою проведення лікування у соляних кімнатах є поступове зменшення концентрації аерозолю під час процедур. Позитивне вирішення даної проблеми звелось до розробки соляних кімнат облицьованих соляною оболонкою – методом нашарування на стіни дрібної солі, товщиною шару від 6 мм чистої 100 % солі, або монтажем капсули з мінералу галіт. З лікувальною метою необхідно було встановлювати додаткові джерела іонізації. Поєднання пристрою-розпилювача (галоіонізатора чи галогенератора) і приміщення, що містить мінерал галіт, принесли позитивний результат – галокамери придатні для лікування. А це потребує додаткового вивчення процесів іонізації мінералу галіт і вивчення фізичних властивостей високодисперсного аерозолю NaCl.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивченню іонізації NaCl присвячена значна кількість робіт. Зокрема, у базі Scopus за період 1912-2024 рр., відображено майже 2 тис. наукових публікацій. Зокрема, в [1] обговорюється природа хімічного зв'язку в кристалах. Особлива увага приділяється бінарним кристалам формули ANB8-N, які включають більшість тетраедрично координованих напівпровідників, а також кристали родини кам'яної солі (NaCl). Обговорюється широкий спектр фізичних властивостей, включаючи кристалічну структуру, енергетичні зони, пружні константи, енергії іонізації та стани домішок. Аналіз енергетичного розкладання [2] надає інформацію про утворення ковалентного зв'язку H₂, метану C-H і етану C-C, бар'єр внутрішнього обертання CH₃ CH₃, водневий зв'язок води, аміаку, амонію та фтористого водню, взаємодію Ван-

дер-Ваальса, утворення пари основ DNA, утворення координатного зв'язку $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ і $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$, взаємодія Cu-ліганд, а також іонні взаємодії LiF, LiCl, NaF і NaCl.

Ультратонкі ізоляційні плівки NaCl були використані авторами [3] для електронного відокремлення окремих молекул пентацену від металеві підкладки. Це дозволяє зберігати та вивчати притаманну електронну структуру вільної молекули за допомогою низькотемпературної сканувально-тунельної мікроскопії. Таким чином отримують прямі зображення незбурених молекулярних орбіталей окремих молекул пентацену. Розрахунки квантової хімії пружного розсіювання обґрунтовують експериментальні результати. У роботі [4] описуються особливості вимірювання концентрації заряджених частинок у повітрі (іонів). Розглядається використання аспіраційного конденсатора в якості модельного датчика для вимірювання розподілу іонізованих частинок. Запропоновано технічні рішення побудови приладу та шляхи коректного обрахунку результатів розподілу іонів різної рухливості, встановлено переваги та недоліки.

Причому, якщо зростання активності досліджень іонізації NaCl спостерігається з 1970-их років (рис. 1) і зберігається до сьогодні, то як і вивченню іонізації мінералу NaCl (1972-2023 рр.), так і фізичних властивостей аерозолі NaCl (1960-2023 рр.) приділено значно менше уваги (46 і 71 публікацій відповідно), хоча результати є вагомими і популярними ($h=24$ і 22) та лежать в основі роботи сучасних галокамер.

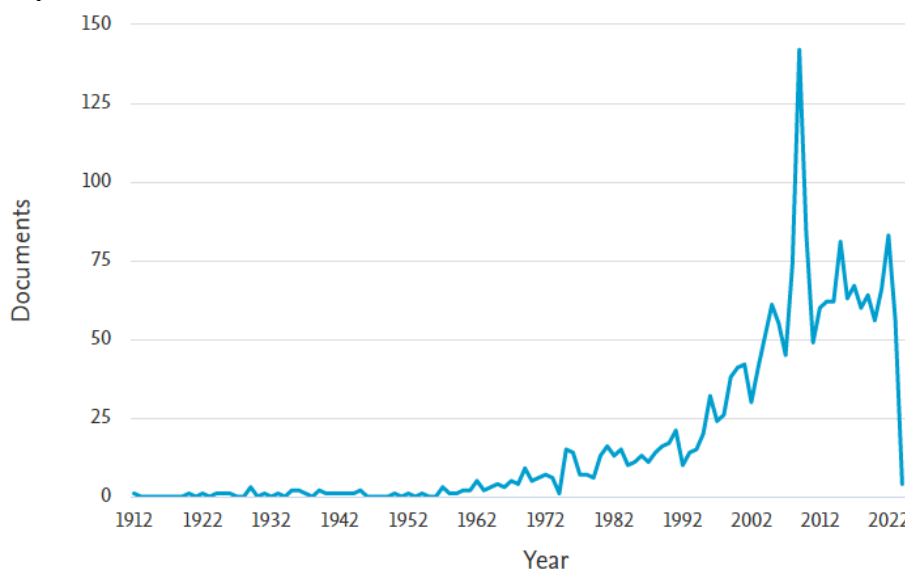


Рис. 1. Публікації за роками

Постановка завдань. В роботі поставлено мету – ознайомитись із передовими результатами і досвідом світових досліджень, пов'язаних з вивченням іонізації мінералу та фізичними властивостями аерозолі NaCl.

Викладення основного матеріалу. Із 46 наукових робіт, пов'язаних з дослідженнями іонізації мінералу NaCl, майже 90 % з усіх публікацій припадає на високорозвинуті країни, які є лідерами по впровадженню інноваційних технологій (рис. 2): США, Франція, Австралія, Китай тощо. Наявний високий науковий потенціал і сучасна матеріально-технічна база у цих країнах зосереджені у науково-виробничих центрах: *CNRS Centre National de la Recherche Scientifique, Géosciences Environnement Toulouse* (Франція); *Iowa State University, Illinois State Water Survey, Oak Ridge National Laboratory* (США); *The University of Queensland, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (Австралія); *University of Bern* (Швейцарія), та створюють передумови для передових наукових досліджень.

У статті [5] досліджували піроліз лігніну кукурудзяної печі за допомогою мікропіролізера, поєднаного з GC-MS/FID (flame ionization detector = полум'яно-іонізаційний детектор). Крім того, досліджувався вплив мінералів (NaCl, KCl, MgCl_2 і CaCl_2) і температури на розподіл первинного продукту піролізу. Дослідження дає уявлення про фундаментальні механізми піролізу лігніну та основу для розробки більш описових моделей піролізу біомаси.

Великі зразки (200-400 мкм) хімічно однорідного та неметаміктного бразильського кристала монациту були [6] гідротермально оброблені при різних температурах з розчинами різного складу. Продукти монацитів аналізували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM),

електронного мікрондза (EMP), мас-спектрометра вторинних іонів (SIMS) і мас-спектрометра ізотопного розведення-термічної іонізації (ID-TIMS). Для всіх циклів проходження EMP не виявили профілів дифузії Pb. Значні розростання новоутвореного монациту задокументовано аналізом SEM. В експерименті з CaCl_2 можна було виділити дві зони всередині кристала: ядро, що має початковий склад монациту, і обідок, що складається з новоутвореного монациту, отриманого розчиненням/осадженням, який був збагачений Ca та Pb. ID-TIMS датування окремих зерен, оброблених розчинами SrCl_2 і CaCl_2 при 1000°C , значно суперечить. Жоден із продуктів реакції не містив виявленого профілю дифузії. Єдиний механізм скидання, який виявлено, включав розчинення/осадження. Ступінь процесу розчинення/осадження залежить від складу рідини та є більш ефективним механізмом, ніж дифузія, для контролю відновлення монациту в природних породах.

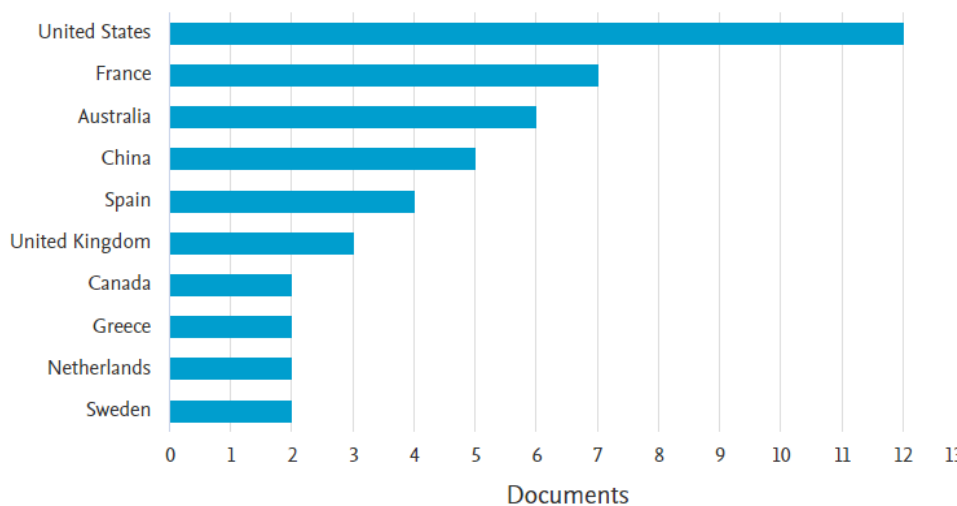


Рис. 2. Діаграма країн із найбільшою кількістю публікацій по вивченню іонізації мінералу NaCl

Багатошарові структури, утворені натрієвою сіллю полі(4-стиролсульфонату) (PSS) і полі(діалілдиметиламоній) хлориду (PDADMAC), були побудовані [7] шляхом електростатичної самозбірки з водних розчинів поліелектролітів різної іонної сили. Зростання багатошаровості відслідковували за допомогою дисипативного кристалічного мікроваги кварцу та еліпсометрії. Дані нейтронної рефлектометрії та XPS показують, що шари PSS і PDADMAC взаємопроникають, і це призводить до майже однорідної полімерної плівки. Результати показують, що при збільшенні $[\text{NaCl}]$ процес росту змінюється з лінійного на нелінійний режим. Порівняння значень товщини, отриманих за допомогою QCM та еліпсометрії, дозволило розрахувати вміст води в полімерній плівці. Аналіз даних QCM дав значення комплексного модуля зсуву, типові для гумоподібної полімерної системи. Аналіз адсорбованої маси, розрахованої за допомогою еліпсометричних вимірювань, показав, що механізм компенсації заряду змінюється від внутрішнього при низькій іонній силі до переважно зовнішнього при високій іонній силі. Було також виявлено, що реакція полімерної плівки на зміну $[\text{NaCl}]$ досить різна для плівок, вирощених при низькій або високій іонній силі.

У документі [8] монодисперсні наночастинки магнетиту, модифіковані полі(етиленгліколем) (PEG), були синтезовані з використанням функціоналізованого силаном PEG, отриманого шляхом взаємодії 3-амінопропілтриетоксисилану з карбоною кислотою-метокси PEG (mPEG-COOH) за допомогою амідних реакцій. Просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ), динамічне розсіювання світла (DLS) і вимірювання зета-потенціалу показують, що частинки є монодисперсними ($\sigma_{\text{gv}} \sim 0,2$) і стабільними у воді за рН 3-9 та іонної сили до 0,3 М NaCl. Термогравіметричний аналіз у поєднанні з ТЕМ і DLS вказує на утворення щільного прищепленого шару на поверхні частинок. Аналіз енергії міжчастинкової взаємодії показує, що частинки стабілізовані сильним стеричним відштовхуванням між ланцюгами PEG на їх поверхні.

У роботі [9] було успішно синтезовано новий тип суперпарамагнітного наносорбенту — наночастинки Fe_3O_4 з політіофеновим покриттям ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ NPs). Синтезовані NPs були охарактеризовані методами скануючої електронної мікроскопії (SEM), інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FT-IR) і термогравіметричного аналізу (TGA). Синтезовані $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ NPs застосовано як ефективний сорбент для екстракції та попереднього концентрування кількох типових сполук пластифікаторів (ди-н-бутилфталат (DBP), ді-(2-етилгексил) фталат (DEHP),

діоксиладипат (DOA)) із проб навколишньої води. Відокремлення $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ NPs від водного розчину було досягнуто просто шляхом застосування зовнішнього магнітного поля. Розділення та визначення екстрагованих пластифікаторів проводили за допомогою газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектуванням (GC-FID). Були досліджені та оптимізовані декілька змінних, що впливають на ефективність екстракції аналітів, тобто кількість сорбенту НЧ, концентрація солі, час екстракції та умови десорбції.

Більше третини публікацій по вивченню фізичних властивостей аерозолі NaCl опубліковано науковцями з США (рис. 3). Значний доробок мають представники Китаю, Німеччини тощо. Усі ці дослідження проведено в потужних науково-виробничих центрах: *Pacific Northwest National Laboratory, Drew University, Purdue University, Environmental Molecular Sciences Laboratory, University of Maryland, College Park*, тощо (США); *Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences*, (Китай), які володіють передовою матеріально-технічною базою.

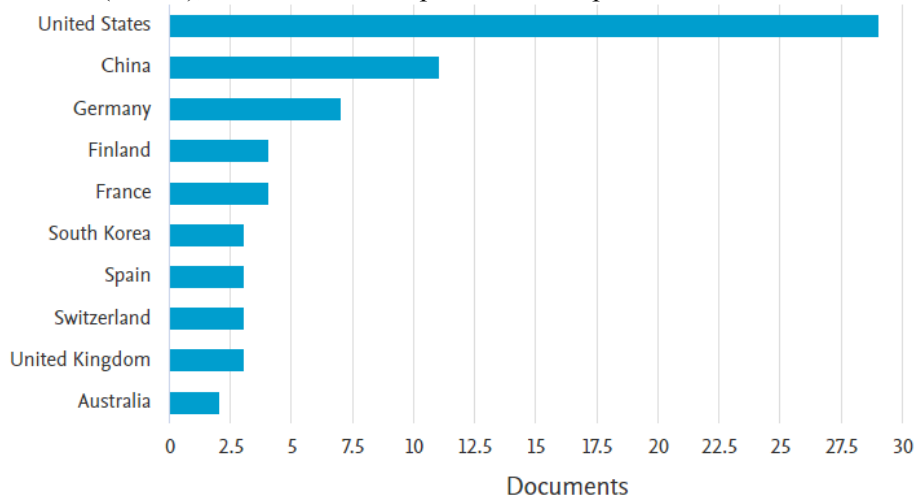


Рис. 3. Діаграма країн із найбільшою кількістю публікацій по вивченню фізичних властивостей аерозолі NaCl

Метою роботи [10] є дослідження впливу відносної вологості (=relative humidity (RH)) на фізико-хімічні характеристики крапель модельних дихальних рідин. Під впливом постійного зниження RH краплі різних модельних респіраторних рідин мали різну морфологію. Втрата води викликала розділення фаз, а також індикацію зниження рН. Присутність поверхнево-активної речовини перешкождала швидкій регідратації нелетких компонентів. Підвищення кислотності та солоності у випаровуваних респіраторних краплях може вплинути на структуру вірусу, хоча при достатньо низькій RH кристалізація компонентів крапель може усунути їх шкідливий вплив.

Представлені у [11] експерименти, досліджують фазу та поведінку частинок NaNO_3 при різних відносних вологостях, важливі для з'ясування ролі, яку ці частинки відіграють у хімії та радіаційних властивостях морських регіонів. Зміни в частинках NaNO_3 під час гідратації вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії навколишнього середовища (ESEM) і звичайного SEM у поєднанні з енергодисперсійним рентгенівським аналізом (SEM/EDX). Комбінація цих методів показує, що частинки NaNO_3 існують як незвичайні метастабільні, аморфні тверді речовини при низькій відносній вологості, які зазнають безперервного гігроскопічного росту зі збільшенням відносної вологості.

Розподіл аерозолі за розміром вимірювали у [12] за допомогою каскадного імпактора MOUDI. Індуковане рентгенівським випромінюванням (PIXE) використовувалося для вимірювання концентрації до 20 елементів. Також було проведено аналіз на вміст чорного вуглецю (=Black carbon (BC)) та гравіметричний аналіз маси. Інструментальний нейтронно-активаційний аналіз (INAA) визначив концентрації близько 15 елементів на тefлонових фільтрах. Електронно-зондовий рентгенівський мікроаналіз (EPMA) використовувався для аналізу окремих аерозольних частинок. Розподіл аерозолі за розміром показує, що на тонку моду припадає 78 % маси аерозолі з центром в аеродинамічному діаметрі 0,33 мкм. На грубу форму припадає 22 % маси з центром приблизно 3,2 мкм. Розподіл сажі за розміром показує послідовну картину з середнім масовим діаметром, зосередженим на аеродинамічному діаметрі приблизно 0,175-0,33 мкм.

У роботі [13] вивчено вплив вологості, гігроскопічності та розміру частинок на масову навантажувальну здатність високоефективних повітряних фільтрів із скловолокна. Вище точки розрідження перепад тиску на фільтрі збільшувався нелінійно з щільністю площі навантаження (зібрана маса/площа фільтрації) аерозолу NaCl, таким чином значно знижуючи масову навантажувальну здатність фільтра порівняно з навантаженнями маси сухих гігроскопічних або негігроскопічних частинок. Виявлено, що K_2 зменшується зі збільшенням вологості для негігроскопічних частинок оксиду алюмінію та для гігроскопічних частинок NaCl (при вологості нижче точки розрідження). Було виведено формулу для прогнозування K_2 для логарифмічно нормально розподілених аерозолів (параметри отримані з даних імпактора).

У роботі [14] синтезовано плоский оксид графену (GO) і п'ять фізично зім'ятих GO (CGO, з різним ступенем термічного відновлення та, отже, кисневою функціональністю) за допомогою аерозольного методу та охарактеризували еволюцію хімії та морфології поверхні за допомогою набору спектроскопічних (UV-vis, FTIR, XPS) і мікроскопічних (AFM, SEM і TEM) методів. Для кожного з цих матеріалів визначено критичні концентрації коагуляції (ККК) для електролітів NaCl, CaCl₂ та MgCl₂. ККК корелювали з матеріальними ζ -потенціалами ($R^2 = 0,94-0,99$), які, як виявилось, математично узгоджувалися з класичною теорією DLVO. У сукупності результати фізичного та хімічного аналізів чітко вказують на те, що як форма GO, так і функціональність поверхні є критично важливими для розуміння фундаментальної поведінки матеріалу у воді.

Очевидною є різниця у внеску науковців різних галузей знань до розв'язання задач пов'язаних з вивченням іонізації мінералу NaCl (рис. 4а) і фізичними властивостями аерозолу NaCl (рис. 4б). Пріоритетними для дослідження ці напрямки є для хіміків, фахівців з наук про Землю, екологів. Крім цих фахівців, якщо дослідженнями іонізації мінералу NaCl займаються матеріалознавці і фізики та астрономи, то фізичними властивостями аерозолу NaCl – хімічні технологи та інженери. Саме на фахівців цих галузей припадає майже 70 % усіх публікацій.

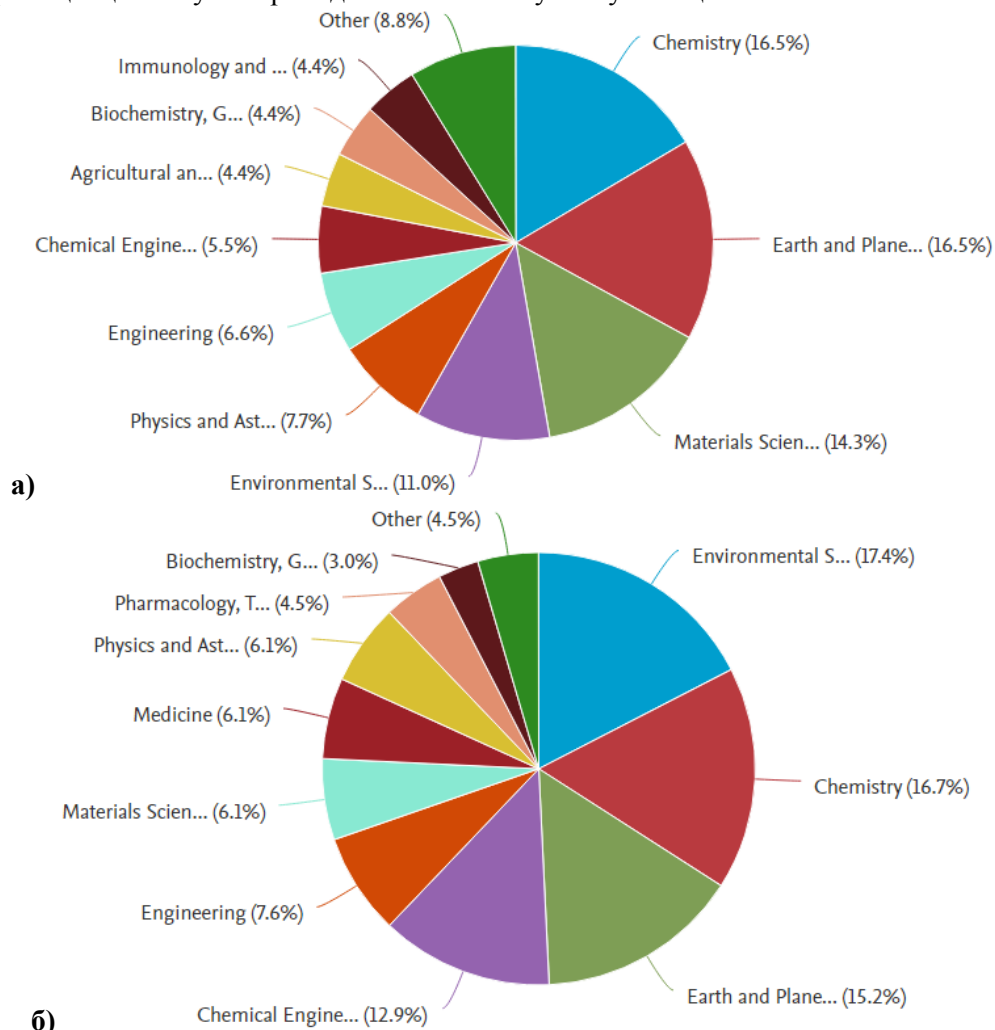


Рис. 4. Переважаючі галузі знань публікацій

Висновки. Проведений аналіз дозволяє стверджувати про актуальність і маловивченність тематик, а отже, в потребі подальших комплексних наукових дослідженнях. Основна увага світових науковців зосереджена на фундаментальних аспектах. Для вирішення прикладних задач необхідне залучення фахівців з фізики та інженерії, використання сучасних експериментальних методик, зокрема, скануючої електронної мікроскопії (SEM), SEM у поєднанні з енергодисперсійним рентгенівським аналізом (SEM/EDX), електронного мікрозонда (EMP) і мас-спектрометра вторинних іонів (SIMS) тощо.

Список використаних джерел:

1. Phillips J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*. 1970. Vol. 42, № 3. P. 317–356.
2. Su P., Li H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. *Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 131, № 1. 014102.
3. Repp J., Meyer G., Stojković S.M., Gourdon A., Joachim C. Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94, № 2. 026803.
4. Шипелик Ю. П., Федосов С. А. Методики та техніки вимірювання іонізації та їх проблематика. *Перспективні технології та прилади*. 2019. № 14. С. 159–164.
5. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. Understanding the fast pyrolysis of lignin. *ChemSusChem*. 2011, Vol. 4, № 11. P. 1629–1636.
6. Seydoux-Guillaume A.-M., Paquette J.-L., Wiedenbeck M., Montel J.-M., Heinrich W. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chemical Geology*. 2002. Vol. 191, № 1-3. P. 165–181.
7. Guzmán E., Ritacco H., Rubio J.E.F., Rubio R.G., Ortega F. Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyl-dimethylammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). *Soft Matter*. 2009. Vol. 5, № 10. P. 2130–2142.
8. Barrera, C., Herrera, A.P., Rinaldi, C. Colloidal dispersions of monodisperse magnetite nanoparticles modified with poly(ethylene glycol). *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 329, № 1. P. 107–113.
9. Tahmasebi E., Yamini Y., Moradi M., Esrafil A. Polythiophene-coated Fe₃O₄ superparamagnetic nanocomposite: Synthesis and application as a new sorbent for solid-phase extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 770. P. 68–74.
10. Vejerano E.P., Marr L.C. Physico-chemical characteristics of evaporating respiratory fluid droplets. *Journal of the Royal Society Interface*. 2018. Vol. 15, № 139. 20170939.
11. Hoffman R.C., Laskin A., Finlayson-Pitts B.J. Sodium nitrate particles: Physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *Journal of Aerosol Science*. 2004. Vol. 35, № 7. P. 869–887.
12. Artaxo P., Fernandes E.T., Martins J.V., ...Longo K.M., Castanho A. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*. 1998. Vol. 103, № D24. P. 31837–31847.
13. Gupta A., Novick V.J., Biswas P., Monson P.R. Effect of humidity and particle hygroscopicity on the mass loading capacity of high efficiency particulate air (hepa) filters. *Aerosol Science and Technology*. 1993. Vol. 19, № 1. P. 94–107.
14. Jiang Y., Raliya R., Fortner J.D., Biswas P. Graphene Oxides in Water: Correlating Morphology and Surface Chemistry with Aggregation Behavior. *Environmental Science & Technology*. 2016. Vol. 50, № 13. P. 6964–6973.