

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|--|
| Адсорбционные свойства наночастиц оксида цинка в растворе аргинина |

УДК 544.7-022.532:661.847'02

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------------------|---------|------|
| 4БМ02 | Мелехов Денис Леонидович | | |

Руководитель ВКР

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|-----------------------------------|---------------|----------------|---------|------|
| Доцент отделения материаловедения | Годымчук А.Ю. | к.т.н. | | |

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|----------------|------------------------|---------|------|
| Профессор отделения социально-гуманитарных наук | Гасанов М.А.О. | д.э.н. | | |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--|----------------|----------------|---------|------|
| Доцент отделения общетехнических дисциплин | Антоневич О.А. | к.б.н. | | |

По разделу «Приложение. Раздел на английском языке»

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--|------------------|----------------|---------|------|
| Старший преподаватель отделения иностранных языков | Демьяненко Н. В. | — | | |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--------------------------------------|--------------|----------------|---------|------|
| Профессор отделения материаловедения | Хасанов О.Л. | д.т.н. | | |

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

| Код результата | Результат обучения (выпускник должен быть готов) |
|-------------------|--|
| P1 | Осуществлять сбор и критический анализ информации, включая научные публикации, патенты, маркетинговые исследования в области материаловедения и технологии материалов |
| P2 | Управлять научно-исследовательским и производственным проектом, включая критический анализ проблемных ситуаций, оценки потенциала коллектива и самооценки |
| P3 | Способен представлять и защищать результаты своей работы и деятельности коллектива, включая планы научно-исследовательских работ, производственных проектов, научные публикации и доклады с использованием современных коммуникативных технологий, в том числе на иностранном языке. |
| P4 | Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия |
| P5 | Ориентироваться в современных технологиях новых материалов с учетом экономичности, требований готовой продукции и интеллектуального потенциала предприятия, производства или научной группы |
| P6 | Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических наноматериалов и изделий, включая эксплуатацию соответствующего оборудования. |
| P7 | Эксплуатировать оборудование и обрабатывать экспериментальные результаты с целью изучения структуры и свойств материалов, диагностики их эксплуатационных характеристик |
| P8 | Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ О.Л. Хасанов
 « 02 » февраля 2022г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

| Группа | ФИО |
|--------------|---------------------------------|
| 4БМ02 | Мелехов Денис Леонидович |

Тема работы:

| | |
|---|-----------------------------------|
| Адсорбционные свойства наночастиц оксида цинка в растворе аргинина | |
| Утверждена приказом директора ИШНПТ | Приказ № 33-33/1 от 02.02.2022 г. |

| | |
|--|---------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 30.05.2022 г. |
|--|---------------|

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|---------------------------------|--|
| Исходные данные к работе | 1) Источники литературы: базы данных www.sciencedirect.com , link.springer.com , elibrary.ru , cyberleninka.ru . 2) Оборудование и лабораторный инвентарь НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» отделения материаловедения Томского политехнического университета. 3) Объекты исследования: промышленные наночастицы ZnO разных производителей, аргинин. 4) Требования к результатам: зависимости, описывающие влияние размера, формы и концентрации наночастиц ZnO со средними размерами от 30...115 нм на адсорбционные свойства частиц в растворе аргинина; методика исследования адсорбционных свойств наночастиц ZnO в водном аргинина, методические указания к проведению лабораторной работы, публикации в трудах конференций. |
|---------------------------------|--|

| | |
|---|---|
| Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов | 1) выполнить литературный обзор по классификации, применению, методам получения и адсорбционным свойствам наночастиц ZnO; 2) провести дисперсионный анализ нанопорошков ZnO с помощью просвечивающей электронной микроскопии; 3) разработать методику исследования адсорбционных свойств наночастиц ZnO в водном растворе аргинина с применением центрифугирования и спектрофотометрии; 4) показать влияние pH, размера, формы и концентрации наночастиц на эффективность и кинетику адсорбции аргинина на поверхности наночастиц ZnO. |
| Перечень графического материала | Микрофотографии наночастиц, калибровочные кривые, графики изменения эффективности адсорбции аргинина в разных экспериментальных условиях; изотермы адсорбции. |
| Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы | |
| Раздел | Консультант |
| Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение | Гасанов М.Али оглы |
| Социальная ответственность | Антоневич О.А. |
| Раздел ВКР на английском языке | Демьяненко Н.В. |
| Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: | |
| Разделы на русском языке: 1. Литературный обзор, 2. Экспериментальная часть, 3. Результаты и их обсуждение, 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, 5. Социальная ответственность | |
| Раздел на иностранном языке: 2. Экспериментальная часть (Experimental Part) | |

| | |
|---|---------------|
| Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику | 02.02.2022 г. |
|---|---------------|

Задание выдал руководитель:

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|-----------------------------------|---------------|----------------|---------|------|
| Доцент отделения материаловедения | Годымчук А.Ю. | к.т.н. | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ02 | Мелехов Д.Л. | | |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
 Уровень образования магистр
 Отделение школы Отделение материаловедения
 Период выполнения весенний семестр 2021 /2022 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

| | |
|--|---------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 20.05.2022 г. |
|--|---------------|

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования) | Максимальный балл раздела (модуля) |
|---------------|---|------------------------------------|
| 30.03.2022 | 1. Литературный обзор | 20 |
| 15.04.2022 | 2. Экспериментальная часть | 20 |
| 15.05.2022 | 3. Результаты и их обсуждение | 30 |
| 20.05.2022 | 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость | 10 |
| 20.05.2022 | 5. Социальная ответственность | 10 |
| 20.05.2022 | 6. Приложение на иностранном языке | 10 |

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|-----------------------------------|---------------|----------------|---------|------|
| Доцент отделения материаловедения | Годымчук А.Ю. | к.т.н. | | |

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--------------------------------------|--------------|----------------|---------|------|
| Профессор отделения материаловедения | Хасанов О.Л. | д.т.н. | | |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа изложена на 142 страницах, включая 31 рисунок, 57 таблиц, 144 источника.

Ключевые слова: наночастицы ZnO, адсорбция, аргинин, pH, спектрофотометрия, центрифугирование.

Объектами исследования являются промышленные наночастицы ZnO со средними размерами 30...115 нм.

Целью выпускной квалификационной работы является установление закономерностей изменения адсорбционных свойств наночастиц ZnO в водных растворах аргинина при разных экспериментальных условиях.

В результате выполнения работы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, метода низкотемпературной адсорбции азота и спектрофотометрии разработана методика исследования адсорбционных свойств промышленных наночастиц ZnO со средним размером 30, 35, 40 и 115 нм в водном растворе аргинина. Показано, что адсорбционные свойства исследуемых наночастиц ухудшаются при увеличении pH (4...10), уменьшении размера и усложнении формы наночастиц. Показано влияние pH и размера частиц на кинетику адсорбции аргинина из водного раствора на поверхности наночастиц ZnO.

Степень внедрения: разработаны методические рекомендации для выполнения лабораторной работы на тему «Изучение адсорбционных свойств наночастиц» в рамках курса «Наноматериалы и окружающая среда: применение и оценка рисков» для студентов, обучающихся по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов».

Область применения: полученные результаты могут быть использованы при оценке адсорбционных свойств промышленных наночастиц разного состава по отношению к аргинину с помощью спектрофотометрии.

Экономическая эффективность/значимость работы: подобраны экспериментальные условия, позволяющие определять степень адсорбции

аргинина на поверхности наночастиц с помощью спектрофотометрии – экспрессного и недорогостоящего метода.

В будущем планируется разработать методики исследования адсорбционных свойств промышленных наночастиц по отношению к ряду аминокислот с помощью спектрофотометрии.

Используемые в работе сокращения:

НЧ – наночастицы;

Arg – аргинин;

ZnO-30 – наночастицы ZnO со средним размером 30 нм;

ZnO-35 – наночастицы ZnO со средним размером 35 нм;

ZnO-40 – наночастицы ZnO со средним размером 40 нм;

ZnO-115 – наночастицы ZnO со средним размером 115 нм;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

$d_{\text{ср}}$ – средний размер наночастиц, нм;

S – удельная поверхность наночастиц, $\text{м}^2/\text{г}$;

Ads – степень адсорбции, %;

Γ – адсорбционная емкость наночастиц, $\text{мг}/\text{г}$;

$\text{Ads}_{\text{уд}}$ – удельная адсорбция наночастиц, $\text{г}/\text{м}^2$;

[НЧ] – концентрация наночастиц в суспензии, $\text{мг}/\text{л}$;

[Arg] – концентрация аргинина в суспензии, $\text{мг}/\text{л}$.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| РЕФЕРАТ | 6 |
| ВВЕДЕНИЕ | 11 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 12 |
| 1.1. Наночастицы..... | 12 |
| 1.1.1. <i>Определение и классификация наночастиц</i> | 12 |
| 1.1.2. <i>Получение наночастиц ZnO</i> | 13 |
| 1.1.3. <i>Применение наночастиц ZnO</i> | 15 |
| 1.1.4. <i>Токсичность наночастиц</i> | 17 |
| 1.2. Адсорбционные свойства наночастиц | 18 |
| 1.2.1. <i>Адсорбция: определение и классификация</i> | 18 |
| 1.2.2. <i>Кинетическое исследование адсорбции</i> | 19 |
| 1.2.3. <i>Адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц</i> | 23 |
| 1.3. Спектрофотометрический анализ..... | 26 |
| 1.3.1. <i>Основы спектрофотометрического анализа</i> | 26 |
| 1.3.2. <i>Идентификация аминокислот по окрашенным комплексам с помощью спектрофотометрии</i> | 27 |
| 1.3.3. <i>Реакция Сакагучи для определения аргинина</i> | 27 |
| 1.4. Постановка задач исследования | 28 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 30 |
| 2.1. Объекты исследования | 30 |
| 2.2. Определение морфологии наночастиц | 31 |
| 2.3. Исследование кислотно-основных свойств наночастиц..... | 32 |
| 2.4. Исследование адсорбционных свойств наночастиц..... | 33 |
| 2.4.1. <i>Выдерживание наночастиц в растворе аргинина</i> | 33 |
| 2.4.2. <i>Определение параметров адсорбции</i> | 34 |
| 2.5. Определение концентрации аргинина в растворе | 35 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | 37 |
| 3.1. Дисперсионные свойства исходных наночастиц..... | 37 |
| 3.2. Разработка методики изучения адсорбции аргинина..... | 39 |
| 3.3. Кислотно-основные свойства наночастиц..... | 42 |
| 3.4. Исследование адсорбционных свойств наночастиц ZnO | 45 |
| 3.4.1. <i>Влияние концентрации наночастиц</i> | 45 |
| 3.4.2. <i>Влияние pH суспензии</i> | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.3. Влияние свойств наночастиц | 47 |
| 3.5. Кинетический анализ сорбции аргинина..... | 49 |
| 3.5.1. Влияние pH на кинетику адсорбции..... | 49 |
| 3.5.2. Влияние свойств частиц на кинетику адсорбции | 50 |
| 3.5.3. Механизм адсорбции..... | 53 |
| Выводы | 56 |
| ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ..... | 59 |
| 4.1. Предпроектный анализ | 60 |
| 4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования..... | 60 |
| 4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения | 61 |
| 4.1.3. SWOT-анализ..... | 63 |
| 4.1.4. Оценка готовности НТИ к коммерциализации | 65 |
| 4.1.5. Методы коммерциализации результатов НТИ | 66 |
| 4.2 Инициация проекта | 67 |
| 4.3. Планирование управления научно-техническим проектом..... | 69 |
| 4.3.1. Иерархическая структура работ | 69 |
| 4.3.2. План проекта..... | 70 |
| 4.3.3. Бюджет научного исследования | 73 |
| 4.3.4. Организационная структура проекта | 76 |
| 4.3.5. План управления коммуникациями проекта | 77 |
| 4.3.6. Реестр рисков проекта | 77 |
| 4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования | 80 |
| 4.4.1. Оценка абсолютной эффективности исследования..... | 80 |
| 4.4.2. Оценка сравнительной эффективности исследования | 84 |
| Выводы по разделу..... | 87 |
| ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ..... | 91 |
| 5.1 Введение..... | 91 |
| 5.2 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | 92 |
| 5.3 Производственная безопасность | 94 |
| 5.3.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов..... | 95 |
| 5.3.2. Расчет освещенности помещения НИР..... | 97 |

| | |
|---|------------|
| 5.4 Экологическая безопасность..... | 99 |
| 5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях..... | 101 |
| 5.6 Выводы..... | 103 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 104 |
| СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ..... | 119 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методические указания к лабораторной работе..... | 120 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Результаты кинетических расчетов | 132 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ. EXPERIMENTAL PART..... | 136 |

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) оксида цинка (ZnO) имеют большой потенциал для применения в качестве компонента антимикробных зелей и мазей [1], стоматологических [2] и противодиабетического составов [3], гигиенических и солнцезащитных кремов [4], а также для целевой адресной доставки [5]. Растущий спрос на НЧ привел к экспоненциальному увеличению объемов их производства, а, следовательно, появлению активных источников выделения НЧ в окружающую среду [6-8]. При взаимодействии с биосистемой НЧ способны подавлять жизнедеятельность клеток [10], беспозвоночных [11], растений [11] и животных [12]. Поэтому понимание того, как НЧ влияют или способны влиять на живые организмы и экосистему является крайне важной задачей ученых.

Аминокислоты являются неотъемлемыми компонентами белков [13], могут находиться в свободном состоянии в почве и воде [14] и играют важнейшую роль в функционировании живых организмов и всей экосистемы в целом. Изучение взаимодействия НЧ с аминокислотами является способом глубже понять их влияние друг на друга [15], а, следовательно, неотъемлемой частью нанотоксикологии и наномедицины. Однако, не смотря на многочисленные работы по адсорбции аминокислот на других НЧ [16], про взаимодействие НЧ ZnO с аминокислотами известно мало.

Целью выпускной квалификационной работы является установление закономерностей изменения адсорбционных свойств наночастиц ZnO в растворах аргинина при разных экспериментальных условиях.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Наночастицы

1.1.1. Определение и классификация наночастиц

Наноматериалы – это материалы, имеющие структурные элементы, размер которых составляет от 1 до 100 нм как минимум в одном пространственном направлении [17,18]. Наноматериалы можно классифицировать по размеру, размерности, морфологии, составу, однородности и способности к агломерации.

По размерной классификации наноматериалы подразделяются на нульмерные (0D, наночастицы, нанокристалл, нанооболочка, дендрит [19]), одномерные (1D, нанопроволока, нанотрубка), двумерные (2D, графен, Si(111), пластины), и трехмерные (3D, объёмные наноматериалы, композиты, адсорбированные системы, мицеллы [20]).

Наночастицы – это частицы, размеры которых во всех пространственных направлениях имеют размеры от 1 до 100 нм. Согласно одним источникам, таких объектов в дисперсии должно быть более 15% (рис.1.1) [21,22], а согласно терминологии ISO – не менее 50% [23].



Рисунок 1.1 – Классификация НЧ.

НЧ по химическому составу подразделяются на:

- металлические НЧ, например, Pt, полученные селективным осаждением [24] или Ag, Ni, Co, Cu (3-5 нм), синтезированные в обратных мицеллах [25];
- углеродные НЧ, включая нанотрубки и фуллерены, полученные методами дугового разряда, химического осаждения из газовой фазы, плазменным, жидким электролизом [26]. В дополнение существует метод каталитического разложения ацетилена для нанотрубок, фуллеренов [27];
- оксиды металлов, например, ZnO [28], полученный низкотемпературным плазменным синтезом;
- полупроводники (квантовые точки CdSe и CdTe методом горячего впрыска [29]);
- органические частицы (функционализированные органикой НЧ MnO₂ и Ag, полученные методом окисления [30]).

НЧ имеют значительную площадь удельной поверхности и, соответственно, повышенную реакционную способность, способствующую их высокой проницаемости через биологические мембраны [31]. Например, у сферической частицы Fe с диаметром 5 нм поверхностными будут 27% атомов, а у частицы с диаметром 1 мкм – лишь 0,15% [32].

1.1.2. Получение наночастиц ZnO

НЧ ZnO могут быть синтезированы рядом химических, биологических и физических методов.

Химический синтез НЧ – метод, осуществляющийся из прекурсоров и параметров: температура, время, концентрация реагентов. Изменение параметров приводит к морфологическим различиям в размере и геометрии получаемых НЧ. К химическим методам синтеза НЧ ZnO относят химическое осаждение из паровой фазы [33,34], золь-гель [35], гидротермальный метод [36], электрохимическое окисление цинковых электродов [37], механохимическая обработка [38].

Также исследователями применяются биологические методы, включающих использование растительных экстрактов [39] или микроорганизмов [40]

Среди физических методов активно применяются микроволновый синтез [41], плазмохимический синтез [28], электрический взрыв проволоки [42], лазерная абляция [43], конденсация газа [44].

Ниже рассматриваются популярные физические методы синтеза НЧ ZnO (табл.1.1). Широко распространены физические плазменные методы синтеза НЧ ZnO, которые позволяют получить НЧ с агрегативной устойчивостью. Например, плазменным методом были синтезированы НЧ ZnO с размером 20-60 нм гексагональной палочковидной формы [45].

Таблица 1.1 – Некоторые физические методы синтеза НЧ ZnO

| Метод | Реагенты, аппаратура и условия | Наночастицы ZnO | Ссылка |
|--|---|---|--------|
| Плазменный синтез | Цинковые электроды. Установка для плазменного разряда; Ультразвуковой генератор. Ультразвуковая кавитация 2 кВт, 50 кГц. | Размер от 20 до 60 нм, агрегативно устойчивы. Форма: гексагональная палочковидная. | [45] |
| Электрический взрыв проволоки | Цинковая проволока, покрытая Cu. Разрядный LC контур. Размер проволоки (0,38110 мм), зарядное напряжение (23 кВ), параметры разрядного контура (3,2 мкФ, 0,4 мкГ), концентрация кислорода и азота в газе. Содержание Cu (до 2% масс). | Размер: 90-105 нм. Состав: ZnO - 99% и Zn 1% мас., 10-12 м ² /г. Форма: монокристаллы. | [42] |
| Плазменный синтез с радиочастотной индуктивно связанной тепловой плазмой | Прекурсор: ZnO. Плазматрон. Давление 350-93,3 кПа. Мощность 28–31 кВт. Частота 1–3 МГц. Аргон. | Размер 60–70 нм при 46,7 кПа, 200–500 нм в диаметре со стержнями 3–6 нм при 93,3 кПа. Правильные кристаллы с оптическими свойствами. С повышением давления от многоугольных к круглым до цветков с шестиугольными наностержнями. | [28] |
| Плазменный синтез с ВЧ индуктивно связанная плазма | Прекурсор: частицы ZnCl ₂ . Плазматрон. Подложка из Si. Давление Ar/O ₂ 1 Па. Мощность 100 Вт. Частота 13.56 МГц., 15 мин. | Конусообразные, гексагональная структура. | [46] |

В промышленности часто синтезируют НЧ ZnO с помощью плазмохимического метода, суть которого заключается в том, что поток распыленного вещества смешивается в плазменном реакторе с потоком плазмы (рис.1.2) [47]. В инертном защитном газе определенного давления нагрев плазмой приводит к тому, что прекурсор плавится, превращается в пар, а затем сталкивается с окружающими атомами инертного газа. Окончательное охлаждение образует НЧ.

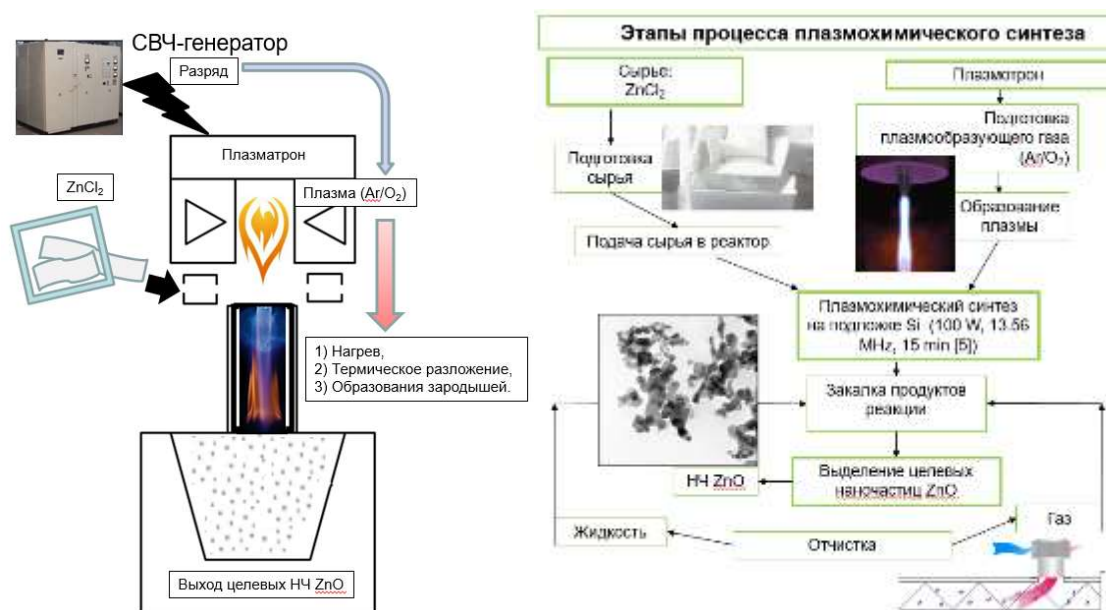


Рисунок 1.2 – Плазмохимический синтез НЧ ZnO от ZnCl₂ и Ar/O₂ [28,47]

1.1.3. Применение наночастиц ZnO

Наночастицы ZnO являются материалом, который широко используется благодаря химической и термической стабильности, низкой стоимости, антибактериальной активности. НЧ ZnO цинка имеют разнообразные сферы применения.

В медицине и фармацевтике НЧ ZnO нашли свое место в качестве антимикробных золей [1] и цинковых мазей, которые эффективнее заживляют кожу, уменьшая воспаление [48], антибактериального компонента стоматологических композитов. В статье [2] сообщается, что НЧ ZnO с

концентрацией 125 мкг/мл способно значительно уменьшить общий объем биомассы бактерий в полости рта.

Также НЧ ZnO могут быть использованы в качестве противодиабетического компонента, потому что синтезированные экстрактами листьев НЧ ZnO играют важную роль в секреции инсулина и метаболизме глюкозы [3]. В медицине важным применением является создание средств доставки лекарств, как было показано на примере доставки доксорубина [5] или ципрофлоксацина [49].

В электронике НЧ ZnO участвует в диодах, пьезоэлектрических устройствах и фотокатализаторах, солнечных элементах, варисторах [50] и в прозрачных пленках для защиты от УФ-излучения, УФ-фотодетекторах [51].

НЧ ZnO можно добавлять к полимерным материалам (для ПВХ) для повышения их огнестойкости. Оценка кислородного индекса и коксового остатка показала увеличение на 20% и в 3 раза с НЧ ZnO (волокна 10-20 нм и 200 нм) [33].

В статье [52] показали более высокие антикоррозионные характеристики эпоксидных покрытий, содержащих НЧ ZnO (от 75 нм), на низкоуглеродистой стали, что позволяет их применять в качестве добавки коррозионностойкого покрытия на сталях.

НЧ ZnO могут применяться для очистки сточных вод от грибка и бактерий (активность 1-4 мг/л, при pH=8 в течение 4 ч с эффективностью 88%) [53], а в агропромышленности НЧ ZnO могут уменьшить эффективную массу удобрений с микроэлементами цинка. НЧ ZnO также могут быть добавкой к растениям, как показано в [54] на примере НЧ ZnO (20 нм), стабилизированных гуминовыми кислотами.

Внекорневое внесение ZnO (50 нм, 25 мг/л) может стимулировать накопления биомассы фасоли [4]. В работе [55] сообщили, что применение НЧ ZnO способствует снижению фотосинтеза, высоты растений, активности нитратредуктазы. Другие результаты показали, что внесение в среду

прорастания НЧ ZnO значительно повышает рост растений, биомассу и ускоряет фотосинтез кукурузы [56].

1.1.4. Токсичность наночастиц

Благодаря малому размеру НЧ способны проникать в клетки, а при высоких концентрациях могут быть высоко токсичными. При этом механизмы токсичного действия могут быть разными. Например, НЧ ZnO с размером 205...480 [57] и 50...70 нм [58] способны механически разрушать мембрану клетки *Escherichia coli*, *Pseudomonas putida*, *Vibrio fischeri* и беспозвоночных *Daphnia magna*. Механические разрушения в клетках могут вызывать активацию макрофагов и нейтрофилов в тканях [59] и развитие воспаления.

После попадания внутрь клетки, наночастицы ZnO способны вырабатывать свободные радикалы, которые разрушают макромолекулы (например, фосфолипидов, нуклеиновых кислот и белков) и нарушают клеточных процессов (например, получению энергии в митохондриях) [60]. Благодаря светочувствительности ZnO поглощает ультрафиолет, что приводит к возбуждению валентных электронов с переходом их в зону проводимости. Электроны и дырки взаимодействуют с растворенным молекулярным кислородом (O_2), поверхностными OH-группами и адсорбированными молекулами воды (H_2O) с образованием гидроксил-радикалов ($\bullet OH$) и пероксид-радикалов (O_2^-) [61].

В статье [62] определили ингибирующее действие НЧ ZnO (неправильной формы, 80-90 нм) на трех грибковых фитопатогенов (*A. alternata*, *S. rolfsii*, *S. solani*) и двух пищевых бактерий (*E. coli*, *S. aureus*) диско-диффузионный методом. Концентрации 80% ингибирования роста для *E. coli* и *S. aureus* составляли 20 и 18 мкг/мл, соответственно.

После 7-дневного воздействия макро- и наночастиц ZnO (300 и 2000 мг/л) на проростки ячменя *Hordeum vulgare* L. [63], наблюдалось уменьшение длины и веса корней и побегов, а также значительное накопление Zn в частях растений при высоких концентрациях.

В статье [12] показали совместную токсичность наночастиц ZnO и хлорида кадмия CdCl₂ на беременных мышах. Во всех случаях воздействие ZnO и ZnO/CdCl₂ вызывало снижение массы тела матери и показателей печени, что говорит о иммунном ответе и токсичности НЧ ZnO.

1.2. Адсорбционные свойства наночастиц

1.2.1. Адсорбция: определение и классификация

Адсорбция – это межфазовый процесс увеличения концентрации растворённого вещества у поверхности раздела двух фаз в гетерогенной системе [64].

Адсорбентом называют пористый материал, на поверхности которого концентрируется вещество – адсорбтив. Часть вещества, которая адсорбировалась на поверхности адсорбента называется адсорбат [65]. Твердыми адсорбентами называют пористые материалы с большой удельной поверхностью. Адсорбция проходит между молекулами разных фаз за счет химических и межмолекулярных сил гетерогенной системы.

От границы раздела фаз адсорбцию классифицируют по агрегатному состоянию и природе связи [65]:

- адсорбция на границе двух несмешивающихся жидкостей;
- адсорбция на границе «раствор – газ»;
- адсорбция на границе «твердый адсорбент – газ»;
- адсорбция на границе «твердый адсорбент – раствор».

На границе «твердый адсорбент – раствор» может протекать ионообменная или молекулярная адсорбция. Адсорбция на твердых сорбентах может носить химический или физический характер, быть молекулярной или ионной, моно- или полимолекулярной и т.д. На одном и том же адсорбенте механизм сорбции может соответствовать как физической, так и химической адсорбции. Физическая адсорбция основана на образовании слабых сил межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовыми сил) между

адсорбатом и адсорбентом. Если образуются ионные и ковалентные связи за счет электростатических сил, то процесс адсорбции называют хемосорбцией.

Для характеристики адсорбции используют изотермы адсорбции – зависимости адсорбции (адсорбированного вещества A или величины адсорбции Γ) от концентрации адсорбтива для растворов (рис.1.3) [66].

Выделяют несколько изотерм адсорбции (рис.1.3). Изотерма I вида характеризует образование одного слоя адсорбата и показывает мономолекулярную (ленгмюровскую) адсорбцию на непористых и макропористых адсорбентах. Изотерма II вида характерна для полимолекулярной адсорбции. Вид III – кривая полимолекулярной адсорбции для поверхностей со слабой адсорбционной способностью. Изотермы IV и V представляют собой комбинации II и III видов с учетом капиллярной конденсации. Скорость процесса адсорбции лимитируется наиболее медленной стадией. И для адсорбции на НЧ, как на твердых сорбентах, адсорбционное равновесие может достигаться долго, так как скорость процесса адсорбции будет лимитироваться наиболее медленной стадией – диффузией.

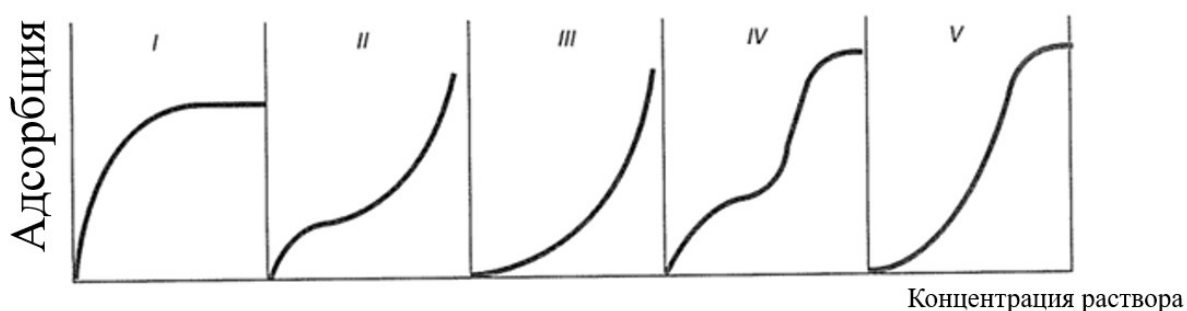


Рисунок 1.3 – Основные типы изотерм адсорбции на твердых адсорбентах

1.2.2. Кинетическое исследование адсорбции

Молекулярная адсорбция растворов веществ зависит от характеристики и природы адсорбента (НЧ), природы адсорбата (аминокислоты в нашем случае) и его функциональных групп, концентрации, времени, температуры. По истечении времени в системе «адсорбент-адсорбат» (НЧ-аминокислота)

устанавливается равновесие между количеством адсорбата A и его равновесной концентрацией C в объеме системы (рис.1.4).

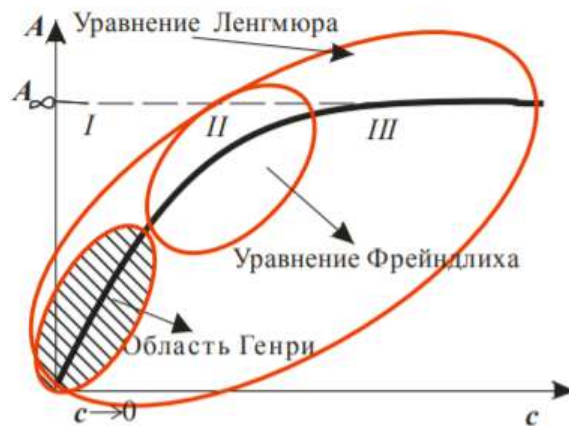


Рисунок 1.4 – Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [67]

Описание механизма адсорбции описывается уравнениями (моделями), принимающие ключевые положения процесса адсорбции. Закон Генри характеризует изотерму адсорбции при малых концентрациях адсорбтива. Изотерма Фрейндлиха предполагает экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергии. Модель Ленгмюра основана на теории мономолекулярной адсорбции и имеет положения [66]: адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь в отдельных ее точках (активных центрах), а энергия адсорбции всех молекул одинакова. Изотерма адсорбции модели Ленгмюра представлена уравнением (1.1):

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{b \cdot [Arg]}{1 + b \cdot [Arg]}, \quad (1.1)$$

где Γ – адсорбционная емкость наночастиц, мг/г, Γ_∞ – предельная адсорбционная ёмкость монослоя, мг/г; b – константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции, $[Arg]$ – концентрация адсорбата.

Для построения изотермы адсорбции Ленгмюра необходимо найти Γ_∞ и b с помощью линеаризованного уравнения [68-70]:

$$\frac{[Arg]}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot [Arg], \quad (1.2)$$

Метод БЭТ описывает полимолекулярную адсорбцию и не имеет границы у количества адсорбируемого вещества.

Согласно научной литературе [71,72], адсорбционные свойства НЧ в растворах аминокислот можно описать с помощью процентного удаления ($Ads, \%$), адсорбционной емкости (Γ , мг/г), изотерм и кинетики адсорбции. Изотермы адсорбции строят в зависимости от концентрации [73].

Процентное удаление Ads и адсорбционную емкость Γ НЧ ZnO в растворах аминокислот можно рассчитать следующими уравнениями:

$$Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

$$\Gamma = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V, \quad (1.4)$$

где Γ – адсорбционная емкость, мг/г; C_0 и C_e – начальная и конечная концентрации адсорбтива мг/л; V – объем раствора, л; m – масса НЧ, г.

Или же уравнение (1.4) при учете площади поверхности НЧ в процессе адсорбции выглядит следующим образом:

$$Ads_{уд.} = \left(\frac{C_0 - C_e}{m \cdot S} \right) \cdot V \cdot 1000, \quad (1.5)$$

где $Ads_{уд.}$ – удельная адсорбция, г/м²; S – удельная площадь поверхности наночастиц, м²/г.

В таблице 1.2 приведены модели описания изотерм адсорбции.

Таблица 1.2 – Описания законов Генри, моделей Фрейндлиха, Ленгмюра, БЭТ

| Модель | Уравнение изотермы | Характер | Описание и условия |
|----------------|---------------------------|------------------------------------|---|
| Изотерма Генри | $\Gamma = k' \cdot [Arg]$ | Хемосорбция и физическая адсорбция | Малые степени покрытия однородной поверхности |

| | | | |
|---------------------|---|---|--|
| Изотерма Фрейндлиха | $\Gamma = k \cdot [Arg]^{1/n}$ | | Эмпирическая. Неоднородная Поверхность. Точна при промежуточных давлениях. |
| Изотерма Ленгмюра | $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{b \cdot [Arg]}{1 + b \cdot [Arg]}$ | Хемосорбция (строго) и физическая адсорбция (при низких концентрациях, давлении и температурах) | Мономолекулярная (монослой), однородная поверхность, пренебрежение сил притяжения адсорбат-адсорбат. |
| Изотерма БЭТ | $\frac{[Arg]/C_0}{\Gamma(1-[Arg]/C_0)} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}c} + \frac{c-1}{\Gamma_{\infty}c} \cdot \frac{[Arg]}{C_0}$ | Многослойная физическая адсорбция | Полимолекулярная (много слоев). Однородная поверхность |

Кинетика адсорбции – это зависимость протекания процесса адсорбции во времени [74]. Определение кинетики адсорбции веществ дает информацию о механизме, о стадиях, скорости процесса адсорбции. Анализ кинетики адсорбции заключается в определении лимитирующей (наиболее медленной) стадии адсорбции от времени подбором моделей: псевдо-первого, псевдо-второго порядков, внешней и внутренней диффузии частиц. Модели описывают данные в координатах степени достижения равновесия (Γ/Γ_{∞}) от времени t . В основном в кинетических зависимостях процесс адсорбции замедляется со временем к приближению к состоянию равновесия, отчего кинетика имеет надлинейные кривые.

Модель псевдо-первого порядка (модель Лагергрена) описывает скорость адсорбции и зависит от доступных мест в адсорбенте для процесса физической адсорбции. Модель псевдо-второго порядка (Хо и Маккея)

описывает скорость реакции адсорбции с зависимыми энергетически гетерогенными центрами на адсорбенте. Считается моделью хемосорбции [75]. Позволяет сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий адсорбат-адсорбент [76].

Скорость адсорбционного процесса может быть ограничена как стадией адсорбции, так и диффузией адсорбтива. Вклад внутри- и внешне-диффузионного лимитирования адсорбции оценен с помощью моделей Морриса-Вебера и Бойда, соответственно [77]. Внешняя диффузия предполагает пленочную диффузию. Внутренняя диффузия предполагает диффузию молекул адсорбата внутрь пор адсорбента.

1.2.3. Адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц

Не смотря на многочисленные экспериментальные и теоретические работы по адсорбции аминокислот на других НЧ [15,16], про взаимодействие НЧ ZnO известно мало, хотя есть исследования адсорбции аминокислот на кристаллах ZnO.

Рассмотрим несколько научных статей по адсорбции НЧ в растворах аминокислот и органических соединений (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Влияние свойств наночастиц ZnO на адсорбцию аминокислот и органических соединений

| Наночастицы Аминокислоты | Экспериментальные условия | Основные результаты | Ссылка |
|--|--|--|--------|
| ZnO, 20 и 70 нм, $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л. (Sumitomo Corp.oration и American Element Co. Ltd.) L-серин ($C_3H_7NO_3$), 0,03 мг/л | 1) деионизированная вода; 2) фосфатно-солевой буфер PBS pH=5,50; 3) среда MEM pH= 6,20 Методы: 1) Метод адсорбции азота БЭТ; 2) ИК-спектроскопия (FT-IR): 3500-440 cm^{-1} ; 3) рентгеновский дифрактометр (Bruker, D2Phaser); 4) Zetasizer NanoZS system (Malvern Co. Ltd.); | ZnO в PBS или MEM, не образует агрегатов. В ИК-спектре Ser-ZnO пики при 1650, 1120 cm^{-1} . Связь NH_3^+ , а также COO- группы. Поверхность НЧ ZnO модифицирована лигандами. Независимо от среды НЧ ведут себя одинаково. | [78] |

| Наночастицы Аминокислоты | Экспериментальные условия | Основные результаты | Ссылка |
|--|---|---|--------|
| ZnO, <50 нм, 1 г/л. (Sigma–Aldrich). 1) Глицин (Gly), 2) глутаминовая кислота (Glu), 3) аспарагин (Asp), 4) гистидин (His). У всех конц. 0..100 mM | 1) Деионизированная вода; 2) pH: 5.5, 7.0, 8.5 (регулir. HCl и NaOH); Методы: 1) Метод адсорбции азота. Анализатор площади поверхности и размера пор Gemini VI (Micromeritics, Норкросс, США); 2) ПЭМ | Поверхности НЧ покрыты GLY (10 mM) и Asp (100 mM). Слабая агломерация при высоких концентрациях Asp. Распределение НЧ по размерам уменьшилось по мере увеличения концентрации аминокислот и по мере повышения pH. | [79] |
| ZnO, 40..60 нм, 0,02...0,12 г/мл. (NanoAmor Inc.). 1) Глицин (Gly), 2M. 2) Глутаминовая кислота (Glu), 2M. | 1) водная среда, pH: 6...11; 2) время выдержки Gly и Glu: 3 и 20 ч. Методы: 1) Коэф. адсорбции Ads (M/m ²): $Ads = \frac{(C_i - C_f)}{1000 \cdot m_{NPS} \cdot S};$ 2) ИК-Фурье- спектроскопия: 1300-1400 см ⁻¹ (Thermo Nicolet 380). | Ads _{Gly} > Ads _{Glu} в 1,5 раза при 0,02..0,04 мг/л, и в 3 раза при 0,08..0,12 мг/л. Разбавление повышает Ads НЧ: при 0,04 и 0,02 г/мл Ads уменьшается в 2 раза. Разбавление в 6 раз (от 0,12 до 0,02 г/мл) суспензии НЧ приводит к увеличению Ads в 3...6 раза. | [80] |
| ZnO, 30, 135 и 210 нм. S= 24,24; 5,24 и 5,4 м ² /г. Игольчатые, круглые формы. Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (США), PlasmoTherm (Россия), and Empils-zinc Ltd. (Россия). 1) глицин (Gly), 1 M | 1) Среды: дистилл. вода и Gly. 2) pH 4, 6, 7, 8 и 10 (1 M HCl и NaOH) Методы: 1) ATR-FTIR- спектроскопия; 2) DLS, Zetasizer NanoZS system (Malvern Co. Ltd.) 3) pH-150MI | При pH от 4 до 8 Ads глицина усиливается и агрегация уменьшается. При pH>7 Ads не меняется. Ads уменьшается с увеличением S. С уменьшением размера Ads уменьшается: при pH=8 Ads составляет 50...45...43% и 2.1...8.6...8.0 mM/m ² , для НЧ с размером 30...135...210 нм. | [81] |
| ZnO, (10 $\bar{1}0$), массивный образец, поверхность бомбондировали Ar (1 × 10 ⁻⁵ мбар Ar, 1000 В, 1,5 мкА, 30 мин) при 800 К и отжигали при 820 К в атмосфере O ₂ . | 1) ZnO в парах аланина. 2) Нагревы 250, 300, 400 и 500 К. Метод: РФЭС (Al Ka (1486,6 эВ)) | При 200 К аланин в цвиттерионной форме. Нагрев до 300 К приводит к десорбции большинства адсорбатов. Бидентатные лиганды более стабильные у адсорб. аланина (на 0,7 эВ). Цвиттер-ионы | [82] |

| Наночастицы Аминокислоты | Экспериментальные условия | Основные результаты | Ссылка |
|---|---|--|--------|
| 1) аланин (Fluka Ltd.) | | нестальные, лишь связь N–H у группы NH ₃ ⁺ . | |
| ZnO, синтез из 0,1 М нитрата цинка и 0,2 М гидрата калия, 1) пептид с N- и C-связями на концах и последовательность ZnOBP. Peptide Institute, Inc. (Япония); 2) аминокислоты и дипептиды. | 1) Добавление пептида в р-р Zn(OH) ₂ при синтезе; 2) выдержка 95°C 24 ч. Методы: 1) СЭМ; 2) спектрометра RINT-2000 (Cu Ka); 3) Хроматография (Asahipak GS-220 HQ); | Добавление дипептидов His-Lys и Met-His синтезирует НЧ стержни формы с более плоскими краями. Плоские краев не было при мономерах аминокислот (Met и His, His и Lys). Но появлялись НЧ игольчатого типа. С увеличением дипептидов края НЧ стержня сглаживаются (690 нмоль) и длина частиц уменьшаются. | [83] |

В исследовании [83] сообщается о влиянии дипептидов, связывающихся с оксидом, на рост кристаллических структур этого оксида. Представлены результаты о том, что пептиды (ZnOBP, октабромилпорпихрин цинка, пиритион цинка), содержащие аминокислоты, контролируют рост кристаллов [0001] гидротермальных наночастиц ZnO из прекурсора Zn(OH)₂. В статье [84] с помощью молекулярно-динамического моделирования было показано, что отдельные и связанные аминокислоты (малые белки) в водных растворах связываются с ZnO прерывисто. Анализы ИК-спектров суспензий в научных статьях показывает, что адсорбция происходит от связывания функциональных групп аминокислот с поверхностью НЧ. НЧ меньшего размера образуют больше комплексных образований аминокислотами и интенсивнее агрегируют с большей концентрацией.

На данный момент неясно, какие изменения агрегативных свойств ожидаются в зависимости от размера НЧ ZnO, pH и эффективности адсорбции в растворе аргинина. Более того, адсорбция органических молекул не всегда приводит к снижению агрегации и образованию более устойчивых дисперсий [85].

Таким образом, адсорбционные свойства НЧ ZnO зависят от разных факторов, включая форму (сферические, волокнистые, пластинчатые, игольчатые, звездообразные), размер, состав и концентрацию частиц [86], а также от условий среды: значение pH, присутствие буферных растворов, время взаимодействия, природа аминокислоты и др.

1.3. Спектрофотометрический анализ

1.3.1. Основы спектрофотометрического анализа

Спектрофотометрический анализ – это физико-химический метод, основанный на снятии значений поглощения растворами в монохроматическом потоке света (с фиксированной длиной волны λ) в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра [87]. Для анализа бесцветных веществ их переводят в окрашенные соединения – комплексные соединения. Интенсивности окрашенных растворов определяют оптической плотностью D с помощью *спектрофотометра*.

Спектрофотометрический анализ основан на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера, устанавливающий связь между интенсивностью света, толщиной слоя и концентрацией вещества. При проведении исследования на спектрофотометре кюветы из одного материала и одинаковой толщины обеспечат уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, будет зависеть только от концентрации вещества. Приготавливают растворы с исследуемым веществом с известными концентрациями (C), находят оптические плотности (D) и строят калибровочную зависимость $D=f(C)$. Зависимости позволяют найти концентрации исследуемого раствора [88].

Метод спектрофотометрии активно используется для определения в водных растворах концентраций ионов тяжелых металлов [89], солей [90]), аминокислот [91] и других веществ.

1.3.2. Идентификация аминокислот по окрашенным комплексам с помощью спектрофотометрии

Аминокислоты, имеющие амино- или карбоксильные группы, характеризуются протеканием реакций по одной из этих групп, или обоими одновременно [92]. Реакции с участием функциональных групп аминокислот приводят к окрашиванию образующихся комплексов и называются качественными. Они широко применяются для идентификации аминокислот (табл.1.4).

Таблица 1.4 – Реакции для идентификации аминокислот [92]

| Определяемая аминокислота | Название реакции | Реактивы | Окраска |
|---------------------------|--------------------------|---|---------|
| Аргинин | Реакция Сакагучи | α -Нафтол и гипохлорит натрия | Красная |
| Цистеин | Реакция с нитропруссидом | Нитропруссид натрия в разбавленном растворе NH_3 | Красная |
| Тирозин | Реакция Паули | Диазотированная сульфаниловая кислота в щелочном растворе | Красная |

1.3.3. Реакция Сакагучи для определения аргинина

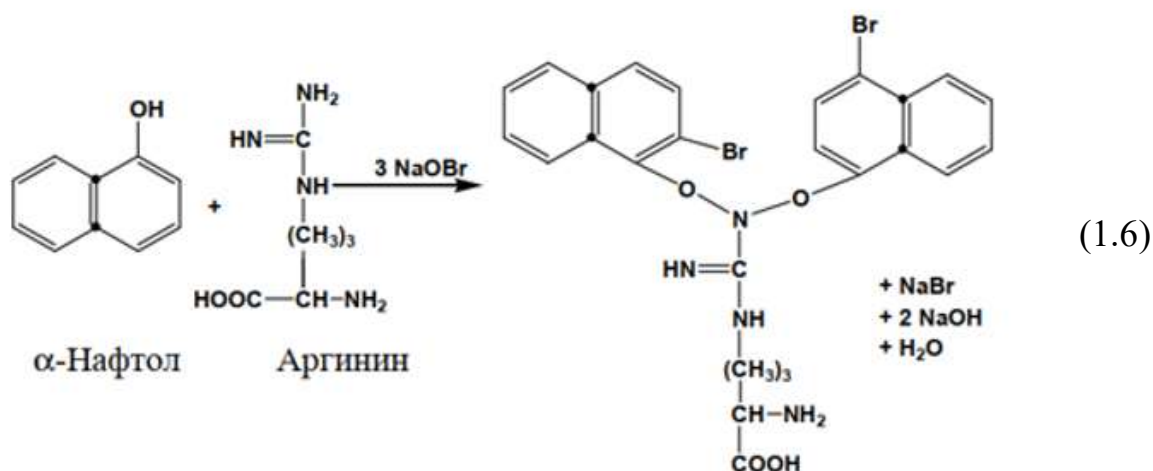
Реакция Сакагучи – это качественная реакция на аргинин и другие вещества, имеющие производные гуанидина, окрашивающиеся в ярко-оранжевое или красное соединение в щелочной среде при взаимодействии с α -нафтолом и гипохлоритом или гипобромитом натрия (табл.1.5).

Таблица 1.5 – Методики проведения реакции Сакагучи.

| Методика реакции Сакагучи | Источник |
|--|----------|
| К 3 мл щелочного раствора определяемого вещества добавляют 1 кап. 5% NaClO (или NaBrO) и 2 кап. спиртового раствора α -нафтола | [93] |
| К 1 мл 4% раствор белка добавляют 3 кап. 10% NaOH , спиртовой раствор α -нафтола, перемешивают и затем 3-5 кап. 2% NaBrO | [70] |
| К 1 мл 0,01% аргинина добавляют 1 мл 10% NaOH , 3 кап. 0,2% спиртового раствора α -нафтола, перемешивают и добавляют 3 кап. | [69] |

| Методика реакции Сакагучи | Источник |
|--|----------|
| 0,2% NaBrO, перемешивают. Для стабилизации окрашивания вливают 1 мл 40% мочевины | |

Реакция Сакагучи протекает по уравнению (1.6), согласно которому аргинин при взаимодействии с α -нафтолом окисляется и образует соединение розово-красного цвета – нафтиларгинин [69]:



Красно-оранжевое окрашивание раствора по реакции Сакагучи объясняется образованием нафтохинонимина. Предполагается это желто-красным цветом производных хинониминов, имеющие замещенный алкильным или арильным радикалом водород иминогруппы $-NH$. В литературе также не исключено образования еще более сложного соединения из-за окисления оставшихся амино-групп аргининового остатка и бензольного ядра α -нафтола [94].

1.4. Постановка задач исследования

Литературный обзор показал, что НЧ ZnO активно применяются в разных отраслях: фармацевтике, медицине, агропромышленности, электронике, и лакокрасочной промышленности, благодаря этому растет их производство. При попадании в окружающую среду НЧ ZnO могут быть очень токсичны по отношению к клеткам, растениям и млекопитающим. Также показано, что адсорбция аминокислот на НЧ ZnO сильно зависит от формы, концентраций,

размера и удельной поверхности НЧ, от природы и функциональных групп аминокислоты, от условий среды (рН, наличия буферных растворов, времени выдержки, температуры). Не смотря на высокую актуальность изучения адсорбции, про взаимодействие НЧ ZnO с аминокислотами известно мало, особенно про влияние формы, размера и концентрации НЧ и рН.

Целью выпускной квалификационной работы является установление закономерностей изменения адсорбционных свойств наночастиц ZnO в растворах аргинина при разных экспериментальных условиях.

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены следующие **задачи выпускной квалификационной работы**:

- провести дисперсионный анализ наночастиц ZnO с помощью просвечивающей электронной микроскопии;
- разработать методику исследования адсорбционных свойств наночастиц ZnO в водном растворе аргинина с применением центрифугирования и спектрофотометрии;
- показать влияние рН, размера, формы и концентрации наночастиц на эффективность и кинетику адсорбции аргинина на поверхности наночастиц ZnO.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

| | |
|---------------|--------------------------|
| Группа | ФИО |
| 4БМ02 | Мелехов Денис Леонидович |

| | | | |
|----------------------------|--------------|--------------------|---|
| Школа | ИШИТР | Отделение | Отделение информационных технологий |
| Уровень образования | Магистратура | Направление | 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов |

| Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»: | |
|--|---|
| 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | Работа с информацией, представленной в российских научных публикациях, аналитических материалах |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов | |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования | |

| Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке: | |
|--|--|
| 1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения | Предпроектный анализ: потенциальных потребителей, SWOT-анализ, готовность к коммерциализации, определение методов коммерциализации |
| 2. Определение альтернатив исследований | Проведение анализа конкурентных решений |
| 3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок | Определение заинтересованных сторон, целей, требований, рабочей группы и ограничений. Составление иерархической и организационной структуры, календарного плана, бюджета НТИ, плана коммуникаций, реестра рисков |
| 4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности | Проведение оценки экономической эффективности по коммерческой услуге – проведение лабораторией платной услуги по экологической оценке наночастиц |

| Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): |
|---|
| Карта сегментирования рынка, Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений, Матрица SWOT, Оценка степени готовности НТИ к коммерциализации, Инициация проекта, Иерархическая структура работ, Календарный план проекта, Диаграмма Ганта, Таблицы проведения и бюджет НТИ, План управления коммуникациями, Таблицы рисков проекта, Расчёт денежных потоков, график расчета ВНД, Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ. |

| | |
|---|--|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | |
|---|--|

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|---|--------------------|----------------|---------|------|
| профессор отделения социально-гуманитарных наук | Гасанов М.Али оглы | д.э.н. | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ02 | Мелехов Д.Л. | | |

ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Выпускная квалификационная работа «Адсорбционные свойства наночастиц оксида цинка в растворе аргинина» посвящена изучению адсорбционных свойств наночастиц оксида цинка (НЧ ZnO) разного размера в водных растворах аргинина. Объектами исследования были НЧ ZnO со средними размерами 30, 35, 40 и 115 нм. Перед изучением свойств необходимо было разработать методику изучения адсорбции аргинина с применением спектрофотометрии и центрифугирования. Методика включала приготовление растворов реагентов (L-аргинина, NaOH, HNO₃, NaClO, α-нафтола). Суспензии НЧ ZnO перемешивались ультразвуковой ванной, потом разделяли центрифугированием. С применением метода спектрофотометрии определяли концентрацию аргинина после его перевода по реакции Сакагучи в нафтиларгинин оранжевого цвета. Определённая концентрация позволила рассчитать параметры адсорбции и проанализировать влияние свойств наночастиц и кислотности среды на адсорбцию аргинина.

Области применения ВКР – это химические методы анализа наночастиц для потенциальных пользователей в лице химических фармацевтических лаборатории.

Цель этого раздела – оценка перспективности проектируемой методики, планирование финансовой, коммерческой ценности. Ценность разрабатываемой методики определяется конкурентоспособностью, востребованностью, бюджетом разработки.

В разделе решаются задачи: предпроектный анализ, инициация проекта, планирование управления проектом, определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности.

В настоящем разделе ВКР представлены предпроектный анализ, инициация проекта, планирование управление научно-техническим проектом, определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

4.1. Предпроектный анализ

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Научно-исследовательская работа (НИР), заключающийся в разработке методики исследования адсорбции НЧ ZnO в растворе аргинина, имеет целевой рынок в виде университетских и нанопроизводственных лабораторий. К результатам НИИ могут прибегать лаборатории, участвующие в НИОКР в вузах (ТПУ), в самом процессе синтеза, для контроля коллоидных свойств НЧ (Plasmotherm), в экологической/производственной безопасности синтеза НЧ (РОСНАНО) и в фармацевтическом процессе внедрения НЧ в лекарства (ЭВАЛАР). Сегментирование целевого рынка происходит на: исследовательские, нанотехнологические, экологические и фармацевтические лаборатории по изучению адсорбции НЧ (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка лаборатории по изучению адсорбции НЧ

| | | Методы изучения адсорбции | | |
|-------------|-------------|---------------------------|---------|--------|
| | | В растворах | В газах | |
| лаборатории | исследоват. | | | |
| | нанотех. | | | |
| | эколог. | | | |
| | фармацевт. | | | |
| | ТПУ | Plasmotherm | РОСНАНО | ЭВАЛАР |

В НИР используется спектрофотометрический анализ проходит в растворах. То карте сегментирования наблюдается, что существует спрос на относительно простые и распространенные динамические методы изучения адсорбции. Это направление не занято конкурирующими методами и привлекательно для проекта в рынках: вузовского исследования, экологического контроля и в фармацевтическом процессе.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений заключается в анализе научных исследований в области адсорбции наночастиц в растворах аминокислот. Сравнительная эффективность основывается на: простоте методики, валидности и широте результатов, сложности и дороговизне оборудования. Подобраны научные статьи:

1) Исследование изотермы адсорбции L-лизина и L-аргинина на углеродных НЧ (фуллерен и углеродные нанотрубки). Применены метод переменных концентраций и объемный метод измерения адсорбции, проведены ультразвуковое воздействие, перемешивание в шейкере-инкубаторе с применением центрифугирования и спектрофотометрии. Суммарное время анализа $\approx 17...19$ ч позволяет получить 1 результат (изотермы Ленгмюра и Фрейндиха). Оборудование – 4 шт. Импакт-фактор журнала в РИНЦ: 0,466 [91].

2) Исследование адсорбции глутаминовой, аспарагиновой и птероилглутаминовой кислот растворов на диоксиде церия от рН и ионной силы раствора. Применен метод переменных концентраций. Проведены рН-метрия, выдерживание, центрифугирование, спектофотметрия с нингидрином, ИК-спектроскопия. Суммарное время $\approx 6,5...10$ ч позволяет получить 4 результат (диаграммы распределения протонированных форм, влияние рН, константы равновесия реакций комплексообразования, ИК-спектр). Оборудование – 6 шт. [113].

3) Проведены приготовление нано-анатаза, веществ, буферов, центрифугирование, сушка и прокалка, термостатирование, фильтрование, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, БЭТ-анализ, ЯМР-спектроскопия, моделирование и расчеты. Позволяет получить 6 результатов (рентгеновская дифрактограмма, изотермы адсорбции, изотерма БЭТ, ЯМР-, ИК-спектры, модели). Суммарное время $\approx >20$ ч. Оборудование: 11 шт. [112].

Таким образом, возможно провести конвергенцию конкурентных технических решений (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

| Критерии оценки | Вес критерия | Баллы | | | | Конкуренто-способность | | | |
|--|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | Б _ф | Б _{к1} | Б _{к2} | Б _{к3} | К _ф | К _{к1} | К _{к2} | К _{к3} |
| Технические критерии оценки ресурсоэффективности | | | | | | | | | |
| 1. Повышение производительности труда пользователя | 0,03 | 5 | 3 | 5 | 3 | 0,15 | 0,09 | 0,15 | 0,09 |
| 2. Удобство в эксплуатации | 0,05 | 5 | 3 | 4 | 1 | 0,25 | 0,15 | 0,2 | 0,05 |
| 3. Помехоустойчивость | 0,01 | 2 | 2 | 4 | 2 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,02 |
| 4. Энергоэкономичность | 0,03 | 4 | 4 | 3 | 1 | 0,12 | 0,12 | 0,09 | 0,03 |
| 5. Надежность | 0,05 | 5 | 4 | 3 | 5 | 0,25 | 0,2 | 0,15 | 0,25 |
| 6. Уровень шума | 0,01 | 3 | 3 | 3 | 2 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| 7. Безопасность | 0,1 | 5 | 4 | 3 | 2 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| 8. Функциональная мощность | 0,1 | 3 | 1 | 5 | 5 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 0,5 |
| 9. Простота эксплуатации | 0,1 | 4 | 4 | 3 | 1 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,1 |
| 10. Возможность подключения в сеть ЭВМ | 0,02 | 2 | 1 | 4 | 5 | 0,04 | 0,02 | 0,08 | 0,1 |
| Экономические критерии оценки эффективности | | | | | | | | | |
| 1. Конкуренто-способность продукта | 0,04 | 4 | 2 | 5 | 2 | 0,16 | 0,08 | 0,2 | 0,08 |
| 2. Уровень проникновения на рынок | 0,05 | 5 | 2 | 5 | 1 | 0,25 | 0,1 | 0,25 | 0,05 |
| 3. Цена | 0,08 | 5 | 5 | 2 | 1 | 0,4 | 0,4 | 0,16 | 0,08 |
| 4. Предполагаемый срок эксплуатации | 0,09 | 5 | 4 | 3 | 5 | 0,45 | 0,36 | 0,27 | 0,45 |
| 5. Послепродажное обслуживание | 0,06 | 3 | 3 | 4 | 2 | 0,18 | 0,18 | 0,24 | 0,12 |
| 6. Финансирование научной разработки | 0,09 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0,27 | 0,36 | 0,18 | 0,09 |
| 7. Срок выхода на рынок | 0,04 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0,2 | 0,16 | 0,08 | 0,04 |
| 8. Наличие сертификации разработки | 0,01 | 5 | 5 | 4 | 4 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,04 |
| Итого | 0,96 | 73 | 58 | 64 | 44 | 4,02 | 3,22 | 3,26 | 2,31 |

Исходя из оценочной карты, конкурентоспособность у НТИ наибольшая (К_ф 4,02). Это связано с простотой методики (6 ч.), с 3 получаемыми результатами, дешевой аналитического оборудования (4 шт.). Перспективным оказалась разработка [113], ввиду широты результатов (дополнительно проводится ИК-спектроскопия).

Таким образом, проект с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения актуален.

4.1.3. SWOT-анализ

SWOT-анализ – это инструмент стратегического анализа проекта, заключающийся в исследовании неконтролируемых факторов внешней и внутренней среды проекта, его контролируемых сильных и слабых сторон [114]. В проекте выполнен *первый этап*. Сильные и слабые стороны проекта, выявленные извне возможности и угроз для реализации проекта представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Матрица SWOT

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|---|---|
| С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность методики | Сл1. Сложность коммерциализации методики |
| С2. Валидность эксперимента адсорбции НЧ | Сл2. Невысокая воспроизводимость методики |
| С3. Наличие бюджетного финансирования | Сл3. Потребность в большом количестве нанопрошка ZnO |
| С4. Дешевизна оборудования | Сл4. Большой срок поставок НЧ ZnO и комплектующих оборудования и инструментов |
| С5. Универсальность методики для адсорбции различных аминокислот и различных НЧ | Сл 5. Потребность в семи химических веществ разной опасности |
| Возможности | Угрозы |
| В1. Появление спроса на новую методику | У1. Отсутствие спроса на методику |
| В2. Упрощение работ, связанных с оценкой рисков нанотоксичности продуктов, лекарств | У2. Развитая конкуренция методик, по данной теме |
| В3. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ | У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции |
| В4. Рост применения наноматериалов в фармацевтической, гигиенической промышленности | У4. Сложность закупки расходных нанопорошков |
| В5. Применимость методики в стандартных процедурах государственной оценки рисков НЧ | |

На *втором этапе* построены интерактивные матрицы возможностей и угроз (табл. 4.4 и 4.5.). Видны такие корреляции комплиментарных факторов:

B1B2B5C1C2C5, B2B4B5Сл2, B2B3Сл5, У1У2С1С2С4С5, У1У2У3У4, У1У2Сл2, У3У4Сл3.

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица возможностей и сильных, слабых сторон

| | | Сильные стороны проекта | | | | | Слабые стороны проекта | | | | |
|---------------------|----|-------------------------|----|----|----|----|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | С1 | С2 | С3 | С4 | С5 | Сл1 | Сл2 | Сл3 | Сл4 | Сл5 |
| Возможности проекта | B1 | + | + | - | 0 | + | + | 0 | 0 | + | - |
| | B2 | + | + | - | + | + | - | + | 0 | - | + |
| | B3 | 0 | 0 | + | 0 | 0 | - | 0 | + | - | + |
| | B4 | + | - | - | - | 0 | + | + | 0 | 0 | 0 |
| | B5 | + | + | - | - | + | - | + | + | - | 0 |

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица угроз и сильных, слабых сторон

| | | Сильные стороны проекта | | | | | Слабые стороны проекта | | | | |
|----------------|----|-------------------------|----|----|----|----|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | С1 | С2 | С3 | С4 | С5 | Сл1 | Сл2 | Сл3 | Сл4 | Сл5 |
| Угрозы проекта | У1 | + | + | - | + | + | + | + | - | - | 0 |
| | У2 | + | + | - | + | + | + | + | - | - | 0 |
| | У3 | - | - | + | - | + | + | - | + | - | 0 |
| | У4 | - | - | + | - | - | + | - | + | - | + |

Результаты SWOT-анализа представлены в итоговой таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Анализ интерактивной SWOT-матрицы проекта

| | | |
|--|--|--|
| <p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность методики С2. Валидность эксперимента адсорбции НЧ С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Дешевизна оборудования С5. Универсальность методики для адсорбции различных аминокислот и различных НЧ</p> | <p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта Сл1. Сложность коммерциализации методики Сл2. Невысокая воспроизводимость методики Сл3. Потребность в большом количестве нанопрошка ZnO Сл4. Большой срок поставок НЧ ZnO и комплектующих оборудования и инструментов Сл 5. Потребность в семи химических веществ разной опасности</p> | |
| <p>Возможности В1. Появление спроса на новую методику В2. Упрощение работ, связанных с оценкой рисков нанотоксичности продуктов, лекарств В3. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В4. Рост применения наноматериалов в</p> | <p>Направления развития В1B2B5C1C2C5. Методика выступает как простая валидная экономичная воспроизводимая методика исследования адсорбции НЧ в аргинине. А также имеет перспективы проецирования на другие НЧ и аминокислоты. В современности наноматериалы активно внедряются в</p> | <p>Сдерживающие факторы В2B3Сл5. Вуз обеспечивал необходимыми химическими веществами для разработки методики</p> |

| | | |
|---|--|---|
| фармацевтической, гигиенической промышленности В5. Применимость методики в стандартных процедурах государственной оценки рисков НЧ | промышленностях и регулируются в РФ. | |
| Угрозы У1. Отсутствие спроса на методику У2. Развитая конкуренция методик, по данной теме У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции У4. Сложность закупки расходных нанопорошков | Угрозы развития У1У2С1С2С4С5. Методика не будет актуальна в методах химического анализа в фармацевтике при недостаточной валидности, высоком потреблении ресурсов, особенно дорогих НЧ ZnO, высокая себестоимость самой методики. Методика не выдержит конкуренции или не будет потребности в такой методике для аналитических лабораторий. | Уязвимости: У1У2У3У4Сл1. Методика адсорбции НЧ подпадает по множество требований безопасности, большее производство НЧ – зарубежное. Методика имеет слабость в возможностях коммерциализации. У1У2Сл2. Конкурентоспособность методики ограничена ее научной валидностью, воспроизводимостью. У3У4Сл3. Требуемые большие навески НЧ удорожают закупку, требуют высокие меры безопасности от НЧ и реагентов |

Таким образом, SWOT-анализ проекта (разработки методики исследования адсорбции НЧ ZnO в растворах аргинина) выделил научную перспективность новой аналитической методики. Конкурентоспособность разрабатываемой методики напрямую зависит от: валидности, воспроизводимости, эффективности, научной результативности, проецируемости на другие НЧ и аминокислоты и дешевизне НЧ ZnO и оборудования.

4.1.4. Оценка готовности НТИ к коммерциализации

Готовность к коммерциализации интеллектуального продукта проекта (разрабатываемой методики исследования адсорбции НЧ в растворах аминокислоты) зависит как проработанности научного проекта, так и от знаний разработчика. Балльная оценка степени готовности к коммерциализации представлена в таблице 4.7. Сумма баллов степени проработанности (29 баллов) показывает коммерческую перспективность

ниже среднего. Сумма баллов знаний разработчика (33 балла) – среднюю готовность к коммерциализации. Готовность проекта к коммерциализации ниже среднего объясняется узкими границами научного результата проекта. Узкие границы из-за: лабораторной реализации, области нанотехнологий, первоочерёдности одного явления – адсорбции.

Таблица 4.7 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

| № | Наименование | Степень проработанности научного проекта, балл | Уровень имеющихся знаний у разработчика, балл |
|-----|---|--|---|
| 1. | Определен имеющийся научно-технический задел | 4 | 5 |
| 2. | Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела | 1 | 3 |
| 3. | Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке | 2 | 4 |
| 4. | Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок | 3 | 2 |
| 5. | Определены авторы и осуществлена охрана их прав | 1 | 1 |
| 6. | Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности | 1 | 2 |
| 7. | Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта | 1 | 1 |
| 8. | Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки | 1 | 1 |
| 9. | Определены пути продвижения научной разработки на рынок | 4 | 3 |
| 10. | Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки | 3 | 4 |
| 11. | Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок | 1 | 2 |
| 12. | Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот | 2 | 1 |
| 13. | Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки | 2 | 1 |
| 14. | Имеется команда для коммерциализации научной разработки | 1 | 1 |
| 15. | Проработан механизм реализации научного проекта | 2 | 2 |
| | ИТОГО БАЛЛОВ | 29 | 33 |

4.1.5. Методы коммерциализации результатов НТИ

Проект имеет четыре сферы лабораторного воплощения: исследовательское, нанотехнологическое, экологическое и фармацевтическое.

В исследовательских лабораториях проект может применяться в НИОКР, в вузовских отделениях материаловедения и нанотехнологий. В этом случае

метод коммерциализации научных исследований, применяющих разрабатываемую методику – *гранты, гос.финансирование.*

Проект в нанотехнологических лабораториях при производстве нанопорошков может применяться, как метод контроля коллоидных свойств НЧ. В этом случае метод коммерциализации – *торговля патентными лицензиями.* Проект в экологических лабораториях может применяться оценки экологической/производственной безопасности НЧ. В этом случае метод коммерциализации для ТПУ – *проведение платных услуг по экологической оценке.*

Проект в фармацевтической лаборатории может применяться, как способ оценки фармакологической биодоступности и токсичности лекарств. В этом случае метод коммерциализации – *торговля патентными лицензиями, передача интеллектуальной собственности.*

Получение грантов в исследовательских лабораториях, использующих результаты проекта – самый реализуемый метод коммерциализации. Потому что готовность к коммерциализации ниже среднего, и разрабатываемую методику легче использовать в научных некоммерческих исследованиях.

4.2 Инициация проекта

Инициация проекта требует формулирование устава проекта.

Устав научного проекта данной магистерской работы представлен в этой главе и включает изначальные цели, критерии их достижения, фиксирует изначальные финансовые ресурсы, определяет заинтересованные стороны. Заинтересованные стороны (табл.4.8) определены специализацией разрабатываемой методики – химический метод анализа наночастиц.

Таблица 4.8 – Заинтересованные стороны проекта

| Заинтересованные стороны проекта | Ожидания заинтересованных сторон |
|--|--|
| исследовательские, нанотехнологические, экологические и фармацевтические лаборатории | новый дешевый метод анализа коллоидных свойств наночастиц, экологический/производственный контроль свойств НЧ, совершенствование разработки лекарств |
| Научный руководитель, магистрант | Выполненная выпускная квалификационная работа |

Иерархия целей, критерии их достижения и требования к проекту представлено в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Цели и результат проекта

| | |
|---|---|
| Цели проекта: | <ol style="list-style-type: none"> 1. Провести обзор литературы по темам Получение и применение наночастиц ZnO, Адсорбционные свойства наночастиц ZnO; 2. Определить факторы, влияющие на адсорбционные свойства наночастиц ZnO в растворах аргинина с применением центрифугирования и спектрофотометрии; 3. Показать влияние pH и размера наночастиц ZnO на кинетику адсорбции аргинина; 4. Построить изотермы, кинетики адсорбции аргинина на поверхности наночастиц ZnO, проанализировать модели псевдо-первого, псевдо-второго порядков, внешней и внутренней диффузии; 5. Формулирование комплексной методики оперативного исследования адсорбции наночастиц ZnO в растворах аргинина с учетом экономичности. |
| Ожидаемые результаты проекта: | Внедрение в методы оценки адсорбционных свойств наночастиц |
| Критерии приемки результата проекта: | воспроизводимость построения кинетики и изотерм адсорбции, адекватность научного результата |
| Требования к результату проекта: | Требование: |
| | <ul style="list-style-type: none"> • воспроизводимость разрабатываемой методики; • внешняя валидность эксперимента (закономерность зависимостей кинетики адсорбции); • вариативность результатов условиям (длина волны, pH, время выдержки); |

Организационная структура проекта собирает информацию о участниках, их должности, функции, трудозатраты (табл. 4.10). Трудозатраты рассчитаны для времени практик (с 1.02.22 до 23.5.22) 6 часовой работы в будние дни – $84 \text{ д.} \cdot 6 \text{ ч.} = 504 \text{ ч.}$

Таблица 4.10 – Рабочая группа проекта

| № п/п | ФИО, основное место работы, должность | Роль в проекте | Функции | Трудозатраты, час. |
|-------|---|----------------|--|--------------------|
| 1 | Годымчук А.Ю., ТПУ, к.т.н., доцент ОМ ИШНПТ | руководитель | проведение экспериментов, консультирование, поддержка | 504 |
| 2 | Мелехов Д.Л., ТПУ, магистрант | исполнитель | проведение экспериментов | 504 |
| 3 | Антоневич О.А., ТПУ, доцент | эксперт | консультирование по разделу «Социальная ответственность» | 7д.·6 ч. = 42 ч. |

| | | | | |
|---------------|--|---------|---|--------------|
| 4 | Гасанов Магеррам Али оглы, ТПУ, отделение социально-гуманитарных наук, профессор | эксперт | консультирование по разделу «Финансовый менеджмент» | 42 ч. |
| 5 | Демьяненко Н.В., ТПУ, отделение иностранных языков, старший преподаватель | эксперт | консультирование по разделу на английском языке | 42 ч. |
| ИТОГО: | | | | 1 130 |

Проект по разработке методики исследования адсорбции НЧ в аргинине имеет *ограничения и допущения* (табл. 4.11), которые устанавливает «границы проекта».

Таблица 4.11 – Ограничения проекта

| Фактор | Ограничения/ допущения |
|---|---|
| 1. Бюджет проекта | 756 612 рублей |
| 1.1. Источник финансирования | ИШНПТ |
| 2. Сроки проекта: | 01.02.2022 – 20.05.2022 |
| 2.1. Дата утверждения плана управления проектом | 01.02.2022 |
| 2.2. Дата завершения проекта | 20.05.2022 |
| 3. Лабораторные ограничения | НОЦ «НМиНТ» и имеющееся оборудование |
| 3.1. Ограничение времени использования оборудования | 10:00-17:00 (/10:00-16:00) |
| 3.2. Ограничения, связанные с техникой безопасности химических реагентов и НЧ ZnO | ПНД Ф 12.13.1-03, ГОСТ Р 56748.1-2015 |
| 3.3. Ограничения, связанные с особенностями методики | неустойчивость реакции Сакагучи, продолжительность центрифугирования НЧ ZnO |

4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

План управления научно-техническим исследованием (НТИ) включает: иерархическую структуру работ (ИСР), план проекта, бюджет научного исследования, организационную структуру, реестр рисков проекта.

4.3.1. Иерархическая структура работ

Декомпозиция ВКР, посвященной разработке методики исследования адсорбционных свойств НЧ ZnO в растворе аргинина, проведена в форме иерархической структуре работ (рис. 4.1).

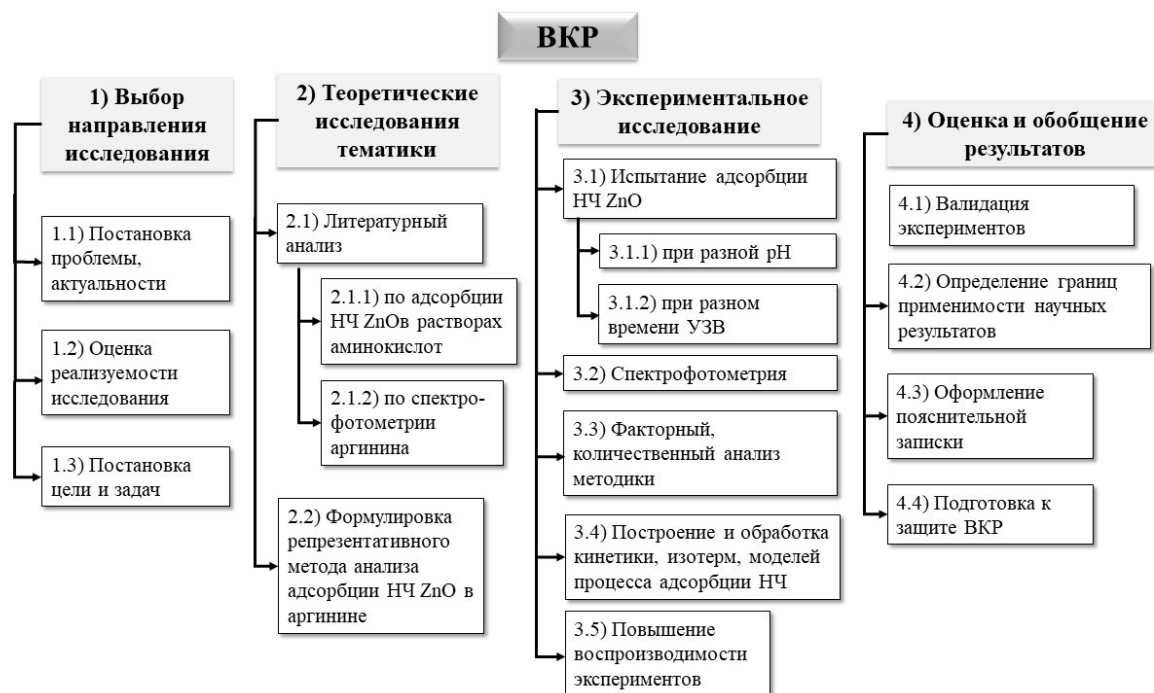


Рисунок 4.1 – Иерархическая структура работ

4.3.2. План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный план (рис. 4.12) и диаграмма Ганта (рис. 4.13).

Таблица 4.12 – Календарный план проекта

| Код | Название | дни | Дата начала работ | Дата окончания работ | Состав участников |
|--------|---|-----|-------------------|----------------------|--------------------------|
| 1) | Выбор направления исследования | 4 | 10.02.22 | 14.02.22 | руководитель, магистрант |
| 1.1) | Постановка проблемы | 1 | 10.02.22 | 11.02.22 | рук., маг. |
| 1.2) | Оценка реализуемости исследования | 2 | 11.02.22 | 13.02.22 | руководитель, магистрант |
| 1.3) | Постановка цели и задач | 1 | 13.02.22 | 14.02.22 | рук., маг. |
| 2) | Теоретические исследования | 9 | 14.02.22 | 25.02.22 | магистрант |
| 2.1) | Литературный анализ | 7 | 14.02.22 | 23.02.22 | магистрант |
| 2.1.1) | по адсорбции НЧ ZnO в растворах аминокислот | 3 | 14.02.22 | 17.02.22 | магистрант |
| 2.1.2) | по спектро-фотометрии аргинина | 3 | 17.02.22 | 20.02.22 | магистрант |
| 2.2) | Формулировка репрезентативного метода анализа адсорбции НЧ ZnO в аргинине | 3 | 20.02.22 | 23.02.22 | руководитель, магистрант |
| 3) | Экспериментальное исследование | 52 | 23.02.22 | 16.04.22 | руководитель, магистрант |

| | | | | | |
|------------|---|-----|----------|----------|--------------------------|
| 3.1) | Испытание адсорбции НЧ | 21 | 23.02.22 | 16.03.22 | магистрант |
| 3.2) | Спектрофотометрия | 21 | 23.02.22 | 16.03.22 | рук., маг. |
| 3.3) | Факторный, количественный анализ методики | 9 | 16.03.22 | 25.03.22 | руководитель, магистрант |
| 3.4) | Построение и обработка кинетики, изотерм, моделей процесса адсорбции НЧ | 23 | 15.03.22 | 7.04.22 | руководитель, магистрант |
| 3.5) | Повышение воспроизводимости экспериментов | 31 | 16.03.22 | 16.04.22 | магистрант |
| 4) | Оценка и обобщение результатов | 61 | 15.04.22 | 15.06.22 | руководитель, магистрант |
| 4.1) | Валидация экспериментов | 15 | 15.04.22 | 30.04.22 | руководитель, магистрант |
| 4.2) | Определение границ применимости научных результатов | 5 | 1.05.22 | 5.05.22 | руководитель, магистрант |
| 4.3) | Оформление пояснительной записки | 15 | 5.05.22 | 20.05.22 | магистрант |
| 4.4) | Подготовка к защите ВКР | 26 | 20.05.22 | 15.06.22 | рук., маг. |
| И т о г о: | | 126 | 2.02.22 | 15.06.22 | |

Таблица 4.13 – Диаграмма Ганта

| Код | Вид работ | Исполнитель | Тк, кал, дн. | Продолжительность выполнения работ | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|-------------|--------------|------------------------------------|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|---|------|---|---|
| | | | | февр. | | март | | | апрель | | | май | | | июнь | | |
| | | | | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | |
| 1) | Выбор направления исследования | рук., маг. | 4 | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| 1.1) | Постановка проблемы, актуальности | рук., маг. | 1 | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| 1.2) | Оценка реализуемости исследования | рук., маг. | 2 | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | |
| 1.3) | Постановка цели и задач | рук., маг. | 1 | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| 2) | Теоретические исследования тематики | маг. | 9 | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 2.1) | Литературный анализ | маг. | 7 | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 2.1.1) | по адсорбции НЧ ZnO в растворах аминокислот | маг. | 3 | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 2.1.2) | по спектро-фотометрии аргинина | маг. | 3 | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 2.2) | Формулировка репрезентативного метода анализа адсорбции НЧ ZnO в аргинине | рук., маг. | 3 | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 3) | Экспериментальное исследование | рук., маг. | 52 | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.1) | Испытание адсорбции НЧ ZnO | маг. | 21 | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.1.1) | При разной pH | маг. | 21 | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.1.2) | При разном времени УЗВ | маг. | 21 | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.2) | Спектрофотометрия | рук., маг. | 21 | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.3) | Факторный, количественный анализ методики | рук., маг. | 9 | | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| 3.4) | Построение и обработка кинетики, изотерм, моделей процесса адсорбции НЧ | рук., маг. | 23 | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 3.5) | Повышение воспроизводимости экспериментов | маг. | 31 | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 4) | Оценка и обобщение результатов | рук., маг. | 61 | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 4.1) | Валидация экспериментов | рук., маг. | 15 | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 4.2) | Определение границ применимости научных результатов | рук., маг. | 5 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 4.3) | Оформление пояснительной записки | маг. | 15 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| 4.4) | Подготовка к защите ВКР | рук., маг. | 26 | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ |
| | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

■ - магистрант

■ - руководитель

4.3.3. Бюджет научного исследования

Бюджет научного исследования описывает совокупность затрат на исследование и разработку. Затраты для данной НТИ группировались по статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата персонала;
- дополнительная заработная плата персонала;
- отчисления на социальные нужды;
- накладные расходы.

Последним этапом формируется бюджет затрат НТИ.

Материальные затраты НИР. Материальные затраты – это затраты на сырье. В случае НИР сырьем выступают: реагенты (NaOH, HNO₃, NaClO, этанол, порошки нафтола, аргинина), нанопорошки ZnO, лабораторная посуда и принадлежности, канцелярия (таблица 4.14). Наночастицы и некоторые реактивы приобретались задолго до начала эксперимента.

Таблица 4.14 – Материальные затраты

| Наименование статей | Единица измерения | Кол-во | Цена за ед., руб. | Итого затраты, руб. |
|--|-------------------|--------|------------------------------------|---|
| Перчатки резиновые, технические | уп. | 1 | 1 792 | 1 792 |
| Контейнер ПП 50 мл, 80 мл | шт | 50 | 4,78 | 239 |
| Центрифужные пробирки, 15 мл | шт | 16 | 33,60 | 537,6 |
| Дозатор | шт | 3 | 3 306,24 | 9 918,72 |
| 1-Нафтол, ЧДА | кг | 0,5 | 3 500 | 1750 |
| Наночастицы ZnO, 35 нм, 30 нм, 40 нм, 115 нм | г | 50 | 209,31 194,27 64,25 50,00 | 10 465,5 9 713,5 3 212,5 2 500 |
| Аргинин, | г | 100 | 4,25 | 425 |
| Этанол, ректификованный 95% | л | 0,3 | 60 | 18 |
| Азотная кислота (конц.), ХЧ | кг | 0,1 | 200 | 20 |
| Гидроксид натрия, Ч.Д.А. | кг | 0,8 | 287 | 229,6 |
| Всего за материалы | | | | 40 821 |
| Транспортно-заготовительные расходы (3-5%) | | | | 1224,6 |
| Итого по статье С _м | | | | 42 046 |

Затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ связано с определением стоимости приобретенного специального оборудования (таблица 4.15): рН-метр ST3100-F, ультразвуковая ванна ODA-LQ40, центрифуга 5702 Eppendorf, спектрофотометр PD-303.

Таблица 4.15 – Расчет затрат на специальное оборудование

| № п/п | Наименование оборудования | Кол-во ед. | Цена единицы оборудования, тыс.руб. | Общая стоимость оборудования, тыс.руб. |
|--------|-------------------------------|------------|-------------------------------------|--|
| 1. | Спектрофотометр PD-303 | 1 | 177,500 | 177,500 |
| 2. | Центрифуга 5702 Eppendorf | 1 | 291,927 | 291,927 |
| 3. | Ультразвуковая ванна ODA-LQ40 | 1 | 29,429 | 29,429 |
| 4 | рН-метр ST3100-F | 1 | 46,500 | 46,500 |
| Итого: | | | | 545,356 |

Основная заработная плата участвующих научных работников, определяется исходя из трудоемкости и системы оплаты труда.

Месячный должностной оклад руководителя составляет:

$$Z_M = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p = 25\,000 \cdot (40\% + 10\%) \cdot 1,3 = 48\,750 \text{ руб.}$$

где $Z_6 = 25\,000$ руб. – базовый оклад, руб.; $k_{пр} = 40\%$ – премиальный коэффициент (за должность доцента ФЗ 22.08.1996 г. № 125-ФЗ); $k_d = 10\%$ – коэффициент доплат и надбавок (за степень кандидата наук); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

У магистранта стипендия равна 2650 руб. Рассчитаем среднедневную заработную плату $Z_{дн}$ при $M = 11,2$ месяца (5-дневная неделя), при действительном годовом фонде рабочего времени F_d , указанным в таблице 4.16:

$$\begin{aligned} Z_{дн}(\text{руковод.}) &= (Z_M \cdot M) / F_d = (48750 \text{ руб.} \cdot 11,2) / 254 = 2\,149,6 \text{ руб.} \\ Z_{дн}(\text{магистрант}) &= (Z_M \cdot M) / F_d = (2650 \text{ руб.} \cdot 11,2) / 217 = 136,8 \text{ руб.} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Таблица 4.16 – Баланс рабочего времени

| Показатели рабочего времени | Руководитель | магистрант |
|---|--------------|------------|
| Календарное число дней | 365 | 365 |
| Количество нерабочих дней (выходные дни/ праздничные дни) | 52/14 | 82/14 |
| Потери рабочего времени (отпуск/ невыходы по болезни) | 45/– | 52/– |
| F_d | 254 | 217 |

Расчёт основной заработной платы ($Z_{осн} = T_p \cdot Z_{дн}$) работников при известных продолжительностях работ T_p показан в таблице 4.17. Результаты расчёта основной заработной платы приведён в табл. 4.18.

Таблица 4.17 – Расчет основной заработной платы

| № п/п | Наименование этапов | Исполнители | Трудоемкость (T_p), чел.-дн. | Заработная плата ($Z_{дн}$), приходящаяся на один чел.-дн., руб | Всего заработная плата по тарифу ($Z_{осн}$), руб. |
|--------|---------------------|--------------|----------------------------------|---|--|
| 1 | | Руководитель | 27 | 2 149,6 | 58 039,2 |
| 2 | | Магистр | 109 | 136,8 | 14 911,2 |
| Итого: | | | | | 72 950,4 |

Таблица 4.18 – Результаты расчёта $Z_{осн}$

| Исполнители | $Z_{б}$, руб. | $k_{пр}$ | $k_{д}$ | $k_{р}$ | $Z_{м}$, руб | $Z_{дн}$, руб. | T_p , раб. дн. | $Z_{осн}$, руб. |
|--------------|----------------|----------|---------|---------|---------------|-----------------|------------------|------------------|
| руководитель | 25 000 | 40% | 10% | 1,3 | 48 750 | 2 149,6 | 27 | 58 039,2 |
| магистрант | | | | | 2 650 | 136,8 | 109 | 14 911,2 |

Статья заработной платы $C_{зп}$ включает основную заработную плату работников $Z_{осн}$ и дополнительную заработную плату. **Дополнительная заработная плата $Z_{доп}$** , рассчитываемая в среднем как 12 % от суммы основной заработной платы, и расчёт $Z_{доп}$ и $C_{зп}$ представлен в таблице 4.19. Сумма зарплаты исполнителей ВКР в сумме равна 81 704,4 руб.

Таблица 4.19 – Заработная плата исполнителей ВКР, руб.

| Заработная плата | Руководитель | Магистрант | Сумма |
|---|--------------|------------|----------|
| Основная зарплата $Z_{осн}$ | 58 039,2 | 14 911,2 | 72 950,4 |
| Дополнительная зарплата $Z_{доп}$ (12% от $Z_{осн}$) | 6 964,7 | 1 789,3 | 8 754 |
| Зарплата исполнителя $C_{зп}$ | 65 003,9 | 16 700,5 | 81 704,4 |
| Итого | 81 704,4 | | |

Отчисления на социальные нужды на 2022 г. составляют:

$$\begin{aligned}
 C_{внеб}(\text{руковод.}) &= k_{ОПС} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) + k_{ОМС} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,22 \cdot (58\,039,2 + 6\,964,7) + 0,051 \cdot (58\,039,2 + 6\,964,7) = 17\,616,0 \text{ руб.} \\
 C_{внеб}(\text{магистрант}) &= k_{ОПС} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) + k_{ОМС} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,22 \cdot (14\,911,2 + 1\,789,3) + 0,051 \cdot (14\,911,2 + 1\,789,3) = 4\,525,8 \text{ руб.} \\
 \Sigma C_{внеб} &= 22\,141,9 \text{ руб.}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

где $k_{\text{ОПС}}=22\%$, $k_{\text{ОМС}}=5,1\%$ – коэффициенты отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования).

Накладные расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования и инвентаря лаборатории составляют 80% от $Z_{\text{осн}}$ и $Z_{\text{доп}}$:

$$C_{\text{накл}}(\text{руковод.}) = 0,8 \cdot (58\,039,2 + 6\,964,7) = 52\,003,1 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{накл}}(\text{магистрант}) = 0,8 \cdot (14\,911,2 + 1\,789,3) = 13\,360,4 \text{ руб.} \quad (4.3)$$

$$\Sigma C_{\text{накл}} = 65\,363,5 \text{ руб.}$$

где $k_{\text{накл}}=0,8$ – коэффициент накладных расходов.

Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта заключается в получении итоговой себестоимости (табл.4.20). Конкурирующие статьи также представлены в таблице 4.20 в первой колонке: №1 – данный проект, №2 [113], №3 [91]. В итоге бюджет затрат проекта составляет *756 611 руб.* При сравнении с конкурирующей методикой [113], проект дешевле, за счет неприменения дорогого оборудования – ИК-спектрофотометра. В сравнении с [91] проект имеет больше научных результатов, и не использует дополнительно шейкер-инкубатор, как в конкурирующей статье.

Таблица 4.20 – Бюджет затрат НТИ

| № | Затраты по статьям, руб. | | | | | | |
|-------|--|--|---------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты | Специальное оборудование для научных работ | Основная заработная плата | Дополнительная заработная плата | Накладные расходы | Отчисления на социальные нужды | Итого плановая себестоимость |
| 1 | 42046 | 545356 | 72950,4 | 8754 | 65363,5 | 22141 | 756 611 |
| [113] | 52046 | 1925356 | 72950,4 | 8754 | 75000 | 22141 | 2 156 247 |
| [91] | 45000 | 727356 | 72950,4 | 8754 | 50000 | 22141 | 926 201 |

4.3.4. Организационная структура проекта

Среди используемых организационных структур, как функциональная, проектная, матричная, данный проект имеет проектную организационную

структуру. Это связано с: высокими факторами сложности, степенью неопределенности, взаимозависимости между отдельными частями проекта, критичности по времени. Предлагаемая методика исследования адсорбции является новой. Проектная структура *оптимальная* для проекта.

4.3.5. План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями у рабочей группы проекта приложен в табл. 4.21. Отражаются коммуникации в большинстве с руководителем и исполнителем проекта.

Таблица 4.21 – План управления коммуникациями

| № п/п | Какая информация передается | Кто передает информацию | Кому передается информация | Когда передает информацию |
|-------|---|-----------------------------|---|---|
| 1. | Статус проекта | руководитель | Руководитель ОМ, ИШНПТ, исполнитель | Ежеквартально |
| 2. | Обмен информацией о текущем состоянии проекта | исполнитель (магистрант) | руководителю, экспертам | Еженедельно |
| 3. | Документы и информация | исполнитель (магистрант) | руководителю | Не позже сроков графиков и к. точек |
| 4. | О выполнении контрольной точки | исполнитель (магистрант) | Руководителю | Не позже двух дней от к. точки по плану |

4.3.6. Реестр рисков проекта

Произведем оценка важности социальных (табл. 4.22), экономических (табл. 4.23), политических (табл. 4.24), технологических (табл. 4.25), научно-технических (табл. 4.26) рисков проекта. Оценка важности рисков b_i (10 бальная) проводится вероятностью их наступления ($P_i = 0...100\%$) и весовым коэффициентом (w_i).

Таблица 4.22 – Социальные риски

| № | Риски | P_i , % | b_i , балл | w_i | $P_i * w_i$ |
|---|---|-----------|--------------|-------|-------------|
| 1 | Низкая квалификация ремонтного персонала | 25 | 4 | 0,14 | 3,45 |
| 2 | Непросвещенность компаний в области инерционных аппаратов | 0 | 10 | 0,34 | 0,00 |
| 3 | Бюрократические проволочки на стадии регистрации | 25 | 4 | 0,14 | 3,45 |
| 4 | Несоблюдение техники безопасности | 50 | 7 | 0,24 | 12,07 |
| 5 | Увеличение нагрузки на персонал | 75 | 3 | 0,10 | 7,76 |

| | | | | | |
|---|-------------------------------------|----|----|------|------|
| 6 | Отсутствие корпоративных стандартов | 25 | 1 | 0,03 | 0,86 |
| | Сумма | | 29 | 1 | 27,6 |

Таблица 4.23 – Экономические риски

| № | Риски | P _i , % | b _i , балл | w _i | P _i *w _i |
|---|---|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | Инфляция | 75 | 9 | 0,2 | 12,1 |
| 2 | Экономический кризис | 50 | 7 | 0,1 | 6,3 |
| 3 | Недобросовестность поставщиков | 25 | 5 | 0,1 | 2,2 |
| 4 | Непредвиденные расходы в плане работ | 50 | 4 | 0,1 | 3,6 |
| 5 | Снижение уровня спроса на продукцию | 50 | 10 | 0,2 | 8,9 |
| 6 | Сложность выхода на мировой рынок вследствие монополизированности рынка | 100 | 0 | 0,0 | 0,0 |
| 7 | Колебания рыночной конъюнктуры | 50 | 7 | 0,1 | 6,3 |
| 8 | Отсутствие в числе сотрудников экономистов | 25 | 6 | 0,1 | 2,7 |
| 9 | Низкие объемы сбыта | 50 | 8 | 0,1 | 7,1 |
| | Сумма | | 56 | 1 | 49,1 |

Таблица 4.24 – Политические риски

| № | Риски | P _i , % | b _i , балл | w _i | P _i *w _i |
|---|---|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | Снижение приоритета Правительства РФ в области нанотехнологий | 25 | 8 | 0,53 | 13,3 |
| 2 | Смена власти | 75 | 4 | 0,27 | 20,0 |
| 3 | Угроза национализации | 75 | 3 | 0,20 | 15,0 |
| 4 | Отсутствие поддержки со стороны чиновников | 75 | 0 | 0,00 | 0,0 |
| | Сумма | | 15 | 1,0 | 48,3 |

Таблица 4.25 – Технологические риски

| № | Риски | P _i , % | b _i , балл | w _i | P _i *w _i |
|---|--|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | возможность поломки оборудования | 100 | 7 | 0,22 | 21,9 |
| 2 | низкое качество поставленного оборудования | 15 | 8 | 0,25 | 3,8 |
| 3 | неправильная сборка оборудования | 20 | 8 | 0,25 | 5,0 |
| 4 | опасность для работающего персонала и аппаратуры | 50 | 9 | 0,28 | 14,1 |
| | Сумма | | 32 | 1,00 | 44,7 |

Таблица 4.26 – Научно-технические риски

| № | Риски | P _i , % | b _i , балл | w _i | P _i *w _i |
|---|--|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | развитие конкурентных технологий | 75 | 7 | 0,18 | 13,8 |
| 3 | риск невозможности усовершенствования технологии | 25 | 8 | 0,21 | 5,3 |
| 4 | отсутствие результата в установленные сроки | 10 | 5 | 0,13 | 1,3 |
| 5 | получение отрицательного результата при внедрении в производство | 50 | 9 | 0,24 | 11,8 |
| 6 | несвоевременное патентование | 25 | 9 | 0,24 | 5,9 |
| | Сумма | | 38 | 1 | 38,2 |

Расчет общих рисков (табл. 4.27) демонстрирует завышенные (высокие) риски реализации проекта ($b_i \cdot w_i = 125,5/100$), что связано наибольшим вкладом экономических, политических, технологических рисков. Высокие общие риски реализации проекта в первую очередь компилируют:

- компетентность персонала (соц. риски 27,6);
- вопросы финансирования лаборатории из-за уникального, дорогого оборудования, дорогих нанопорошков и реагентов (эконом. риски 49,1);
- политические события 2022 г. (полит. риски 48,3);
- вопросы безопасности в хим. лаборатории при работе с наночастицами, сложностью лаб. оборудования (технолог. риски 44,7);
- новизна и актуальность проекта (научно-техн. риски 38,2);

Таблица 4.27 – Общие риски

| № п/п | Риски | P_i | b_i | w_i | $b_i \cdot w_i$ |
|-------|--------------------|-------|-------|-------|-----------------|
| 1 | Социальные | 40 | 27,6 | 0,3 | 11,0 |
| 2 | Экономические | 70 | 49,1 | 0,5 | 34,4 |
| 3 | Политические | 30 | 48,3 | 0,5 | 14,5 |
| 4 | Технологические | 70 | 44,7 | 0,4 | 31,3 |
| 5 | Научно-технические | 90 | 38,2 | 0,4 | 34,3 |
| Итого | | | 100 | 1 | 125,5 |

Рекомендации по минимизации вероятных рисков:

Социальные риски:

- Несоблюдение техники безопасности (12,07) – применять информационные стенды, допуска по ТБ, ведение журнала ТБ;

- Увеличение нагрузки на персонал (7,76%) – реорганизация раб. графика;

Экономические риски:

- Инфляция (12,1%) – закладывание в бюджет накоплений;
- Снижение уровня спроса на продукцию (8,9%) – проведение рекламной кампании, технологическое совершенствование;

- Низкие объемы сбыта (7,1%) – поиск покупателей в всех предлагаемых исследоват., нанотехнолог., эколог., фармацевт. сферах.

Технологические риски:

- Возможность поломки оборудования (21,9%) – заказ качественного оборудования, периодическая поверка;

- Опасность для работающего персонала и аппаратуры (14,1%) – проведение мероприятий по ТБ в вопросе нанобезопасности, безопасности при работе с химическими веществами.

Научно-технические риски:

- Развитие конкурентных технологий (13,8%) – компиляция и внедрение в разрабатываемую методику научных новшеств;

- Получение отрицательного результата при внедрении в производство (11,8%) – повышение воспроизводимости и валидности научного результата;

В первую очередь необходимо снизить научно-технические и технологические риски. Это приведет нивелированию экономических рисков. Лабораторий уже обеспечены и стандартизированы.

Таким образом, проект имеет высокие риски реализации ($b_i \cdot w_i = 125,5/100$), что связано высокими экономическими, политическими, технологическими рисками. Риски связаны с: уникальностью и дороговизной оборудования, рисками нанотоксичности, мерами безопасности в хим. лаборатории, политической ситуацией 2022 г., сложностью реализации.

4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

4.4.1. Оценка абсолютной эффективности исследования

Трансфер технологий проекта легко осуществляется в некоммерческой форме – например, в форме научно-технические публикации. В коммерческой форме же – как оказание технической помощи компаниям, передача лицензионных прав. В этой главе определение эффективности исследования рассчитано по коммерческой услуге – *проведение лабораторией платных услуг по эколог.оценке НЧ.*

Стоимость химического анализа воды в лабораториях России составляет: 13 200 руб. (Ecospace, Москва), 10 400 руб. (Академлаб, Новосибирск), 12 870

руб. (INVITRO, Томск). Примем, что стоимость разрабатываемой методики в комплексе экспертизы на загрязнение промышленными отходами составляет 22%, то есть $C = 22\% \cdot C_{\text{ср}} = 0,22 \cdot 11800 \text{ руб.} = 2596 \text{ руб.}$ Примем, что количество таких экспертиз, включающих данную методику, 200 в год.

Проведем оценку общей экономической эффективности разрабатываемой методики с помощью показателей динамических методов оценки инвестиций, согласно [115]: чистый доход (ЧД, NV), чистый дисконтированный доход (ЧДД, NPV), внутренняя норма доходности (ВНД, IRR), потребность в дополнительном финансировании (ПФ), срок окупаемости (PP), индексы доходности затрат и инвестиций и др.

План денежных потоков от разрабатываемой методики представлен в таблице 4.28. Полные текущие издержки состоят из: прямые материальные затраты (из бюджета), ФОТ основных рабочих, включая взносы во внебюджетные фонды (из бюджета), силовая энергия (табл.4.29), Общепроизводственные расходы (из бюджета), общехозяйственные расходы (взято условно 10 тыс. руб.), коммерческие расходы (взято условно 20 тыс. руб.).

Таблица 4.28 – План денежных потоков

| № | Показатель, тыс.руб | Шаг расчета t , год | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Операционная деятельность | | | | | | | |
| 1 | Выручка без НДС | 0 | 519,2 | 519,2 | 519,2 | 519,2 | 519,2 |
| 2 | Полные текущие издержки, в том числе: | 0 | -251,7 | -251,7 | -251,7 | -251,7 | -251,7 |
| 3 | • прямые материальные затраты | 0 | -42,0 | -42,0 | -42,0 | -42,0 | -42,0 |
| 4 | • ФОТ основных рабочих, включая взносы во внебюджетные фонды | 0 | -103,8 | -103,8 | -103,8 | -103,8 | -103,8 |
| 5 | • Силовая энергия | 0 | -10,5 | -10,5 | -10,5 | -10,5 | -10,5 |
| 6 | • Общепроизводственные расходы | 0 | -65,4 | -65,4 | -65,4 | -65,4 | -65,4 |
| 7 | • Общехозяйственные расходы | 0 | -10,0 | -10,0 | -10,0 | -10,0 | -10,0 |
| 8 | • Коммерческие расходы | 0 | -20,0 | -20,0 | -20,0 | -20,0 | -20,0 |
| 10 | Денежный поток от производственной (операционной) деятельности (п.1-п.2) | 0 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 267,5 |
| Инвестиционная деятельность | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----|---|----------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 11 | Поступление инвестиций | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | Капиталовложения, обслуживание инвестиций | -545,356 | -251,7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | Сальдо от инвестиционной деятельности (п.11+п.12) | -545,356 | -251,7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | Сальдо суммарного потока (п.10+п.13) | -545,4 | 15,8 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 267,5 |
| 15 | Сальдо накопленного потока (ЧД) | -545,4 | -529,6 | -262,1 | 5,4 | 272,8 | 540,3 |
| 16 | Коэффициент дисконтирования при ставке дохода 20% | 1 | 0,833 | 0,694 | 0,579 | 0,482 | 0,402 |
| 17 | Дисконтированное сальдо суммарного потока (п.14·п.16) | -545,4 | 13,1 | 185,7 | 154,8 | 129,0 | 107,5 |
| 18 | Дисконтированные инвестиции (п.12·п.16) | -545,4 | -209,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Таблица 4.29 – Силовая энергия

| № | Наименование оборудования | кол-во | Мощность, кВт | Время работы за год, ч | Тариф (Томск, с 01.01.2022 по 30.06.2022), руб./кВт*ч | Силовая энергия, руб. |
|-----|-------------------------------|--------|---------------|------------------------|---|-----------------------|
| п/п | | | | | | |
| 1 | Спектрофотометр PD-303 | 1 | 0,015 | 2080 | 3,85 | 120,12 |
| 2 | Центрифуга 5702 Eppendorf | 1 | 0,38 | 2080 | 3,85 | 3043,04 |
| 3 | Ультразвуковая ванна ODA-LQ40 | 1 | 0,12 | 2080 | 3,85 | 960,96 |
| 4 | pH-метр ST3100-F | 1 | 0,012 | 2080 | 3,85 | 96,096 |
| 5 | Люминесцентные лампы | 6 | 0,78 | 2080 | 3,85 | 6246,24 |
| | | | | | Итого | 10466,46 |

Чистый доход (ЧД, NV) – это накопленный эффект (сальдо денежного потока) за расчетный период. Разрабатываемая методика ВКР в экспертизе за 5 лет принесет 540,3 тыс.руб. (табл. 4.28, послед. ячейка строки 15).

Чистый дисконтированный доход (ЧДД) – это накопленный дисконтированный эффект за расчетный период. Дисконтирование представляет собой приведение доходов и расходов будущих периодов к текущему моменту с учетом временной стоимости денежных средств.

Выберем ставку дисконтирования E , опираясь на ключевую ставку Банка России на март 2022 г. (31.03.2022), равную $E=20\%$. Определим коэффициент дисконтирования (K_d) за 5 лет:

$$\begin{aligned}
K_d(1 \text{ год}) &= 1 / (1 + E)^1 = 1 / (1 + 0,2)^1 = 0,833 \\
K_d(2 \text{ года}) &= 1 / (1 + 0,2)^2 = 0,694 \\
K_d(3 \text{ года}) &= 1 / (1 + 0,2)^3 = 0,579 \\
K_d(4 \text{ года}) &= 1 / (1 + 0,2)^4 = 0,482 \\
K_d(5 \text{ лет}) &= 1 / (1 + 0,2)^5 = 0,402
\end{aligned}
\tag{4.4}$$

Определим ЧДД проекта при норме дисконта $E=20\%$, приводя поток к шагу 0 ($t_0=0$). ЧДД определяется суммированием за весь период (сумма строки 17, табл. 4.28): ЧДД = 44,8 тыс. руб.

Внутренняя норма доходности (ВНД) характеризует внутреннюю норму рентабельности инвестиционного проекта. Рассчитаем ЧДД по п.14 в таблице 4.28 и выбранным ставкам 0...25% (табл.4.30). Расчет ВНД проведен графическим методом с нахождением корня уравнения линии тренда ЧДД от ставки дисконта. Нахождение корней уравнения на рисунке 4.2 дает $VND=22,9\%$. Получаем, что $VND(22,9\%) > E(20\%)$. Степень устойчивости равна $VND - E = 22,9 - 20 = 2,9\%$. Применение проекта эффективно.

Таблица 4.30 – ЧДД по ставкам

| Ставка | Показатель, тыс.руб | Номер расчета t , год | | | | | | ЧДД |
|--------|-------------------------|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 0 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 15,8 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 540,3 |
| | КД при ставке 0% | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | |
| 0,01 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 15,8 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 267,5 | 503,6 |
| | КД при ставке 0,01% | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | |
| 0,05 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 15,6 | 262,2 | 259,6 | 257,0 | 254,5 | 372,9 |
| | КД при ставке 0,05% | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | |
| 0,1 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 14,3 | 221,1 | 201,0 | 182,7 | 166,1 | 239,8 |
| | КД при ставке 0,1% | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | |
| 0,15 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 13,7 | 202,3 | 175,9 | 152,9 | 133,0 | 132,4 |
| | КД при ставке 0,15% | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | |
| 0,2 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 13,1 | 185,7 | 154,8 | 129,0 | 107,5 | 44,8 |
| | КД при ставке 0,2% | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | |
| 0,25 | Дисконтированное сальдо | -545,4 | 12,6 | 171,2 | 136,9 | 109,6 | 87,6 | -27,4 |
| | КД при ставке 0,25% | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | |

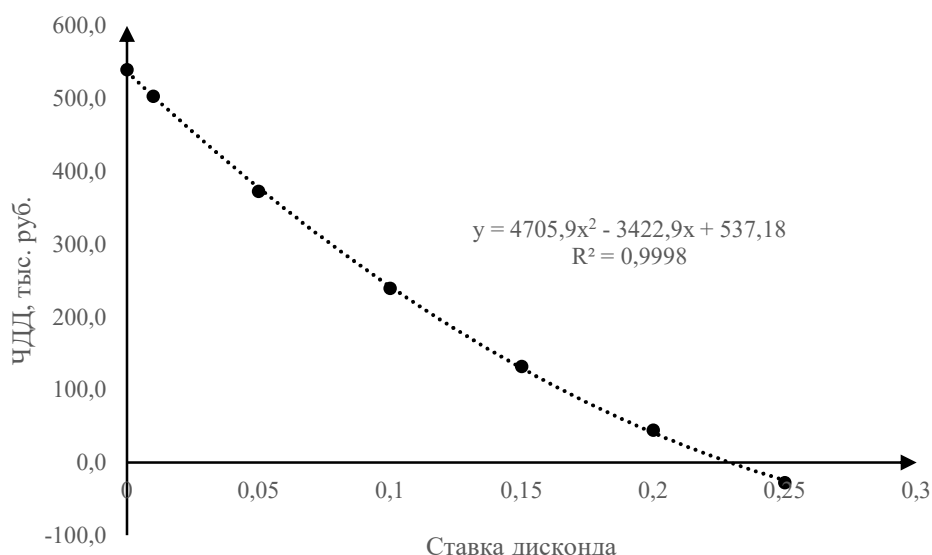


Рисунок 4.2 – ЧДД от ставки дисконда

Потребность в финансировании (ПФ) определена максимальным отрицательным значением в п. 15 таблицы 4.28 и равно 545,4 тыс. руб. (в периоде 0).

Срок окупаемости (PP) – это продолжительность периода от момента разработки проекта до момента окупаемости. Для разрабатываемой методики определим PP по п.15 и п.14 в таблице 4.28:

$$T = -C_{н\ t=2} / C_{сумм\ t=3} = -(-262,1) / 267,5 = 0,98 \quad (4.5)$$

где $C_{сумм\ t=3}$ – сальдо суммарного потока 3 периода, тыс. руб.; $C_{н\ t=2}$ – сальдо накопленного потока 2 периода, тыс. руб. Срок окупаемости от начала операционной деятельности $PP = 2,98$ года.

Индекс доходности инвестиций. Определим дисконтированный индекс доходности ИДД. Для этого найдем сумму дисконтированных инвестиций ДК – это сумма п. 18 в таблице 4.28, и равна = 755,2 тыс. руб. Так как ЧДД > 0, то ИДД > 1.

$$ИДД = 1 + (ЧДД/ДК) = 1 + (44,8 / 755,2) = 1,059 \quad (4.6)$$

В итоге, на момент экономического и политического кризиса 2022 г. в экологической экспертизе воды от промышленных загрязнителей (в том числе НЧ) разрабатываемая методика ВКР эффективна при сложных обстоятельствах (200 экспертиз в год, стоимость 2596 руб.).

4.4.2. Оценка сравнительной эффективности исследования

Проведем оценку эффективности по расчету интегрального показателя эффективности проекта, который найдем через две величины: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Финансовую эффективность определим из изменения бюджета после доп. реализации розничных исследований. Для проекта бюджет $\Phi_1 = 756\ 611$ руб.

Аналог 1. В [113] используется дорогое оборудование ИК-спектрометр и получают больше научных результатов. При внедрении ИК-спектрометрии и более скоростной центрифуги бюджет вырастет на $\Phi_{\text{анал.1}} = 2\ 156\ 247$ руб.

Аналог 2. В другом случае разработку возможно провести аналогично статье [91]. Аналог 2 в этом случае имеет меньше научных результатов, необходим дополнительно шейкер-инкубатор. Исследование имеет бюджет $\Phi_{\text{анал.2}} = 926\ 201$ руб.

Определим интегральный финансовый показатель разработки $I_{\text{ф}}(\text{раз.})$ и аналогов $I_{\text{ф}}(\text{анал.})$ отношением максимального Φ_{max} к рассматриваемому Φ_i :

$$I_{\text{ф}}(\text{раз.}) = \Phi_{\text{раз}} / \Phi_{\text{max}} = 756\ 611 \text{ руб.} / 2\ 156\ 247 \text{ руб.} = 0,35.$$

$$I_{\text{ф}}(\text{анал.1}) = \Phi_{\text{анал.1}} / \Phi_{\text{max}} = 2\ 156\ 247 \text{ руб.} / 2\ 156\ 247 \text{ руб.} = 1,00. \quad (4.6)$$

$$I_{\text{ф}}(\text{анал.2}) = \Phi_{\text{анал.2}} / \Phi_{\text{max}} = 926\ 201 \text{ руб.} / 2\ 156\ 247 \text{ руб.} = 0,43.$$

Определим интегральный показатель ресурсоэффективности $I_{\text{рес}}$ вариантов исполнения разрабатываемой методики по сумме произведений баллов b_i (0...5) и весов a_i шести критериев (табл.4.31). $I_{\text{рес}}$ (проект) = $\sum a_i \cdot b_i = 3,95$; $I_{\text{рес}}$ (Аналог 1) = $\sum a_i \cdot b_i = 3,45$; $I_{\text{рес}}$ (Аналог 2) = $\sum a_i \cdot b_i = 3,25$.

Таблица 4.31 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения разрабатываемой методики

| Критерий | Вес. коэф. a_i | Разработка | | Аналог 1 | | Аналог 2 | |
|---|------------------|------------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| | | b, балл | $a_i \cdot b_i$ | b, балл | $a_i \cdot b_i$ | b, балл | $a_i \cdot b_i$ |
| 1. Способствует росту производительности труда пользователя | 0,1 | 3 | 0,3 | 3 | 0,3 | 3 | 0,3 |
| 2. Удобство в эксплуатации | 0,15 | 5 | 0,75 | 2 | 0,3 | 5 | 0,75 |
| 3. Помехоустойчивость | 0,2 | 4 | 0,8 | 5 | 1 | 3 | 0,6 |
| 4. Энергосбережение | 0,1 | 3 | 0,3 | 2 | 0,2 | 4 | 0,4 |

| | | | | | | | |
|---------------------|------|----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|
| 5. Надежность | 0,25 | 4 | 1 | 5 | 1,25 | 2 | 0,5 |
| 6. Материалоемкость | 0,2 | 4 | 0,8 | 2 | 0,4 | 4 | 0,8 |
| ИТОГО | 1 | $I_{рес}$ (раз.)= | 3,95 | $I_{рес}$ (анал.)= | 3,45 | $I_{рес}$ (анал.)= | 3,35 |

Интегральный показатель эффективности разрабатываемой методики $I_{эф}$ (раз.) и аналогов $I_{эф}$ (анал.) определим отношением $I_{рес}$ и $I_{ф}$:

$$I_{эф}(раз.) = I_{рес}(раз.) / I_{ф}(раз.) = 3,95 / 0,35 = 11,26;$$

$$I_{эф}(анал.1) = I_{рес}(анал.1) / I_{ф}(анал.1) = 3,45 / 1 = 3,45; \quad (4.7)$$

$$I_{эф}(анал.2) = I_{рес}(анал.2) / I_{ф}(анал.2) = 3,35 / 0,43 = 7,80.$$

Сравним интегральные показатели эффективности разрабатываемой методики и аналогов (таблица. 4.32). Определим сравнительную эффективность проекта $\mathcal{E}_{ср}$ отношением $I_{эф}$ (раз.) к $I_{эф}$ (анал.). Тогда:

$$\mathcal{E}_{ср}(\text{в сравнении с аналогом 1}) = I_{эф}(раз.) / I_{эф}(анал.1) = 11,26 / 3,45 = 3,26.$$

$$\mathcal{E}_{ср}(\text{в сравнении с аналогом 2}) = I_{эф}(раз.) / I_{эф}(анал.2) = 11,26 / 7,80 = 1,44.$$

Таблица 4.32 – Сравнительная эффективность разработки

| № | Показатель | Аналог 1 | Разработка | Аналог 2 |
|-----|--|---------------------------------|------------|---------------------------------|
| п/п | | | | |
| 1 | Интегральный финансовый показатель $I_{ф}$ | 1,00 | 0,35 | 0,43 |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности $I_{рес}$ | 3,45 | 3,95 | 3,35 |
| 3 | Интегральный показатель эффективности $I_{эф}$ | 3,45 | 11,26 | 7,80 |
| 4 | Сравнительная эффективность $\mathcal{E}_{ср}$ | $I_{эф}(раз.) / I_{эф}(анал.1)$ | | $I_{эф}(раз.) / I_{эф}(анал.2)$ |
| | | 3,26 | | 1,44 |

Исходя из интегральных показателей эффективности, разрабатываемая методика ВКР, по сравнению с аналогичными вариантами исполнения, оказывается оптимальной с точки зрения финансовой и ресурсосберегающей эффективности. Это связано с тем, что предлагаемых аналогиях предлагается дорогостоящее лабораторное оборудование – ИК-спектрометр и шейкер-инкубатор. Односторонность оценки сравнительной эффективности предлагаемых решений связана с не затрагиванием научной воспроизводимости, результативности и применимости решений.

Выводы по разделу

В результате выполнения раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» выяснено:

- Потенциальными потребителями результата исследования являются исследовательские, нанотехнологические, экологические и фармацевтические лаборатории.

- Анализ конкурентных технических решений показал наибольшую конкурентоспособность (Кф 4,02), связанную с простотой методики (6 ч.), с тремя получаемыми результатами, дешевизной аналитического оборудования (4 шт.).

- SWOT-анализ показал, что конкурентоспособность разрабатываемой методики напрямую зависит от ее воспроизводимости, эффективности, научной результативности, дешевизны.

- Готовность проекта к коммерциализации ниже среднего объясняется узкими границами научного результата.

- Возможные методы коммерциализации: гранты, гос.финансирование, торговля патентными лицензиями, проведение платных услуг по эколог.оценке, торговля патентными лицензиями, передача интеллектуальной собственности. Получение грантов в исследовательских лабораториях, использующих результаты проекта – самый реализуемый метод коммерциализации.

- В инициации проекта сформулирован устав проекта.

- Разработаны иерархическая структура работ, календарный план и диаграмма Ганта.

- Бюджет затрат проекта составляет *756 611 руб.*, что дешевле, чем у конкурентных решений.

- Проектная структура оптимальная для проекта.

- В план управления коммуникациями львиная доля коммуникаций руководителя и исполнителя.

- проект имеет высокие риски реализации ($b_i \cdot w_i = 125,5/100$), что связано высокими экономическими, политическими, технологическими рисков. Риски

связаны с: уникальностью и дороговизной оборудования, рисками нанотоксичности, мерами безопасности в хим. лаборатории, политической ситуацией 2022 г., сложностью реализации.

- На момент экономического и политического кризиса 2022 г. в экологической экспертизе воды от промышленных загрязнителей (в том числе НЧ) разрабатываемая методика ВКР эффективна при сложных обстоятельствах (200 экспертиз в год, стоимость услуги 2596 руб). Коммерциализация услуги имеет ЧД= 540,3 тыс. руб.; ЧДД=44,8 тыс. руб. (>0, при E=20%). Срок окупаемости проекта (PP) составляет 2,98 года. ВНД – 22,9%, степень устойчивости 2,9%. Потребность в финансировании ПФ=545,4 тыс. руб. (в периоде 0). Дисконтированный индекс доходности ИДД = 1,059 (>1).

- Разрабатываемая методика ВКР, по сравнению с аналогичными вариантами исполнения, оптимальна: $I_{эф}(\text{в сравнении с аналогом 1}) = 3,26$; $I_{эф}(\text{в сравнении с аналогом 2}) = 1,44$.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

| | | | |
|----------------------------|---|--|---|
| Группа 4БМ02 | | ФИО Мелехов Денис Леонидович | |
| Школа | Инженерная школа новых производственных технологий | Отделение | Отделение материаловедения |
| Уровень образования | магистратура | Направление | 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов |

Тема ВКР:

| | |
|---|---|
| Адсорбционные свойства наночастиц оксида цинка в растворе аргинина | |
| Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»: | |
| <p>Введение</p> <p>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</p> <p>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации</p> | <p><i>Объект исследования: наночастицы ZnO, аргинин</i></p> <p><i>Область применения: химические методы анализа, химические лаборатории, фармацевтика, экологическая безопасность</i></p> <p><i>Рабочая зона: лаборатория</i></p> <p><i>Размеры помещения: 4,3·6,5 м².</i></p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны: аналитические весы ALC-110d4, pH-метр ST3100-F, магнитная мешалка MS 3000, ультразвуковая ванна ODA-LQ40, дистиллятор ДЭ-4, центрифуга 5702 Eppendorf, спектрофотометр PD-303, дозаторы марок ТермоФишер, DragonLab, Ленпипет, вытяжная система; ПЭВМ;</i></p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне: взвешивание, ультразвуковое перемешивание, центрифугирование наночастиц, спектрофотометрический анализ, статистическая обработка данных</i></p> |
| Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке: | |
| <p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</p> <p>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p> | <p>– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 01.03.2022).</p> <p>– ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).</p> <p>– ГОСТ 12.2.007.0-75 Изделия электротехнические. Общие требования безопасности;</p> <p>– ГОСТ Р 56748.1-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения;</p> <p>– ГОСТ Р 50923-96 Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения;</p> |
| <p>2. Производственная безопасность при</p> | <p>Вредные производственные факторы:</p> |

| | |
|---|--|
| <p>разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора | <ul style="list-style-type: none"> – связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания, то есть с аномальным физическим состоянием воздуха и (или) аэрозольным составом воздуха. – связанные с акустическими колебаниями в производственной среде и характеризующиеся повышенным уровнем ультразвуковых колебаний. – недостаток необходимого искусственного освещения. <p>Опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – химические вещества, косвенно действующие на организм работающего, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п. – вещества, обладающие избирательной токсичностью на органы-мишени и системы при однократном воздействии; – факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов; <p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • резиновые перчатки, очки защитные; туфли, халат; • настольные полиэтиленовые клеёнки, керамические столы, сетевой фильтр, люминесцентные лампы, вентиляционная система и вытяжные шкафы, имеющие стеклянные дверцы для защиты туловища и головы от брызг и паров кислот). <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения.</p> |
| <p>3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения</p> | <p>Воздействие на селитебную зону: аэрозоли наночастиц ZnO и реагентов.</p> <p>Воздействие на литосферу: коагуляция и седиментация взвешенных наночастиц ZnO на близлежащей территории лаборатории;</p> <p>Воздействие на гидросферу: сброс суспензий и реагентов в канализацию, в сточные воды;</p> <p>Воздействие на атмосферу: выбросы из вентиляционных систем, содержащие низкие концентрации аэрозолей наночастиц ZnO и реагентов.</p> |
| <p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения</p> | <p>Возможные ЧС: пожар; разлив концентрированных веществ; случайное высвобождение нанопорошка и превышение ПДК; Наиболее типичная ЧС: пожар.</p> |
| <p>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</p> | |

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--|----------------|----------------|---------|------|
| доцент отделения общетехнических дисциплин | Антоневич О.А. | к.б.н. | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| 4БМ02 | Мелехов Д.Л. | | |

ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1 Введение

Научно-исследовательская работа осуществлялась в лаборатории научно-образовательного инновационного центра "Наноматериалы и нанотехнологии", в инженерной школе новых производственных технологий Томского политехнического университета (ИШНПТ ТПУ), по адресу: г.Томск, пр-кт. Ленина, д. 2 стр. 1.

Магистерская диссертация посвящена исследованию адсорбционных свойств наночастиц (НЧ) в растворе аминокислоты. Объекты исследования – НЧ ZnO и L-аргинин. Эксперименты включали приготовление растворов L-аргинина NaOH, HNO₃, NaClO, α-нафтола, суспензии НЧ ZnO. Проводилось ультразвуковое перемешивание (120 Вт), центрифугирование (4400 об/мин). Спектрофотометрическим анализом находили концентрации L-аргинина по оптическим плотностям D оранжевого нафтиларгинина, полученного по реакции Сакагучи, и строя калибровочные графики. Данные обрабатывали в Excel для расчета адсорбции.

Области применения – химические методы анализа, фармацевтическая промышленность, экологическая безопасность. Потенциальные пользователи – химические лаборатории.

Социальная направленность работы связана с растущими объемами производства НЧ, их добавкой в фармацевтику. Что повышает риски высвобождения НЧ в окружающую среду и ведет к экологическим проблемам. Возрастают риски взаимодействия НЧ с аминокислотами. Возникает необходимость в воспроизводимых методиках оценки свойств НЧ.

Рабочая зона – лаборатория (4,3·6,5 м²), с оборудованием: весы ALC-110d4, pH-метр ST3100-F, магнитная мешалка MS 3000, ультразвуковая ванна ODA-LQ40, дистиллятор ДЭ-4, центрифуга 5702 Eppendorf, спектрофотометр PD-303, дозаторы марок ТермоФишер, DragonLab, Ленпипет, вытяжная система. Рабочие процессы: взвешивание, ультразвуковое перемешивание, осаждение

НЧ, спектрофотометрический анализ, статистическая обработка данных. Обработка данных осуществлялась на ПЭВМ Honor MagicBook 15.

В настоящем разделе магистерской диссертации представлены анализ производственных факторов, расчет производственной и оценка экологической безопасности.

5.2 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Правовые нормы трудового законодательства, а именно ТК РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ [116], регулируют трудовую деятельность работников лаборатории, в которой проходила научно-исследовательская работа.

Режим рабочего времени. Начало, окончание или общая продолжительность рабочего дня определяется соглашением работников лаборатории и работодателя. Реализуется в режимах: нормированного рабочего времени (пятидневная с двумя выходными днями (ТК РФ ст. 100)) и гибкого рабочего времени (ТК РФ ст. 102).

ТК РФ предписывает трудовую деятельность работников лаборатории, связанную с вредными и опасными условиями труда. Для защиты от вредного и опасного воздействия химических веществ работникам бесплатно выдаются средства индивидуальной защиты (ст.221 ТК РФ).

Оплата труда работников лаборатории, подвергающихся вредными и (или) опасными условиями труда, устанавливается в повышенном размере и регулируется работодателем – минимум 4% от оклада (ст.147 ТК РФ).

Виды компенсаций при работе во вредных условиях труда, и т.д. В лаборатории вредные условия труда 2 класса (допустимые условиями труда) согласно [117]),

отчего: работникам предоставляется ежегодный дополнительный оплачиваемый семидневный отпуск (ст.117 ТК РФ), работники должны проходить обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры для пригодности и предупреждения проф. заболеваний (ст.213 ТК РФ).

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 (Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)) [118], на работу в химико-аналитические лаборатории принимаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование. Допускаются после прохождения вводного инструктажа о соблюдении мер безопасности. Проходят периодический (2 раза в год) и внеплановый инструктаж. В рабочем помещении назначаются ответственные за соблюдением техники безопасности, хранения веществ, обеспеченность средствами индивидуальной защиты (СИЗ), включая средства защиты органов дыхания (СИЗОД) и аптечками первой помощи. Помещение, для прохождения НИР, является аналитическим залом и должно оборудоваться вытяжной вентиляцией, водопроводом, раковиной и канализацией. Окраска стен клеевая, полы-линолеум.

Помещение должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. При работе с HNO_3 и NaOH следует применять СИЗ.

Согласно ГОСТ 12.2.007.0-75 [119], снижение пожарной опасности электрооборудования достигается исключением легковоспламеняющихся материалов.

Согласно ГОСТ Р 56748.1-2015 [120], *выбор мер безопасности НЧ выполняют оценкой риска НЧ, с привлечением самих работников.* Выбор мер безопасности должен опираться на точные или предполагаемые литературные данные опасности, уровни экспозиции НЧ. В таблице 5.1 приведен опыт применения мер безопасности с нано-ZnO. Технологические процессы с НЧ ZnO герметизируют. Проводится скрининговые медицинские обследований органов дыхания работников. Меры безопасности ингаляции НЧ и попадания на кожу: технические меры (вентиляция), СИЗ, СИЗОД.

Таблица 5.1 – Сведения об применении мер безопасности НЧ ZnO

| Наноматериал | Технологический процесс | Меры безопасности | Уровень экспозиции с применением мер безопасности | Источник |
|--------------|-------------------------|---|---|----------|
| Оксид цинка | Золь-гель распыление | Местная вытяжная вентиляционная система | 7200-12000 НЧ/см ³ | [121] |

Согласно ГОСТ Р 50923-96 [122], элементами рабочего места оператора являются: рабочий стол, рабочий стул, дисплей, клавиатура. Рабочее место должно не создавать перегрузки костно-мышечной системы.

5.3 Производственная безопасность

Условия труда в лаборатории и электрооборудование провоцируют появление вредных и опасных факторов работающих. Работа в лаборатории, а также за ноутбуком (ПЭВМ), согласно ГОСТ 12.0.003-2015 [123], характеризуются факторами, представленными в таблице 5.2:

Таблица 5.2 – Возможные опасные и вредные производственные факторы на рабочем месте лаборатории

| Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015) | Нормативные документы |
|--|--|
| связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания, то есть с аномальным физическим состоянием воздуха и (или) аэрозольным составом воздуха | <ul style="list-style-type: none"> • ГОСТ 10262-73 Реактивы. Цинка окись. Технические условия [124]. • ГОСТ Р 56748.1-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения [120]. • ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия [125]. • ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия [126]. • ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) [118]. |
| связанные с акустическими колебаниями в производственной среде и характеризуются повышенным уровнем ультразвуковых колебания | ГОСТ 12.1.001-89 Ультразвук. Общие требования безопасности [127]. |
| недостаток необходимого искусственного освещения | ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений [128]. |
| химические вещества, косвенно действующие на организм работающего, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п. | <ul style="list-style-type: none"> • ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) [118]. |
| вещества, обладающие избирательной токсичностью на органы-мишени и (или) системы при многократном или продолжительном воздействии | <ul style="list-style-type: none"> • ГОСТ 10262-73 Реактивы. Цинка окись. Технические условия [124]. • ГОСТ Р 56748.1-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения [120]. |
| факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов | ГОСТ 12.2.007.0-75 Изделия электротехнические. Общие требования безопасности [119]. |

5.3.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов

1) Связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания, то есть с аномальным физическим состоянием воздуха и (или) аэрозольным составом воздуха. Источник фактора – НЧ ZnO, порошки и пары L-аргинина, нафтола, NaOH, пары HNO₃, NaClO. Возможны химические ожоги гортани, хроническая бронхиальная астма.

Содержание вредных веществ в воздухе рабочих помещений не должно превышать предельно-допустимую концентрацию (ПДК). Вредные вещества в работе характеризовались известными ПДК и степенью воздействия на организм: для HNO₃ и ее паров – 2 мг/м³, класс опасности 3; для нафтола – 2 класс опасности; для NaClO (на основе Cl) – 1 мг/м³, класс опасности 2; для аргинина – 3 класс в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 [129]. Пары NaOH имеют ПДК 0,5 мг/м³, 2 класс опасности [126], у аэрозоля ZnO – 0,5 мг/м³, 2 класс опасности [124].

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 [118], ГОСТ 4461-77 [125], ГОСТ 4328-77 [126] и ГОСТ 10262-73 [124], ГОСТ Р 56748.1-2015 [120] рабочее помещение должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. При работе с HNO₃, NaOH и ZnO следует применять СИЗ и СИЗОД). Следует включать и выключать вентиляцию за 30 минут до начала, и после окончания работ. Кислоты в вытяжном шкафу в стеклянной герметичной посуде, щелочь – в полиэтиленовой таре. Створки вытяжного шкафа нужно поднимать <20...30 см, чтобы в шкафу находились руки, а лицо за стеклом во избежание попадания брызг и паров.

В лаборатории работа и хранение хим. веществ отвечает требованиям. Достигается фильтрацией воздуха вентиляционной системой с вытяжными шкафами, СИЗ (халат, нитриловые перчатки, обувь, маска).

2) *Связанные с акустическими колебаниями в производственной среде и характеризующиеся повышенным уровнем ультразвуковых колебаний.* Источник фактора – длительная работа ультразвуковой ванны ODA-LQ40, центрифуги 5702. Заболевания работников: тугоухость, головные боли. Допустимые уровни

звукового давления на рабочих местах не должны превышать указанных в таблице 5.3 [127].

Таблица 5.3 – Допустимые уровни звукового давления на рабочих местах [127]

| Среднегеометрические частоты третьоктавных полос, кГц | Уровень звукового давления, дБ |
|---|--------------------------------|
| 12,5 | 80 |
| 16 | 80 (90) |
| 20 | 100 |
| 25 | 105 |
| 31,5-100,0 | 110 |

В лаборатории уровни звукового давления на рабочих местах составляют: от ультразвуковой ванны ODA-LQ40 – 80 дБ (17,7 кГц) и 57..60 дБ (22 кГц); от центрифуги 5702 – <64 дБ (17,7 кГц). В лаборатории уровни звукового давления не превышают допустимых [127]. Снижение влияния фактора достигается поглощающими крышками ванны и центрифуги.

3) *Недостаток необходимого искусственного освещения.* Источник фактора – люминесцентные лампы. Работник подвергается напряжению глаз. Нормы освещенности приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Нормы освещенности [128]

| Наименование помещения | Освещенность $E_{экс}$, ЛК | Равномерность освещенности U_0 | Коэф. пульсации K_p , % |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Лаборатории | 500 | >0,60 | >10 |
| Фармацевтическое производство | | | |

В лаборатории освещение отвечает нормам [128]. Рабочий стол находится между рядами светильников ЛПО 2x36-CSVT (люминесцентные лампы, 40 Вт) и боковым оконным проемом.

4) *Химические вещества, косвенно действующие на организм работающего, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п.* Источник – реагенты (этанол). Опасность термохимических ожогов. В лаборатории риск пожаров классов А, В, Е [130].

Этанол, как легковоспламеняющаяся жидкость (ЛВЖ) 3.2 подкласса, хранят в герметичных бутылках <1 дм [118]. Лаборатория отвечает требованиям пожарной безопасности и оснащена: пожарным краном, в наличии порошковый огнетушитель АВСЕ-1 Триумф и песок, аптечки Мирал.

4) *Вещества, обладающие избирательной токсичностью на органы-мишени и (или) системы при многократном или продолжительном воздействии.* Источник – НЧ ZnO. Работник подвержен хроническим опухолевым заболеваниям легких и всех органов. ПДК (микрочастицы ZnO) = 0,5 мг/м³ [124]. НЧ ZnO (<100 нм), согласно МР 1.2.2522–09 [131], имеют *рассчитанную среднюю степень потенциальной опасности D ≈ 1,67*. Снижение влияния фактора достигается СИЗ, малыми навесками НЧ (<10 г).

5) *Факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов.* Источник – электрооборудование. Опасность электрических ожогов, электротравмы 1, 2 степени. Снижение влияния фактора достигается изоляцией проводки и приборов, использованием сетевого фильтра с предохранителем в сеть 220 В, 50/60 Вт. Мощности составляют 3 кВт у дистиллятора ДЭ-4 и 2,6...340 Вт у остальных приборов. Настольные приборы имеют малые величины напряжений: <36 В [119], не требующие специального заземления.

5.3.2. Расчет освещенности помещения НИР

Дано помещение с размерами: длина $A = 4,3$ м, ширина $B = 6,5$ м, высота $H = 2,5$ м. Высота рабочей поверхности $h_{\text{рп}} = 0,83$ м. Светильники ЛПО 2x36 (1,245x0,4x0,05 м) с двумя люминесцентными лампами ОД, 40 Вт, 220 В.

Рассчитаем высоту подвеса: $h_n = H - h_{\text{свеса}} = 2,5 \text{ м} - 0,05 \text{ м} = 2,45 \text{ м}$. Высота подвеса $h_n = 2,45$ м допустима с учетом наименьшей допустимой h_n сдвоенных светильников с люминесцентными лампами ($2,45 < 4,0$ м). Определим расчетную высоту светильника над рабочей поверхностью: $h = h_n - h_{\text{рп}} = 2,45 \text{ м} - 0,83 \text{ м} = 1,62 \text{ м}$.

Рассчитаем расстояние между рядами светильников: $L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 1,62 \approx 2,27$ м. Учитываем, что критерий оптимальности расположения светильников для люминесцентных ламп ОД без защитной решётки $\lambda = 1,4$. Расстояние от стены до торца светильника: $L/3 = 2,27/3 \approx 0,76$ м. Определим количество рядов светильников:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{B - \frac{2}{3}L}{L} + 1 = \frac{6,5 - \frac{2}{3} \cdot 2,27}{2,27} + 1 = 3,19 \approx 3 \quad (5.1)$$

Определим количество светильников в ряду:

$$n_{\text{св}} = \frac{A - \frac{2}{3}L}{l_{\text{св}} + 0,5} = \frac{4,3 - \frac{2}{3} \cdot 2,27}{1,245 + 0,5} = 1,59 \approx 2 \quad (5.2)$$

Расстояние между светильниками в ряду: $(A - n_{\text{св}} \cdot l_{\text{св}})/3 = (4,3 - 2 \cdot 1,245 \text{ м})/3 \approx 0,60$ м. Разместим светильники в 3 ряда. В каждом ряду 2 светильника ОД с 2 люминесцентными лампами типа мощностью 40 Вт (с длиной $l_{\text{св}}=1,245$ м). Начертим план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами (рис. 5.1). Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении $N_{\text{л}} = 2(n_{\text{ряд}} \cdot n_{\text{св}}) = 2 \cdot (3 \cdot 2) = 12$.

Рассчитаем индекс помещения: $i = S/h(A+B) = (A \cdot B) / h(A+B) = (4,3 \text{ м} \cdot 6,5 \text{ м}) / 1,62 \text{ м} \cdot (4,3 \text{ м} + 6,5 \text{ м}) = 1,60$. Коэффициент использования светового потока η для сочетания коэффициентов отражения (свежепобеленный потолок $\rho_{\text{п}}=70\%$, свежепобеленные стены с окнами без штор $\rho_{\text{п}}=50\%$) и индекса помещения ($i=1,60$) равен табличному значению $\eta=56\%$. Коэффициент запаса K_3 для помещения со средним выделением пыли равен 1,8. Нормативная освещенность лаборатории $E_{\text{н}} = 500$ лк (Приложение Л [132] и [128]). Определи световой поток Φ :

$$\Phi = \frac{E_{\text{н}} \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N_{\text{л}} \cdot \eta} = \frac{500 \text{ лк} \cdot 27,95 \cdot 1,8 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,56} = 4118 \text{ лм} \quad (5.3)$$

Ближайшая стандартная лампа – ЛД 65 Вт с потоком 3750 лм. Проверка:

$$-10\% \leq \frac{3750_{\text{лм}} - 4118_{\text{лм}}}{3750_{\text{лм}}} \cdot 100\% \leq +20\% \Rightarrow -10\% \leq -9,8\% \leq +20\% \quad (5.4)$$

Тогда электрическая мощность осветительной системы: $P = 12 \cdot 65 \text{ Вт} = 780 \text{ Вт}$. Лаборатория соответствует требованиям освещенности.

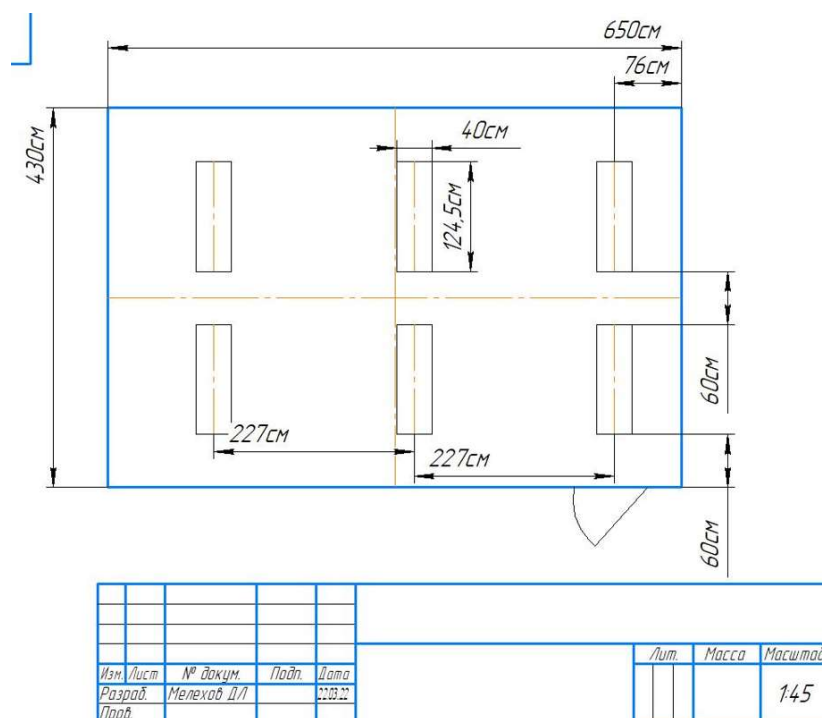


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников

5.4 Экологическая безопасность

Экологическая безопасность в лаборатории, причастной к химической и нанотехнологической промышленности, производит хоть и малотоннажные, но разнообразные остро токсичные отходы, требующих особых мер защиты атмосферы, литосферы и работников. При оценке нанотоксичности требования безопасности обращаются к научной литературе.

Воздействие на атмосферу в проектируемом решении: выбросы из вентиляционных систем, содержащие низкие концентраций аэрозолей НЧ ZnO и реагентов. Источники загрязнения – реагенты (NaOH, HNO₃, NaClO, этанол, порошки нафтола, аргинина) и нанопорошки ZnO. Загрязнители – пары и взвешенные высвобожденные НЧ в рабочей зоне.

Высвобождение НЧ и паров реагентов приводит к кластеризации мобильных и устойчивых к седиментации аэрозолей. Они вызывают глобальные

загрязнения [133]: кислотные дожди, отложения в водоемах, эрозию почв. Актуальны риски болезней легких работников от ингаляции веществ.

ПДК в рабочей зоны равны [129]: HNO_3 – 2 мг/м³; NaOH – 0,5 мг/м³; НЧ ZnO – 0,5 мг/м³; этанол – 1000 мг/м³; а-нафтол – 0,5 мг/м³; аргинин – 10 мг/м³. Нормы в атмосфере городских поселений равны [134]: HNO_3 – ПДК_{м.р.} = 0,4 мг/м³; NaOH – ОБУВ=0,01 мг/м³; НЧ ZnO – ПДК_{ср.сут.} = 0,05 мг/м³; этанол – ПДК_{м.р.} = 5 мг/м³; а-нафтол – ОБУВ=0,003 мг/м³; аргинин – ОБУВ=1,2 мг/м³.

В лаборатории ПДК НЧ ZnO и реагентов не превышают норм. Меры защиты атмосферы осуществляются в рамках требований [118], [120] мероприятиями: контролем чистоты помещения, фильтрацией воздуха, только влажной уборкой помещения.

Воздействие на гидросферу в проектируемом решении: сброс суспензий и реагентов в канализацию, в сточные воды. Источниками загрязнения становятся химические реагенты и НЧ ZnO. Загрязнители – суспензии и растворы в сточных водах. Химическая лаборатория – источник более разнообразных стоков в гидросферу [135]. Химические вещества изменяют свойства воды (рН, ПАВ, жёсткость), повреждают коррозией турбины очистных сооружений Томска. Отчего, во-первых, поступает вода низкого качества [135]. Во-вторых, возникает поломка дорого оборудования водопроводных станций. НЧ ZnO усугубляют эти процессы. Возникает необходимость в дополнительных методиках нейтрализации [136], ионного обмена и сорбции [137] сточной воды лаборатории. Сливать $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$, NaOH, этанол в канализацию запрещается [118]. В п.11 ГОСТа 17.1.3.13-86 [138] сообщается, что если концентраций вредных веществ, подлежащих сбросу в канализационную сеть, не превышают норм, то предварительная очистка воды не требуется. ПДК в воде по гигиеническим нормативам: а-нафтол – ПДК=0,1 мг/л [134], NaOH – ПДК=200 мг/л [139], NaClO (по связанному хлору) – 0,8-1,2 мг/л [134].

В лаборатории сливаются разбавленные растворы NaOH, NaClO, а-нафтол, и дополнительная очистка воды не требуется.

Воздействие на литосферу в проектируемом решении: коагуляция и седиментация взвешенных НЧ ZnO на близлежащей территории. Источники – нанопорошки ZnO. Загрязнители – НЧ ZnO, которые прилипают к обуви и диффундируют через вентиляцию, седиментируют на территории.

Попав в почву, влияние НЧ ZnO уникально от разнообразия их коллоидных свойств и реакционной активности. На близлежащей территории происходит аккумуляция НЧ в гумусе, в ингибирование всхожести растений, окислительный стресс микробиоты [140]. ПДК вредных веществ в почве регламентируется СанПиН 1.2.3685-21 [134]. Для частиц ZnO (в перерасчете на Zn) – ПДК= 28,7 мг/кг.

Отходы, контактирующие с НЧ ZnO, согласно [120] в лаборатории утилизируются вместе с твердыми бытовыми отходами. Проводится периодическая только влажная уборка [118].

Воздействие на селитебную зону: аэрозоли НЧ ZnO и реагентов способны преодолеть фильтры вентиляции, попасть в атмосферу, на близлежащую жилую территорию; НЧ ZnO проникают в альвеолярную область легких, раздражают слизистую, накапливаются в организме жителей.

Здание 15 корпуса ТПУ, где расположена лаборатория, находится в *пределах* (150-200 м) селитебной зоны. Отчего лаборатория по санитарной классификации интенсивности выделения вредных веществ подразделяется IV классом. Лаборатория находится внутри университетского квартала и имеет прилегающую озелененную территорию, на которой запрещен выгул собак (санитарно-защитную зону).

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В лаборатории возможны чрезвычайные ситуации (ЧС), включая пожар, разлив концентрированных веществ, случайное высвобождение НЧ ZnO и превышение ПДК.

Пожар. Причины возгорания в лаборатории: реагенты (спирт, HNO_3 , NaOH , и продукты их горения), токи короткого замыкания

электрооборудования, перегрузка, неисправность ноутбука или электросети. Специфика лаборатории связана с наличием электрооборудования и ЛВЖ (этанол), от чего в помещении вероятнее возникновение пожаров категорий: А (пожары твердых горючих веществ и материалов (дерево, бумага, пластмасса)), В (пожары горючих жидкостей или плавящихся твердых веществ и материалов (спирт, кислоты)), Е (пожары горючих веществ и материалов электроустановок, находящихся под напряжением) [130]. Изоляция приборов должна защищать человека от поражения электрическим током [119].

Согласно ГОСТ 12.1.004-91 [141], в лаборатории корпуса №15 соблюдаются нормы пожарной безопасности. При ЧС срабатывает пожарная сигнализация, и оповещающая о эвакуации через два возможных выхода, согласно плану эвакуации (рис.5.2). Предотвращение возгорания обеспечивается: сетевыми фильтрами, нанесенными на деревянные поверхности красками, наличием полиэтиленовыми клеенок, выполнением мебели из керамики.

Первичные средства пожаротушения являются: порошковый огнетушитель АВСЕ-1 Триумф, песок, пожарный кран, аптечки Мирал. При пожаре в лаборатории, работники обязаны позвонить в пожарную службу, выключить вентиляцию, включить пожарную тревогу, покинуть здание.



Рисунок 5.2 – План эвакуации при пожарах и других ЧС.

5.6 Выводы

Таким образом, в лаборатории представленные производственные факторы имели физический, химический характер, и безопасность от них обеспечена. Расчет освещённости показал соответствие нормам для лаборатории. Экологическая безопасность реагентов и НЧ ZnO малотоннажная, но остро токсичная для атмо-, лито-, гидросферы. Безопасность при пожаре обеспечена.

Лаборатория по электробезопасности характеризуется как пыльное помещение с химически активной средой [142], а персонал имеет I, II группу по электробезопасности, согласно Правилам по охране труда при эксплуатации электроустановок (Приказ Минтруд России от 15.12.2020 г. N 903н). Тяжесть труда в лаборатории характеризуется категорией Iб (Работы, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся физическим напряжением, энерготраты 140-174 Вт) [134]. По взрывопожарной и пожарной опасности помещение лаборатории приписывается к категории А (повышенная взрывопожаро-опасность) [143].

А реагенты и НЧ ZnO, имеющие в данном случае значительное негативное воздействие на окружающую среду, указываются 2 категорией – умеренным негативным воздействием на окружающую среду (по обращению с отходами производства и потребления в части, касающейся отходов II класса опасности (с проектной мощностью < 0,3 т/ч) и отходов III класса (< 1 т/ч)) [144].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Непомнящая К.В., Хлопецкая О.Г., Мазитова Г.Т., Киенская К.И. Зависимость антимикробного действия наночастиц оксида цинка от их формы // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 4. – С. 31-33.
- 2) Aydin B., Hanley L. Antibacterial Activity of Dental Composites Containing Zinc Oxide Nanoparticles // Journal of Biomedical Materials Research. – 2010. – № 94. – Pp. 22–31.
- 3) Prasad A.R., Williams L., Garvasis J., Shamsheera K.O., Basheer S. M., Kuruvilla M., Joseph A. Applications of phyto-genic ZnO nanoparticles: A review on recent advancements // J. Mol. Liq. – 2021. – Vol. 331. – P. 115805.
- 4) Palacio-Márquez A., Ramírez-Estrada C. A., Gutiérrez-Ruelas N. J., Sánchez E., Ojeda-Barrios D. L., Chávez-Mendoza C., Sida-Arreola J. P. Efficiency of foliar application of zinc oxide nanoparticles versus zinc nitrate complexed with chitosan on nitrogen assimilation, photosynthetic activity, and production of green beans (*Phaseolus vulgaris L.*) // Scientia Horticulturae. – 2020. – Vol. 288. – P. 110297.
- 5) Singh Th. A., Das J., Sil P. C. Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks // Advances in Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 286. – P. 102317.
- 6) Dwivedi A.D., Dubey S.P., Sillanpää M., Kwon Y.-N., Lee C., Varma R. S. Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Vol.287. – P.64-78.
- 7) Turan N.B., Erkan H.S., Engin G.O., Bilgili M.S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity – a review // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol.130. – P.238-249.
- 8) Гладкова М. М., Терехова В. А. Инженерные наноматериалы в почве: источники поступления и пути миграции // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2013. – № 3. – С. 34–39.

- 9) Косян Д.Б., Яушева Е.В., Русакова Е.А., Сипайлова О.Ю. Оценка токсичности наночастиц SiO₂, Zn и ZnO при действии УФ-света // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2018. – № 4. – С.99-106.
- 10) Крысанов Е.Ю., Павлов Д.С., Демидова Т.Б., Дгебуадзе Ю.Ю. Наночастицы в окружающей среде и их влияние на гидробионтов // Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2010. – № 4. – С. 478-485.
- 11) Zhiyuan Lv. Interaction of different-sized ZnO nanoparticles with maize (*Zea mays*): Accumulation, biotransformation and phytotoxicity // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol.796. – P.148927.
- 12) Chuanfeng T., Jianbo J., Zhiping W., Bing Y. Oral Co-Exposures to zinc oxide nanoparticles and CdCl₂ induced maternal-fetal pollutant transfer and embryotoxicity by damaging placental barriers // Ecotoxicol. Environ. Saf. – 2020. – Vol.189. – P.109956.
- 13) Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А., Петюнина В.Н., Грабовецкая Е.Р., Андреева С.В., Наконечная С.А., Бачинский Р.О., Лукьянова Л.В., Козуб С.Н., Левашова О.Л. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т. Том 1. – Харьков: «Щедра садиба плюс», 2014. – 228 с.
- 14) Vranova V., Rejsek K., Skene K. R., Formanek P. Non-protein amino acids: plant, soil and ecosystem interactions // Plant Soil. – 2011. – Vol.342. – P.31-48.
- 15) Ustunol I.B., Gonzalez-Pech N.I., Grassian V.H. pH-dependent adsorption of α -amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 554. – P. 362–337.
- 16) Costa D., Savio L., Pradier C.M. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: a synthetic and prospective review // Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – Vol. 120. – P. 7039–7052.
- 17) Азаренков Н.А., Береснев В. М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.

- 18) Ахметов М.А. Введение в нанотехнологии. Химия. – СПб: Образовательный центр «Участие», 2012. – 108 с.
- 19) Teo B.K., Sun X.H. Classification and representations of low-dimensional nanomaterials: terms and symbols // Journal of Cluster Science – 2007. – Vol.8(2). – P.346-357.
- 20) Pacheco I., Buzea C. Nanomaterials and nanocomposites: classification and toxicity. In: Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications. Ed. Kharissova O. V., Torres-Martínez L. M., Kharisov B.I. – Cham: Springer, 2021. – P.3–39.
- 21) Попова Л.М., Аронова Е.Б., Базарнова Ю.Г. Бионанотехнология. – СПб: СПбПУ, 2020. – 180 с.
- 22) Khan F. A. Nanomaterials: types, classifications, and sources. In: Applications of nanomaterials in human health, Ed. Khan F. A. – Singapore: Springer, 2020. – P.1–13.
- 23) European Commission (2011) “What is a ‘nanomaterial’? European Commission breaks new ground with a common definition, European Commission Press (release 18.10.2011). Электронный ресурс: http://europa.eu/rapid/pressrelease_IP-11-1202_en.htm?locale=en.
- 24) Samad J.E. The controlled synthesis of metal-acid bifunctional catalysts: selective Pt deposition and nanoparticle synthesis on amorphous aluminosilicates // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol.342. – P.213-225.
- 25) Савин А. В., Берберов А.Б., Иванов Е.В., Гущин П.А., Винокуров В.А. Получение наночастиц металлов в обратно-мицеллярных системах // Башкирский химический журнал. – 2011. – №4. – P.7-10.
- 26) Onyancha R., Aigbe U. O., Ukhurebor K. E. Facile synthesis and applications of carbon nanotubes in heavy-metal remediation and biomedical fields: A comprehensive review // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Vol.1238. – P.130462.

- 27) Hernadi K., Gaspar A., Won Seo J., Hammida M., Demortier A., Forro L., Nagy J. B., Kiricsi I. Catalytic carbon nanotube and fullerene synthesis under reduced pressure in a batch reactor // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P.1599–1607.
- 28) Primc G., Bren K., Mozeti M., Gorjanc M. Recent Advances in the Plasma-Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol.11. – P.1191.
- 29) Kumar P. Semiconductor (CdSe and CdTe) quantum dot: Synthesis, properties and applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 1.
- 30) Adnan L.A. Novel organic-inorganic nanohybrids (MnO₂ and Ag nanoparticles functionalized 5-methoxy-2-mercaptobenzimidazole): One step synthesis and characterization // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol.42. – P.2700-2705.
- 31) Ткаченко Т.В., Безрядина А.С. Наночастицы, как актуальное направление исследований // *Международный студенческий научный вестник*. – 2017. – Т. 49. – № 4-5. – С.619–621.
- 32) Ковалева Н. Ю., Раевская Е. Г., Рошин А. В. Проблемы безопасности наноматериалов: нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика // *Химическая безопасность*. – 2017. – Т.1. – № 2. – С. 44–87.
- 33) Юрикова Ю. Ю., Серцова А. А., Королева М. Ю., Юртов К. В. Получение и исследование свойств наночастиц оксида цинка для снижения горючести полимерных материалов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2009. – Т. 23. – № 8. – С. 96-100.
- 34) Ghorbani H. R., Mehr F. P., Pazoki H., Rahmani B. M. Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 31. – P.1219–1221.
- 35) Brintha S.R., Ajitha M. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via aqueous solution, sol-gel and hydrothermal methods // *Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 8. – P. 66–72.
- 36) Сомов П.А., Максимов А. И. Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка // *«Молодой учёный»*. – 2014. – № 8 (67). – С. 255-259.

37) Ульянкина А. А. Способ получения наноразмерного оксида цинка /; заявитель и патентообладатель. Патент РФ №2 696 460, МПК В82У 40/00. приор. от. 23.08.2018 г.

38) Espitia P. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications // Food and Bioprocess Technology. – 2012. – Vol.5. – P. 1447–1464.

39) Ashwini J., Aswathy T.R., Achuthsankar S.N. Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Cayratia pedata leaf extract // Biochemistry and Biophysics Reports. – 2021. – Vol. 26. – P. 100995.

40) Rajivgandhi G., Gnanamangai B.M. Biosynthesized zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using actinomycetes enhance the anti-bacterial efficacy against *K. Pneumoniae* // Journal of King Saud University - Science. – 2022. – Vol. 34. – P. 101731.

41) Prakasam A., Anbarasan P.M., Azhagu Raj R., Ragupathi C., Kumar R. Morphologies, crystal structure and antibacterial properties of chromium substituted zinc oxide nanoparticles synthesized by microwave method // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol.49. – P. 2928–2933.

42) Багазеев А. В., Сафонов А. П., Медведев А. И., Бекетов И. В. Способ получения нанопорошков оксида цинка, допированных медью, методом электрического взрыва проволоки. Патент РФ № 2465982С1, МПК В22F 9/14. приор. от 15.07. 2011 г.

43) Jaber G. S., Khashan K. S., Abbas M. J. Study the antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesis by laser ablation in liquid // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 42. – P. 2668–2673.

44) Uhm Y.R., Han B.S., Lee M.K., Hong S.J., Rhee C.K. Synthesis and characterization of nanoparticles of ZnO by levitational gas condensation // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – Vol. 449-451. – P. 813-816.

45) Шкинев В. М., Дженлода Р. Х., Булычев Н. А., Казарян М. А., Вошкин А. А., Заходяева Ю.А., Мирзоева Ф. Ю. Наноразмерные частицы оксида цинка, полученные в плазменном разряде под действием ультразвуковой

кавитации в жидкой фазе и методом осаждения // *Universum: химия и биология*. – 2015. – № 11(18). – С. 17.

46) Yang R., Zheng J., Li W., Qu J., Zhang X., Li X. Low-temperature growth of ZnO nanostructures by oxygen plasma oxidation of ZnCl₂ // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 129. – P. 693-695.

47) Новоселов И.Ю., Каренгин А. Г., Шаманин И. В., Алюков Е. С. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // *Ползуновский вестник*. – 2017. – №3. – С.142-148.

48) Федота Н.В., Фонарева Е.А. Гистоморфологическая картина раневого процесса при применении мази на основе наночастиц в лечении ран // *Аграрный вестник Урала*. – 2018. – № 2. – С. 46-49.

49) Nigam A., Pawar S. J. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles to optimize drug loading and release profile for drug delivery applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 26. – P. 2625-2628.

50) Goel S., Kumar B. A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol.816. – P.152491.

51) Родный П.А., Ходюк И.В. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка // *Казанский медицинский журнал*. – 2011. – Т.111. – №5. – С.814-824.

52) Joseph R. X. Application of EIS and SECM Studies for Investigation of anticorrosion properties of epoxy coatings containing zinc oxide nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – Vol.26. – P.3245-3253.

53) Tatagar A. M. Photocatalytic activity and anti-microbial application of synthesized zinc oxide nanoparticles (ZnO Nps) towards remediation of hospital waste water (HWW) // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 49. – P. 699-702.

54) Rahale C. S. Humic acid involved chelation of ZnO nanoparticles for enhancing mineral nutrition in plants // Solid State Communications. – 2021. – Vol. 33. – P. 114355.

55) Faizan M. Bhat J. A., Noureldeen A., Ahmad P., Yu F. Zinc oxide nanoparticles and 24-epibrassinolide alleviates Cu toxicity in tomato by regulating ROS scavenging, stomatal movement and photosynthesis // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – Vol.218. – P.112293.

56) Salam A., Khan A. R., Liu L., Yang S. Seed priming with zinc oxide nanoparticles downplayed ultrastructural damage and improved photosynthetic apparatus in maize under cobalt stress // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol.423. – P.127021.

57) Adams L.K., Lyon D.Y., McIntosh A., Alvarez P.J.J. Comparative toxicity of nano scale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions // Water Science and Technology. – 2006. – Vol.54. – P.327-334

58) Heinlaan M., Ivask A., Blinova I., Dubourguier H.C., Kahru A. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* // Chemosphere. – 2008. – Vol. 71. – P. 1308–1316.

59) Duffin R., Tran L., Brown D., Stone V., Donaldson K. Proinflammogenic effects of low-toxicity and metal nanoparticles in vivo and in vitro: highlighting the role of particle surface area and surface reactivity // *Inhalation Toxicology*. – 2007. – Vol.19. – P. 849–856.

60) Lyon D.Y., Thill A., Rose J., Alvarez P.J. Ecotoxicological impacts of nanomaterials // In Environmental nanotechnology: applications and implications of nanomaterials. Ed. Weisner M.R., Bottero J-Y. – New York: McGraw-Hill, 2007. – P. 445–479.

61) Niazi J.H., Gu M.B. Toxicity of metallic nanoparticles in microorganisms. In Atmospheric and biological environmental monitoring. Ed. Kim Y.J. – Springer, 2009. – P.193-206.

- 62) Ali J., Mazumder J. A., Perwez M., Sardar M. Antimicrobial effect of ZnO nanoparticles synthesized by different methods against food borne pathogens and phytopathogens // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 36. – № 3. – P. 609–615.
- 63) Azarin K.V., Usatov A.V., Minkina T.M., Plotnikov A.A., Kasyanova A., Fedorenko A.N., Duply N.G., Vechkanov E.M., Rajput V.D., Mandzhieva S.S., Alamri S. Effects of ZnO nanoparticles and its bulk form on growth, antioxidant defense system and expression of oxidative stress related genes in *Hordeum vulgare* L // *Chemosphere*. – 2022. – № 287. – P. 132167.
- 64) Курушкин В.В., Никулин В.Н. Справочник коллоидно-химических терминов, формул, правил и законов. – Оренбург: Издательский центр ОГАУ, 2010. – 68 с.
- 65) Беспалова Ж.И., Смирнова Н.В., Пятерко И.А. Поверхностные явления и адсорбция. – Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2010. – 82 с.
- 66) Остапенко Г.И. Коллоидная химия: практикум по адсорбции. – Тольятти: ТГУ, 2010. – 71 с.
- 67) Яшкин С.Н., Кольцов Л.В., Лосева М.А. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твёрдый адсорбент»: Методические указания к лабораторной работе. – Самара: Изд-во СГТУ, 2017. – 14 с.
- 68) Рошупкина И. Ю., Алемаскина Г. А., Абдрахимова Е. С., Платонов И. А. Поверхностные явления. Изотермы адсорбции: методические указания. – Самара: Изд-во СГАУ, 2013. – 14 с.
- 69) Ганеева Л. А., Зайнуллин Л. И., Абрамова З.И., Тенишева Н. Х. Биохимия. Практикум. – Казань: ИСБ, 2015. – 176 с.
- 70) Сенчук В.В., Мохорева С.И., Орел Н.М. Биохимия. Лабораторный практикум. – Минск: БГУ, 2004. – 77 с.
- 71) Banerjee S., Dubey S., Kumar Gautam R., Chattopadhyaya M.C., Sharma Y. C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol.12. – P.5339-5354.

72) Bhargavi R. J., Maheshwari U., Gupta S. Synthesis and use of alumina nanoparticles as an adsorbent for the removal of Zn(II) and CBG dye from wastewater // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2015. – Vol.6. – P.31-41.

73) Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Определение термодинамических параметров процесса адсорбции на наноразмерном железоуглеродном сорбенте // *Известия ТПУ*. – 2011. – № 3. – С. 24-27.

74) Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы. – Москва: Колос С, 2005. – 164 с.

75) Mercado-Borrayo B.M., Schouwenaars R., Litter M.I., Montoya-Bautista C.V., Ramírez-Zamora R.M. Metallurgical slag as an efficient and economical adsorbent of arsenic // *Water Reclamation and Sustainability*. – 2014. – Vol.5. – P. 95–114.

76) Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородина Е.В., Рёсснер Ф. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14. – № 5. – С. 784–794.

77) Корж Е. А., Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях // *Проблемы науки*. – 2017. – № 5(87). – С. 7–13.

78) Kim K.-M., Kim T.-H., Kim H.-Mi, Kim H.-J., Gwak G.-H., Paek S.-M., Oh J.-M. Colloidal behaviors of ZnO nanoparticles in various aqueous media // *Toxicology and Environmental Health Science*. – 2012. – Vol.4 (2). – P. 121-131.

79) Molina R., Al-Salama Y., Jurkschat K., Dobson P. J., Thompson I. P. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles // *Chemosphere*. – 2011. – Vol.83. – P. 545-551.

80) Papina J., Godymchuk A., Kutukov A., Kuznetsov D., Baisalova G. Amino acids adsorption in differently aged and concentrated aqueous suspensions of ZnO and TiO₂ nanoparticles // *Journal of Physics: Conference. Series*. – 2019. – Vol. 1145. – P. 012022.

- 81) Godymchuk A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D. Behavior of ZnO nanoparticles in glycine solution: pH and size effect on aggregation and adsorption // Colloid and interface science communications. – 2020. – Vol.39. – P.100318.
- 82) Gao Y.K., Traeger F., Shekhah O., Idriss H., Wöll C. Probing the interaction of the amino acid alanine with the surface of ZnO // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol.338. – P.16-21.
- 83) Togashi T., Yokoo N., Umetsu M., Ohara S., Naka T., Takami S., Abe H., Kumagai I., Adschiri T. Material-binding peptide application—ZnO crystal structure control by means of a ZnO-binding peptide // Journal of Bioscience and Bioengineering. – 2011. – Vol.111(2). – P.140-145/
- 84) Nawrocki G., Cieplak M. Amino acids and proteins at ZnO-water interfaces in molecular dynamics simulations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol.15. – P.13628–13636.
- 85) Danielsson K., Persson P., Gallego-Urrea J.A., Abbas Z., Rosenqvista J., Jonsson C.M. Effects of the adsorption of NOM model molecules on the aggregation of TiO₂ nanoparticles in aqueous suspensions // NanoImpact. – 2018. – Vol.10. – P.177–187.
- 86) Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 28 с.
- 87) Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. – Москва: Медицина, 1985. – 480 с.
- 88) Герасимова Н. С. Фотоколориметрические методы анализа: Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии. – Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – 40 с.
- 89) Тиллаев Х.Р., Холбоев О.З. Спектрофотометрические методы определения ионов тяжелых токсичных металлов в водах Сурхандарьи // Universum: химия и биология. – 2021. – № 5(83). – С. 4.
- 90) Кузнецова Ю. В., Казанцева А. А., Ремпель А. А. Дзета-потенциал, размер и полупроводниковые свойства наночастиц сульфида цинка в стабильном

водном коллоидном растворе // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 4. – С. 625–630.

91) Измайлова Е. А., Бутырская Е. В., Нечаева Л. С. Адсорбция аминокислот на углеродных наночастицах различных производителей // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 302–306.

92) Краснопольский Ю.М., Звягинцева О.В. Фармацевтическая биотехнология: аспекты фармацевтической химии. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2018. – 248 с.

93) Блок Р., Боллинг Д. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов (пер. с англ.). – Москва: ИНЛ, 1949. – 471 с.

94) Урванцева Г.А., Грачева Е.Л. Биохимия и молекулярная биология: Методические указания, 2-е изд., перераб. и доп. – Ярославль: ЯрГУ, 2005. – 55 с.

95) Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки: пер. с нем. – Москва: Мир, 1985. – 456 с.

96) Тимин О. А. Лекции по общей биохимии. – Томск: Авторский тираж, 2018. – 355 с.

97) Ленинджер А. Основы биохимии: В 3-х т. Т. 1. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 367 с.

98) Путилова И. Н., Левант Г. Е., Райцын Г. А., Менковский М. А., Кротов И.В., Лосев Б.И. Курс общей химии. – Москва: Высшая школа, 1964. – 488 с.

99) Ашмарин И.П., Мюльберг А.А., Садикова Н.В., Сытинский И.Л. Химия белка. Часть 1. – Ленинград: Издательство Ленинградского Университета, 1968. – 197 с.

100) Lide D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition. – Boca Raton, FL.: CRC Press, 1991. – 2486 с.

101) Лысиков Ю.А. Аминокислоты в питании человека // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2012. – № 2. – С. 88-105.

- 102) Якушова Н.Д., Крупкин Е.И., Пронин И.А., Сычев М.М., Мараева Е.В., Мошников В.А., Карманов А.А., Аверин И.А. Исследование распределения центров адсорбции индикаторным методом на примере оксида цинка // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2018. – Т. 1.– С. 234–236.
- 103) Брусницына Л.А. Адсорбционные равновесия на границе фаз: учебное пособие. – Екатеринбург: ХТИ УрФУ, 2019. – 43 с.
- 104) Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.
- 105) Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотноосновных свойств поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 85 с.
- 106) Гусева А.Н. Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций. – Екатеринбург: УрГУ. – 2007. – 79 с.
- 107) Сычев А. Е., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157-170.
- 108) Лейбниц Э., Штруппе Х.Г. Руководство по газовой хроматографии. Часть 1. – Москва:Мир, 1988. – 480 с.
- 109) Болатова Ж. Агрегативная устойчивость и адсорбционные свойства наночастиц оксида цинка в модельном пептоне: магистерская диссертация. – ТПУ, г.Томск, 2020.
- 110) Пасынский А.Г. Коллоидная химия. – Москва: Высшая школа, 1959. – 135 с.
- 111) Шалимова К. В. Физика полупроводников. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
- 112) Bol'Shakov O.I., Potemkin V.A., Grishina M.A., Galushko A.S., Merzlov S.V., Morozov R.S., Shchelokov A.O., Popov V.V. Features of l-amino acid adsorption

on nanocrystalline anatase // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2017. – Т. 9. – № 1. – С. 5-15.

113) Власова Н. Н. Адсорбция аминокислот на поверхности диоксида церия // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78. – № 6. – С. 700-706.

114) Катькало В.С., Веселова А.С., Смельцова С.В. Методические указания для подготовки курсового проекта «SWOT-анализ». – Москва: Высшая школа бизнеса НИУ ВШЭ, 2021. – 51 с.

115) Гаврикова Н.А. Тухватулина Л.Р., Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Шаповалова Н.В. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 73 с.

116) Трудовой кодекс Российской Федерации № 197-ФЗ (ред. от 01.03.2022). – Москва, 2001. – 290 с.

117) Федеральный закон РФ N 426-ФЗ (ред. от 30.12.2020). – Москва, 2013. – 28 с.

118) ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

119) ГОСТ 12.2.007.0-75. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.

120) ГОСТ Р 56748.1-2015. Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения.

121) Mhlmann C., Welter J., Klenke M., Sander J. Workplace exposure at nanomaterial production processes // Nanosafe 2008. International conference on safe production and use of nanomaterials. Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – № 170. – P. 012004.

122) ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

123) ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

124) ГОСТ 10262-73 Реактивы. Цинка окись. Технические условия.
125) ГОСТ 4461-77. Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.
126) ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.
127) ГОСТ 12.1.001-89. Ультразвук. Общие требования безопасности.
128) ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений.

129) ГОСТ 12.1.005-88. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

130) Российская Федерация. Законы. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 30.04.2021): [принят Государственной думой 4 июля 2008 года]. – Москва, 2008. – 117 с.

131) Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека: (МР 1.2.2522–09): методические рекомендации: утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 01.07.2009 : введены в действие 02.07.2009. – Москва: ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2009. – 35 с.

132) Естественное и искусственное освещение: (СП 52.13330.2016): свод правил: утвержден приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 7 ноября 2016 г. N 777/пр: введен в действие 08.05.2017. – Москва: Минстрой России, 2017. – 102 с.

133) Анциферова И.В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – №.2. – Р. 54-66.

134) Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: (СанПин 1.2.3685-21): санитарные правила и нормы: утвержден постанов. глав. гос. санитар. врача РФ от 28.01.2021 N 2. – Москва: Минюст, 2008. – 1143 с.

135) Соловьёв Н.А., Широкова И.Г. Источники химического загрязнения и их влияние на гидросферу и здоровье человека // Царскосельские чтения. – 2011. – №XV. – Р. 402–409.

136) Гайнуллина Г.Р., Федоров Г.Ю. Очистка сточных вод от кислот и щелочи // Вестник магистратуры. – 2014. – №12-1 (39). – Р. 53–55.

137) Вертинский А.П. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути усовершенствования // Инновации и инвестиции. – 2019. – №11. – Р. 257–261.

138) ГОСТ 17.1.3.13-86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения.

139) ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия.

140) Цицуашвили В. С., Минкина Т. М., Невидомская Д. Г. Воздействие наночастиц меди на растения и почвенные микроорганизмы (обзор литературы) // Вестник аграрной науки Дона. – 2017. – № 3(39). – Р. 93–100.

141) ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.

142) Правила устройства электроустановок (ПУЭ). Издание седьмое. – Москва: Издательство НЦ ЭНАС, 2002. – 500 с.

143) Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: (СП 12.13130.2009): свод правил: утвержден Приказом МЧС России от 25 марта 2009 г. N 182. – Москва: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009. – 35 с.

144) Российская Федерация. Постановление. Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий: Постановление от 31 декабря 2020 г. N 2398: [принят правительством РФ от 31.12.2020]. – Москва: Правительство РФ, 2020. – 11 с.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

1) Melehov D., Godymchuk A. Adsorption of arginine on ZnO nanoparticles // Abstracts of the 7th International Conference on Agriculture, Animal Science and Rural Development, Bingol, Turkey, 18-19 September 2021. – Bingol, Turkey: Muş Alparslan University, 2021, P. 20.

2) Melehov D., Godymchuk A. Influence of pH on adsorption onto ZnO nanoparticles surface // Abstracts of the International conference of Scientific Research Ahi Evran, 30 November – 2 December, 2021. – Kırşehir, Turkey: Ahi Evran University, 2021, P.327.

3) Мелехов Д.Л., Годымчук А.Ю. Адсорбция аргинина на наночастицах: разработка методики // III Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности», 7-8 апреля 2022. – Санкт-Петербург, Россия: СПбГУПТД, 2022, – в печати.

4) Годымчук А.Ю., Мелехов Д.Л. Изучение адсорбционных свойств наночастиц. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Наноматериалы и окружающая среда: применение и оценка рисков» для студентов, обучающихся по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 15 с. (в печати).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методические указания к лабораторной работе



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИШНПТ

_____ Манабаев К.К.

А.Ю. Годымчук, Д.Л. Мелехов

Изучение адсорбционных свойств наночастиц

Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Наноматериалы и окружающая среда: применение и оценка рисков» для студентов, обучающихся по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов»

Издательство

Томского политехнического университета

2022

УДК 544.723(076.5)
ББК 30.6:35.20я73

Годымчук А.Ю.

Г132 Изучение адсорбционных свойств наночастиц. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Наноматериалы и окружающая среда: применение и оценка рисков» для студентов, обучающихся по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов» / сост. Годымчук А.Ю., Мелехов Д.Л. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 15 с.

УДК 544.723(076.5)
ББК 30.6:35.20я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы учебно-методической комиссией отделения материаловедения ИШНПТ
« _____ » _____ 2022 г.

Заведующий отделением материаловедения,
председатель учебно-методической комиссии
отделения материаловедения _____ В.А.
Клименов

Секретарь учебно-методической
комиссии отделения материаловедения _____ В.А. Боброва

Рецензент
Доцент отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ,
кандидат химических наук
Лямина Г.В.

© Годымчук А.Ю. 2022
© Томский политехнический университет, 2022
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|--|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 123 |
| 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 124 |
| 1.1. Нанопорошки металлов..... | 124 |
| 1.2. Аминокислоты..... | 124 |
| 1.3. Адсорбция..... | 125 |
| 1.4. Фотоколориметрия..... | 125 |
| 1.5. Идентификация аминокислот по окрашенным комплексам | 126 |
| 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 127 |
| Опыт 1. Приготовление основных и вспомогательных растворов ... | 128 |
| Опыт 2. Построение калибровочного графика | 128 |
| Опыт 3. Выдерживание наночастиц в растворе аргинина..... | 129 |
| Опыт 4. Расчет степени адсорбции | 130 |
| 3. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ОТЧЕТА..... | 130 |
| 4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ..... | 130 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 130 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А..... | Ошибка! Закладка не определена. |

Изучение адсорбционных свойств наночастиц

Цель работы: определить влияние свойств наночастиц на степень адсорбции аргинина на поверхности наночастиц в водном растворе.

Задачи работы:

- 1) построить калибровочный график для определения концентрации аргинина в водном растворе с помощью спектрофотометрии;
- 2) определить концентрацию аргинина в растворе после взаимодействия с наночастицами;
- 3) рассчитать степень адсорбции аргинина и сделать вывод о влиянии свойств наночастиц на степень адсорбции аргинина.

Приборы и принадлежности:

спектрофотометр (PD-303, Apel, Япония), дистиллятор (ДЭ-4, Медико, Россия), аналитические весы (ALC-110d4, Acculab, США, точность $\pm 0,0001$ г), ультразвуковая ванна (ODA-LQ40, ОДА Сервис, Россия, 120 Вт), центрифуга настольная (5702, Eppendorf, Германия), магнитная мешалка (Magnetic stirrer MS 3000, BioSan), дозаторы механические на 500 мкл, на 3 и 10 мл, лабораторная посуда (штатив для пробирок, 10 измерительных кювет диаметром 12 мм на 6 мл для спектрофотометра, пробирки центрифужные на 15 мл, баночки полимерные (50 мл), цилиндр мерный (50 мл).

Расходные материалы и объекты исследования:

Нанопорошки (не менее 100 мг) известного состава и дисперсности, α -нафтол ($C_{10}H_8O$, ч.д.а.), аргинин, 90%-этанол, дистиллированная вода, гидроксид натрия NaOH, гипохлорит натрия NaClO.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря применению в медицине, сельском хозяйстве, электронике, лакокрасочной промышленности, металлургии и других сферах наночастицы могут попасть в окружающую среду [1] и негативно повлиять на растения, животных и человека [2]. Это вызывает озабоченность, и поэтому изучение взаимодействия наночастиц с непосредственным биологическим окружением крайне важно.

Аминокислоты являются неотъемлемыми компонентами белков и сред для культивации клеток и тканей в биологии и промышленности, могут находиться в свободном состоянии в почве и воде и играют важнейшую роль в функционировании живых организмов и всей экосистемы в целом. Изучение взаимодействия наночастиц с аминокислотами является способом глубже понять их влияние друг на друга.

Представленная лабораторная работа позволяет студенту получить опыт экспериментального определения степени адсорбции аминокислоты на поверхности наночастиц и сделать вывод о влиянии внешних условий и свойств наночастиц на их адсорбционные свойства.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Нанопорошки металлов

Наноматериалы – это материалы, имеющие структурные элементы нанометрового диапазона как минимум в одном пространственном направлении, например, зерна, волокна, пленки, кристаллиты [3]. Согласно международной терминологии [4] нанопорошком считают порошки, включающие частицы, из которых не менее 50% имеют размеры от 1 до 100 нм.

Наночастицы относят к частицам, размеры которых в одном измерении составляют менее 100 нм. В настоящее время производят наночастицы разного химического состава, например, металлические (например, Cu, Zn, TiO₂, ZnO (рис.1)), углеродные (нанотрубки, фуллерены) и полимерные.

Известно, что свойства наночастиц в большей степени определяются их размером, как показано на примере изучения адсорбционных [5], фотокаталитических [6], механических [7], бактерицидных [8] и других свойств.

Малый размер наночастиц позволяет им проникать в клетки, мембраны, взаимодействовать с биополимерами организма, что может привести к накоплению наночастиц и опасности жизнедеятельности [8]. Это делает их как привлекательными для промышленных и медицинских технологий, так и потенциально опасными для окружающей среды и живых организмов [9].

1.2. Аминокислоты

Аминокислоты – это основные структурные единицы белковых молекул, в которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы. Аминокислота является производным карбоновой кислоты, у которой один или более атомов водорода замещены на одну или более аминогрупп (рис.2).

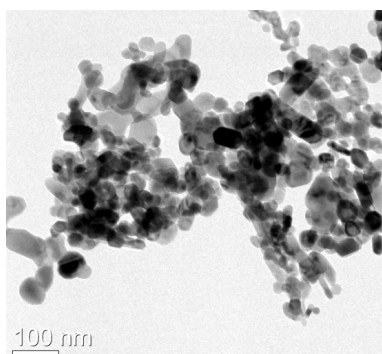


Рисунок 1. Микрофотография наночастиц ZnO

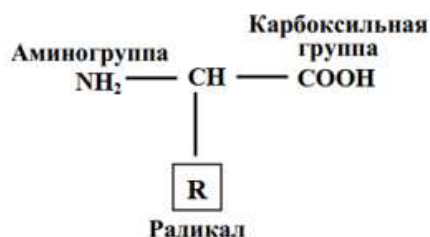


Рисунок 2. Структура аминокислоты

Аминокислоты являются компонентами белков [10] и сред для культивации клеток и тканей в биологии и промышленности [11], могут находиться в свободном состоянии в почве и воде, как результат разложения

микроорганизмов и животных [12]. В организме человека синтезируется только 10 из 20 известных аминокислот. Применение аминокислот в медицинской практике основано на их способности принимать участие в синтезе белков, пептидов, ферментов, гормонов, в азотистом обмене, создании конечных его продуктов (аммиака, мочевины) и других жизненно важных процессах.

Аргинин является двухосновной аминокислотой с брутто формулой $C_6H_{14}N_4O_2$ и молярной массой – 174,2. Аргинин принимает участие в процессах обезвреживания аммиака – в синтезе мочевины, а также в образовании белков [13].

1.3. Адсорбция

Адсорбция – это явление самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела двух фаз по сравнению с объемной фазой. Адсорбцию относят на единицу площади или массы адсорбента. Адсорбцию выражают в [моль/м²] или [моль/кг]. Твердое тело или жидкость, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, адсорбирующееся вещество – *адсорбатом* [14]. Явление адсорбции объясняется тем, что взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента больше, чем взаимодействие между молекулами адсорбата.

Степень адсорбции (*Ads*) можно посчитать, зная концентрацию адсорбата до и после проведения эксперимента формуле (1):

$$Ads = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\%; \quad (1)$$

где C_i – концентрация аминокислоты в исходном растворе, г/л; C_f – концентрация аминокислоты в растворе, отделенном от наночастиц, г/л.

Удельную адсорбцию *Ads*(уд.) можно выразить по формуле (2):

$$Ads(уд.) = \frac{(C_i - C_f)}{m \cdot S} \cdot V, \text{ г/м}^2 \quad (2)$$

где V – объем раствора, г/л; m – масса наночастиц в суспензии, г; S – удельная поверхность наночастиц, м²/г.

1.4. Фотоколориметрия

Фотоколориметрический метод анализа – это метод, основанный на снятии значений поглощения окрашенными комплексами немонохроматического излучения в видимой области спектра [15]. Для анализа этим методом бесцветных веществ необходимо их перевести с помощью реактивов в окрашенные соединения – комплексные соединения.

Традиционно изменение интенсивности окрашенных растворов определяют оптической плотностью (D) с помощью *спектрофотометра*.

Фотоколориметрический метод анализа основан на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера, который устанавливает связь между интенсивностью света, толщиной слоя и концентрацией вещества. При проведении исследования на спектрофотометре кюветы из одного материала и одинаковой толщины обеспечат то, что уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, будет зависеть только от концентрации вещества. Приготавливают растворы с исследуемым веществом с известными концентрациями (C), находят оптические плотности (D) и по ним строят калибровочную зависимость $D=f(C)$. Эти зависимости позволяют найти концентрации исследуемого раствора.

1.5. Идентификация аминокислот по окрашенным комплексам

Аминокислоты, имеющие амино- или карбоксильные группы, характеризуются протеканием реакций по одной из этих групп, или обоими одновременно [13]. Реакции с участием функциональных групп аминокислот приводят к окрашиванию образующихся комплексов и называются качественными. Они широко применяются для идентификации аминокислот (табл.1).

Таблица 1

Реакции для идентификации аминокислот [13]

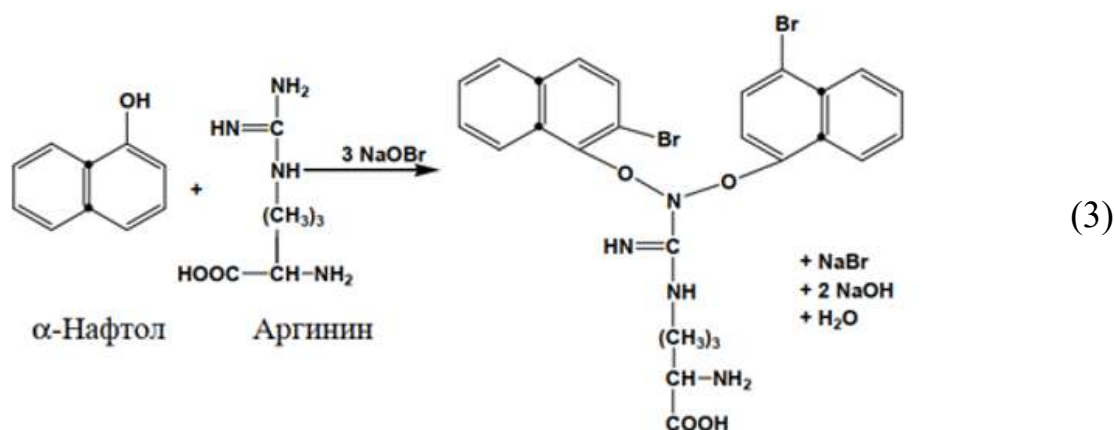
| Определяемая аминокислота | Название реакции | Реактивы | Окраска |
|---------------------------|-----------------------|--|----------------|
| Тирозин | Реакция Милона | HgNO ₃ в азотной кислоте в присутствии следов азотистой кислоты | Красная |
| Триптофан | Реакция Гопкинса-Кола | Гликозиловая кислота в конц. H ₂ SO ₄ | Синефиолетовая |
| Цистеин | Реакция Салливана | 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия и бисульфит натрия | Красная |
| Аргинин | Реакция Сакагучи | α-Нафтол и гипохлорит натрия | Красная |

Реакция Сакагучи – это качественная реакция на аргинин и другие вещества, имеющие производные гуанидина, окрашивающиеся в ярко-оранжевое или красное соединение в щелочной среде при взаимодействии с α-нафтолом и гипохлоритом или гипобромитом натрия (табл.2).

Методики проведения реакции Сакагучи

| Методика реакции Сакагучи | Источник |
|--|----------|
| К 3 мл щелочного раствора определяемого вещества добавляют 1 кап. 5% NaClO (или NaBrO) и 2 кап. спиртового раствора α -нафтола | [16] |
| К 1 мл 4% раствор белка добавляют 3 кап. 10% NaOH, спиртовой раствор α -нафтола, перемешивают и затем 3-5 кап. 2% NaBrO | [17] |
| к 1 мл 0,01% аргинина добавляют 1 мл 10% NaOH, 3 кап. 0,2% спиртового раствора α -нафтола, перемешивают и добавляют 3 кап. 0,2% NaBrO, перемешивают. Для стабилизации окрашивания вливают 1 мл 40% мочевины | [18] |

Реакция Сакагучи протекает по уравнению (3) [18]:



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВНИМАНИЕ, СТУДЕНТ! Все работы выполняются в химической лаборатории, поэтому **необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты:** химическим халатом, респиратором и перчатками. К выполнению лабораторной работы студент допускается только преподавателем.

ВНИМАНИЕ, ПРЕПОДАВАТЕЛЬ! Перед выполнением работы необходимо **провести для студентов инструктаж по правилам техники безопасности** при работе с наночастицами и химическими веществами, а также **обеспечить студентов средствами индивидуальной защиты.**

Опыт 1. Приготовление основных и вспомогательных растворов

1.1. Приготовить 10% раствор NaOH путем растворения 5 г NaOH в 50 мл дистиллированной воды в баночке.

1.2. Приготовить 5% раствор NaClO путем растворения 0,5 г NaClO в 10 мл дистиллированной воды в баночке.

1.3. Приготовить 0,1% раствор α -нафтола в этаноле путем растворения 50 мг α -нафтола в 50 мл этанола в баночке.

1.4. Приготовить рабочий раствор аминокислоты (аргинина) с концентрацией 0,25 г/л путем растворения 0,1 г аргинина в 500 мл дистиллированной воды.

1.5. Рабочий раствор аргинина разделить на две части по 250 мл для каждого из двух нанопорошков. Из этих 250 мл необходимо: отлить 50 мл для калибровочного графика (опыт 2), оставить 200 мл для наночастиц (опыт 3).

Опыт 2. Построение калибровочного графика

2.1. Методом разбавления приготовить растворы аргинина из 50 мл отлитого 0,25 г/л рабочего раствора (C_i) с концентрациями аргинина (C) 0,0156; 0,0312; 0,0625; 0,125; 0,250 г/л.

2.2. Для каждого раствора провести реакцию Сакагучи до появления красного окрашивания: взять 3 мл раствора аргинина, добавить 3 мл 10% NaOH, 0,1 мл α -нафтола и тщательно перемешать. Затем прилить 0,1 мл 5% раствора NaClO и перемешать.

2.3. Определить оптическую плотность (D) для каждого окрашенного раствора на спектрофотометре при длине волны 440 нм и записать в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты для построения калибровочного графика

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|---------------|
| Концентрация аргинина, C , г/л | 0,0156 | 0,0312 | 0,0625 | 0,1250 | $[C_i]=0,250$ |
| Оптическая плотность, D , уд. ед. | | | | | |

2.4. Построить калибровочный график $D = f(C)$ в редакторе Excel (рис.3). Вывести уравнение зависимости по линии тренда $y=a+b \cdot x$, используемое далее для нахождения C_f .

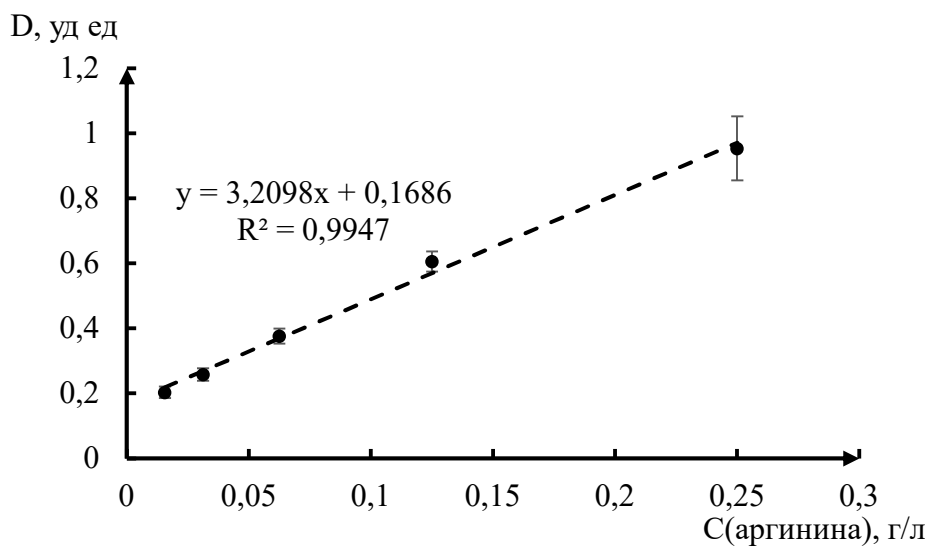


Рисунок 3. Пример калибровочного графика $D = f(C_{\text{арг}})$

Опыт 3. Выдерживание наночастиц в растворе аргинина

3.1. Получить от преподавателя образцы наночастиц известного состава и дисперсности и записать их данные в таблицу 4.

3.2. Взвесить 100 мг каждого образца наночастиц в отдельной емкости объемом 50 мл.

3.3. Добавить к наночастицам 50 мл рабочего раствора аргинина с C_i .

3.4. Поставить суспензии в ультразвуковую ванну для обработки. Обрабатывать в течение $\tau = 60$ мин.

3.5. Через 60 минут достаньте емкость с суспензией из ванны и дозатором отберите аликвоту 10 мл из верхнего слоя суспензии в центрифужные пробирки для центрифугирования.

(!) Чтобы достать баночку, УЗ ванну нужно выключить.

3.6. Пробирки с суспензиями равномерно распределить в ротор (А-8-17) центрифуги и осадить частицы при скорости 4400 об/мин в течение 15 мин.

3.7. Из верхнего слоя раствора в центрифужных пробирках взять 3 мл супернатанта и перенести в чистые стаканы. Для всех супернатантов провести реакцию Сакагучи (опыт 2, п.2.2.).

3.8. Окрашенные растворы перелить в измерительные кюветы спектрофотометра и определить оптическую плотность (опыт 2, п.2.3). Записать результаты в таблицу 4.

Таблица 4

Экспериментальные результаты

| Наночастицы (состав и размер) | D, уд. ед. | C_i , г/л | Ads, % | Ads _{суд} , Г/М ² |
|----------------------------------|------------|-------------|--------|---------------------------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
|--|--|--|--|--|

Опыт 4. Расчет степени адсорбции

4.1. Из полученных значений оптической плотности D по уравнению из калибровочного графика (опыт 1) рассчитать конечную аргинина в растворе после адсорбции C_f и записать значения в таблицу 4.

4.2. Рассчитать степень адсорбции ($Ads, \%$) и удельную адсорбцию $Ads_{уд}$ по формулам (1) и (2), зная исходную концентрацию $C_i = 0,250$ г/л и C_f . Записать результаты в таблицу 4.

4.3. Результаты оформить в виде гистограмм, используя редактор Excel.

4.4. Сделать выводы о влиянии размера и/или состава наночастиц на их адсорбционные свойства в растворе аргинина.

ВНИМАНИЕ СТУДЕНТ! Итогом выполнения работы считается оформленный и сданный отчет преподавателю. **Отчет оформляется в редакторе Excel.**

3. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ОТЧЕТА

Тема работы:

Цель работы:

Терминология (наиболее важные термины, отражающие суть работы):

Экспериментальная часть

Рисунок 1. Калибровочный график

Таблица 2. Экспериментальные данные

Выводы

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Дайте определение термину «наночастица»?
- 2) Что является предпосылками для изучения взаимодействия аминокислот с наночастицами?
- 3) В чем суть фотоколориметрического определения веществ?
- 4) Для чего строится калибровочный график?
- 5) Как рассчитать степень адсорбции в растворе?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) Dwivedi A.D., Dubey S.P., Sillanp M., Kwon Y.-N., Lee C., Varma R S. Fate of engineered nanoparticles: implications in the // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Vol. 87. – P.64-78.

2) Sruthi S., Ashtami J., Mohanan P.V. Biomedical application and hidden toxicity of zinc oxide nanoparticles // Materials Today Chemistry. – 2018. – Vol.10. – P.175-186.

- 3) Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.
- 4) What is a "nanomaterial"? European Commission breaks new ground with a common definition: European Commission, – 2011. – Режим доступа: http://europa.eu/rapid/pressrelease_IP-11-1202_en.htm?locale=en.
- 5) Бутырская Е.В., Измайлова Е.А., Нечаева Л.С. Адсорбция аминокислот на углеродных наночастицах различных производителей // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т.17. – №2. – С.302-306.
- 6) Мурзабекова Э.Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности // Молодой ученый. – 2016. – № 20 (124). – С.13-9.
- 7) An L., Zhang D., Zhang L., Feng G. Effect of nanoparticle size on the mechanical properties of nanoparticle assemblies // Nanoscale. – 2019. – Vol.11. – P.9563.
- 8) Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М. Свойства наночастиц оксидов железа и проблемы их применения в сельском хозяйстве // Агрoхимия. – 2017. – № 11. – С.74-96.
- 9) Крысанов Е.Ю., Павлов Д.С., Демидова Т.Б., Дгебуадзе Ю.Ю. Наночастицы в окружающей среде и их влияние на гидробионтов // Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2010. – № 4. – С. 478-485.
- 10) Панюшкин В. Т. Редкоземельные элементы – химические зонды // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – №9. – С.49-53.
- 11) TS 401870. Peptone Neutralizing Solution // Technical sheet. – 2016. – Rev.1. – P. 1-2. – Режим доступа: http://www.liofilchem.net/login/pd/ts/463160_TS.pdf
- 12) Vranova V., Rejsek K., Skene K.R., Formanek P. Non-protein amino acids: plant, soil and ecosystem interactions // Plant Soil. – 2011. – Vol.342. – P.31-48.
- 13) Краснопольский Ю.М., Звягинцева О.В. Фармацевтическая биотехнология: аспекты фармацевтической химии. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2018. – 248 с.
- 14) Беспалова Ж.И., Смирнова Н.В., Пятерко И.А. Поверхностные явления и адсорбция. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. – 82 с.
- 15) Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. – Москва: Медицина, 1985. – 480 с.
- 16) Блок Р., Боллинг Д. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов (пер. с англ.). – Москва: ИНЛ, 1949. – 471 с.
- 17) Сенчук В.В., Мохорева С.И., Орел Н.М. Биохимия. Лабораторный практикум. – Минск: БГУ, 2004. – 77 с.
- 18) Ганеева Л. А., Зайнуллин Л. И., Абрамова З.И., Тенишева Н. Х. Биохимия. Практикум. – Казань: ИСБ, 2015. – 176 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Результаты кинетических расчетов

Таблица П2.1 – Выбор эмпирической формулы, описывающей зависимость $Ads, \%$ (y) во времени (x) для НЧ ZnO-40 при разном pH.

| Уравнение | Коэффициент аппроксимации R^2 | | |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|
| | pH=4 | pH=7 | pH=10 |
| $y=a+bx$ | 0,9306 | 0,7711 | 0,7882 |
| $y=a+b/x$ | 0,4341 | 0,3545 | 0,4161 |
| $y=ax^2+b$ | 0,7764 | 0,7250 | 0,7043 |
| $y=a+b \cdot \ln x$ | 0,6611 | 0,5294 | 0,6172 |
| $y=ax^2+bx$ | 0,9518 | 0,8898 | 0,9237 |
| $y=a+b \cdot e^{xi}$ | 0,0905 | 0,4932 | 0,5350 |

Таблица П2.2 – Выбор эмпирической формулы, описывающей зависимость Ads_{yd} (y) во времени (x) для НЧ ZnO-30 и ZnO-35 при pH=4.

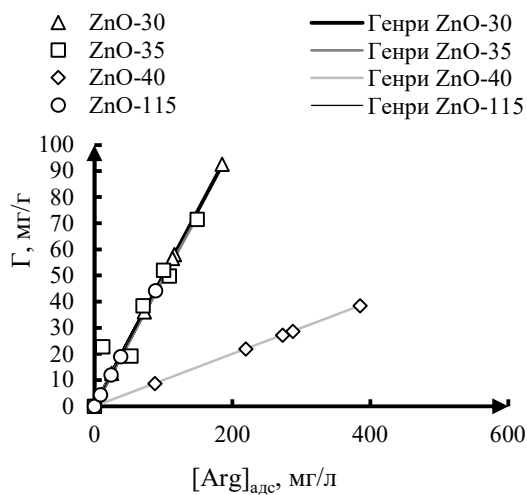
| Уравнение | Коэффициент аппроксимации R^2 | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| | ZnO-14 | | ZnO-25 | |
| | $Ads, \%$ | $Ads_{yd}, \text{г/м}^2$ | $Ads, \%$ | $Ads_{yd}, \text{г/м}^2$ |
| $y=a+bx$ | 0,6554 | 0,6620 | 0,9444 | 0,8473 |
| $y=a+b/x$ | 0,2843 | 0,3424 | 0,8175 | 0,8557 |
| $y=ax^2+b$ | 0,6614 | 0,5319 | 0,8038 | 0,5514 |
| $y=a+b \cdot \ln x$ | 0,3538 | 0,6745 | 0,6699 | 0,8934 |
| $y=ax^2+bx$ | 0,7682 | 0,8488 | 1,0305 | 0,7319 |
| $y=a+b \cdot e^{xi}$ | 0,5373 | 0,3178 | 0,3554 | 0,2732 |

Таблица П2.3 – Описываемые уравнения изотерм

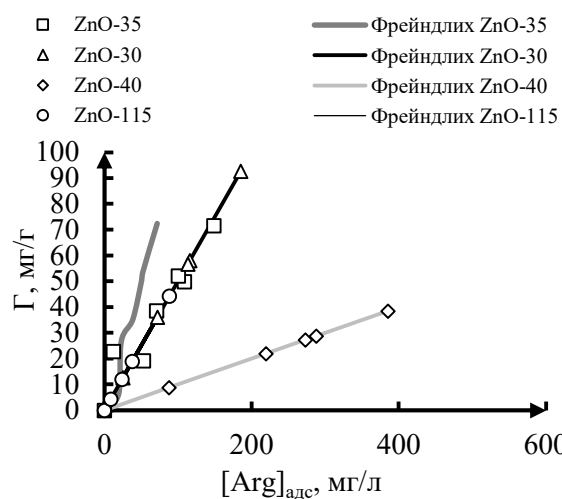
| | Описываемое уравнение | Линеаризованное уравнение |
|---------------------|--|---|
| Изотерма Генри | $\Gamma = k' \cdot [Arg]$ | – |
| Изотерма Фрейндлиха | $\Gamma = k \cdot [Arg]^{1/n}$ | $\ln(\Gamma) = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln[Arg]$ |
| Изотерма Ленгмюра | $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{b \cdot [Arg]}{1 + b \cdot [Arg]}$ | $\frac{[Arg]}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma \cdot b} + \frac{[Arg]}{\Gamma}$ |
| Изотерма БЭТ | $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} c \cdot \frac{[Arg]}{C_0}}{\left(1 - \frac{[Arg]}{C_0}\right) \left[1 + (c-1) \cdot \frac{[Arg]}{C_0}\right]}$ | $\frac{[Arg]/C_0}{\Gamma(1-[Arg]/C_0)} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} c} + \frac{c-1}{\Gamma_{\infty} c} \cdot \frac{[Arg]}{C_0}$ |

Таблица П2.4 – Получаемые уравнения, pH=4

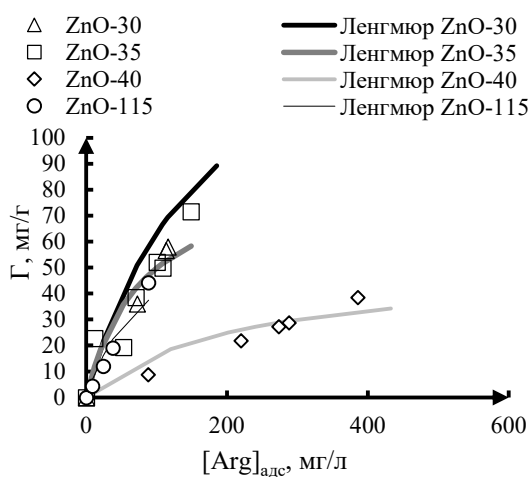
| Модель | НЧ | [ZnO], г/л | Получаемое уравнение изотермы | R ² |
|---------------------|---------|------------|---|----------------|
| Изотерма Генри | ZnO-30 | 2 | $\Gamma = 0,5 \cdot [Arg]$ | 1,0000 |
| | ZnO-35 | | $\Gamma = 0,4869 \cdot [Arg]$ | 0,8530 |
| | ZnO-40 | 10 | $\Gamma = 0,1 \cdot [Arg]$ | 1,0000 |
| | ZnO-115 | 2 | $\Gamma = 0,5 \cdot [Arg]$ | 1,0000 |
| Изотерма Фрейндлиха | ZnO-30 | 2 | $\Gamma = 0,500024 \cdot [Arg]^{1/n}$ | 0,9999 |
| | ZnO-35 | | $\Gamma = 0,582 \cdot [Arg]^{1/1,037}$ | 0,8293 |
| | ZnO-40 | 10 | $\Gamma = 0,099999 \cdot [Arg]^{1/n}$ | 1,0000 |
| | ZnO-115 | 2 | $\Gamma = 0,500024 \cdot [Arg]^{1/n}$ | 0,9999 |
| Изотерма Ленгмюра | ZnO-30 | 2 | $\Gamma = 172,41 \frac{0,005811 \cdot [Arg]}{1 + 0,005811 \cdot [Arg]}$ | 0,7245 |
| | ZnO-35 | | $\Gamma = 90,09 \frac{0,012351 \cdot [Arg]}{1 + 0,012351 \cdot [Arg]}$ | 0,7105 |
| | ZnO-40 | 10 | $\Gamma = 47,847 \frac{0,005273 \cdot [Arg]}{1 + 0,005273 \cdot [Arg]}$ | 0,7315 |
| | ZnO-115 | 2 | $\Gamma = 76,34 \frac{0,011098 \cdot [Arg]}{1 + 0,011098 \cdot [Arg]}$ | 0,7076 |
| Изотерма БЭТ | ZnO-30 | 2 | $\Gamma = \frac{103,0644 \cdot 1,000275 \cdot \frac{[Arg]}{C_0}}{\left(1 - \frac{[Arg]}{C_0}\right) \left[1 + (1,000275 - 1) \cdot \frac{[Arg]}{C_0}\right]}$ | 0,1173 |
| | ZnO-35 | | $\Gamma = \frac{9,618958 \cdot 0,986351 \cdot \frac{[Arg]}{C_0}}{\left(1 - \frac{[Arg]}{C_0}\right) \left[1 + (0,986351 - 1) \cdot \frac{[Arg]}{C_0}\right]}$ | 0,2475 |
| | ZnO-40 | 10 | $\Gamma = \frac{97,00455 \cdot 1,000854 \cdot \frac{[Arg]}{C_0}}{\left(1 - \frac{[Arg]}{C_0}\right) \left[1 + (1,000854 - 1) \cdot \frac{[Arg]}{C_0}\right]}$ | 0,0219 |
| | ZnO-115 | 2 | $\Gamma = \frac{49,46119 \cdot 1,000885 \cdot \frac{[Arg]}{C_0}}{\left(1 - \frac{[Arg]}{C_0}\right) \left[1 + (1,000885 - 1) \cdot \frac{[Arg]}{C_0}\right]}$ | 0,2568 |



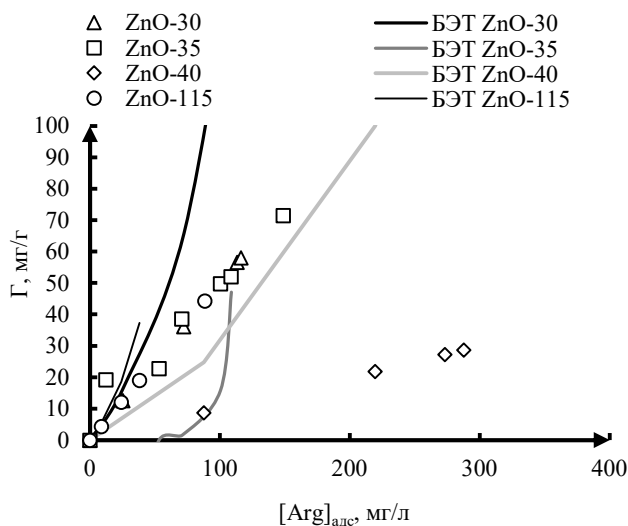
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок П2.1 – Изотермы адсорбции по теории Генри (а), Фрейндлиха (б), Ленгмюра (в) и БЭТ (г) для НЧ ZnO-30, ZnO-35, ZnO-40 (10 г/л), ZnO-115 ($[Arg]=1$ г/л; $[НЧ]=2$ г/л, $t_c=15$ мин, $\lambda=440$ нм, $pH=4$). Маркеры – это экспериментальные полученные значения адсорбции, линия – это аппроксимирующая изотерма.

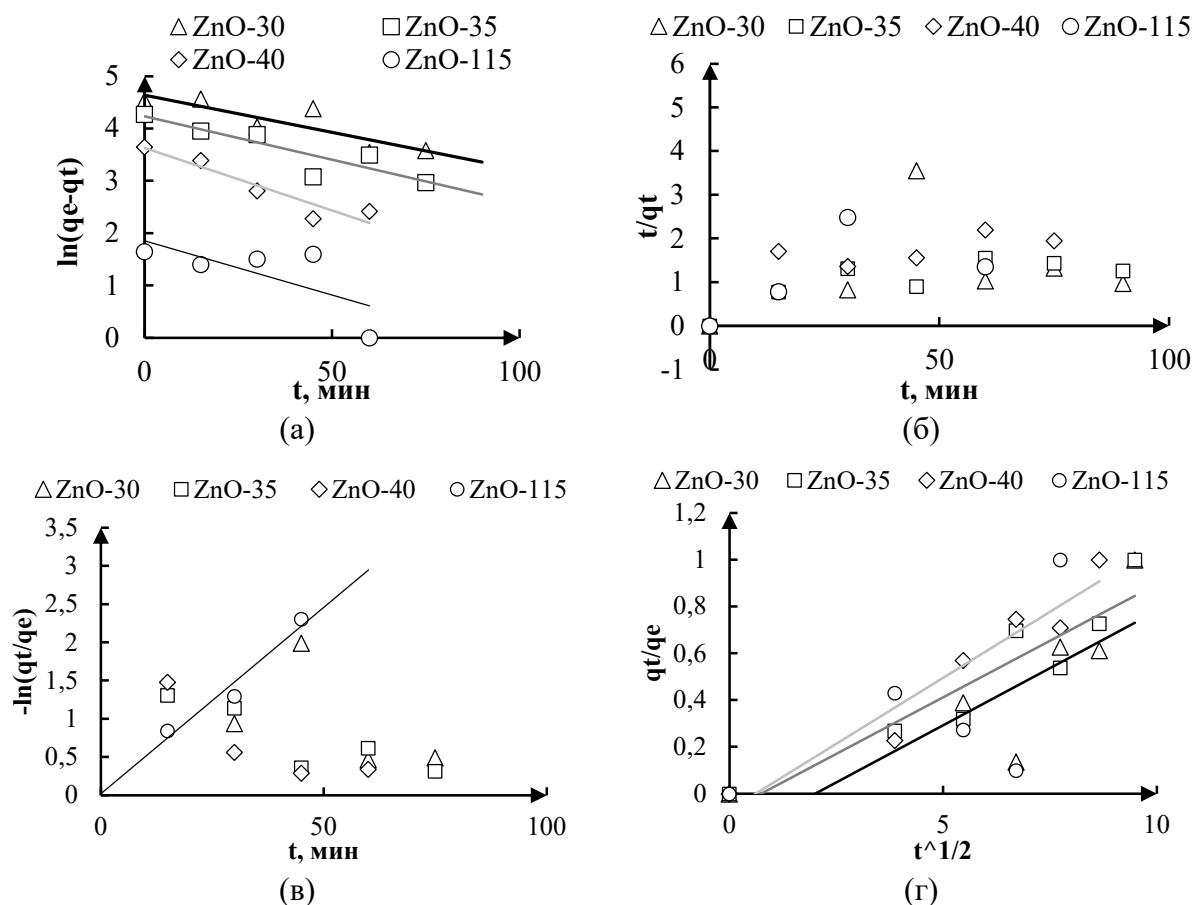


Рисунок П2.2 – Модель псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б), внешней (в) и внутренней диффузии (г) для ZnO-30, ZnO-35, ZnO-40, ZnO-115 ([Arg]=1 г/л; [ZnO-14, ZnO-25 и ZnO-115] = 2 г/л, [ZnO-40] = 10 г/л, $t_{ц}$ =15 мин, λ = 440 нм)

Таблица П2.5 – Уравнения моделей

| Модель | НЧ | Вид зависимости и описываемое уравнение | R ² |
|------------------------|---------|--|----------------|
| псевдо-первого порядка | ZnO-30 | $\ln(\Gamma_e - \Gamma_t) = \ln(\Gamma_e) - k_1 t$ | 0,7466 |
| | ZnO-35 | | 0,8065 |
| | ZnO-40 | | 0,8943 |
| | ZnO-115 | | 0,4959 |
| псевдо-второго порядка | ZnO-30 | $\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \cdot \Gamma_e^2} + \frac{t}{\Gamma_e}$ | 0,2175 |
| | ZnO-35 | | 0,5929 |
| | ZnO-40 | | 0,6198 |
| | ZnO-115 | | 0,2138 |
| внешней диффузии | ZnO-30 | $\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = \frac{C_i}{C_i - C_e} \cdot \left[1 - \exp\left\{ -k_f \frac{S}{V} t \right\} \right]$ | 0,271 |
| | ZnO-35 | | 0,7652 |
| | ZnO-40 | | 0,7381 |
| | ZnO-115 | | 0,9543 |
| внутренней диффузии | ZnO-30 | $\Gamma_t = k_4 t^{1/2} + C$ | 0,6895 |
| | ZnO-35 | | 0,8757 |
| | ZnO-40 | | 0,9317 |
| | ZnO-115 | | 0,3943 |

ПРИЛОЖЕНИЕ. EXPERIMENTAL PART

Раздел 2
Экспериментальная часть

Студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|---------------|---------|------|
| 4БМ02 | Мелехов Д. Л. | | |

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ОИЯ ШБИП

| Должность | ФИО | Ученая степень | Подпись | Дата |
|--|-----------------|----------------|---------|------|
| старший преподаватель отделения иностранных языков | Демьяненко Н.В. | - | | |

Research objects

The objects of study were ZnO NPs with different size characteristics (Table 2.1).

Table 2.1 – NPs characteristics according to manufacturers' data.

| NPs designation | ZnO-30 | ZnO-35 | ZnO-40 | ZnO-115 |
|-------------------------------------|--|--------|----------------------|---------------------|
| Composition: ZnO (wurtzite) | > 99% | > 99% | 99% | 99.85% |
| Declared particle size, nm | 25 | 14 | 20 | 30..180 |
| Specific surface, m ² /g | 19±5 | 30±5 | 40 | 16 |
| Synthesis method | high-temperature synthesis from precursors | | precipitation method | plasma-chemical |
| Cost, rub. / 100 g (April 2022) | 18 522 | 21 685 | 6 425 | 10 000 |
| Manufacturer | Plasmachem, Germany | | NanoAmor Inc., CIHA | Plasmotherm, Russia |

All particles in the composition have a wurtzite phase (dense hexagonal packing, unit cell: $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm).

L-arginine (Arg), a non-essential basic hydrophilic amino acid with the molecular formula $C_6H_{14}N_4O_2$ [95], was used as an amino acid in the work. Arginine is a positively charged polar amino acid [96].

In an aqueous medium at $pH=4\dots9$, arginine exists as an equilibrium mixture of a bipolar ion (zwitterion $((H_3N^+-CH(R)-COO^-)$, which is protonated at $pH < pH_i$ (pH_i is the pH of zero charge (for arginine $pH_i=10.76$), in which the solubility of the acid is minimal)) and forms a cationic form $(H_3N^+-CH(R)-COOH)$, and hydroxylates at $pH > pH_i$ and exists as an anion $(H_2N-CH(R)-COO^-)$ In an acidic environment, arginine is basic due to NH_2^+ , and in an alkaline environment it is acidic due to COO^- .

At the ends of the zwitterion, opposite electric charges, but in general the molecule is electrically neutral [97]. The pH value at which the concentration of the zwitterion is maximum is called the isoelectric point (pH_i). At the isoelectric point,

amino acids have the lowest solubility. Amino acids have a dipole moment of 14.4 Debye units [98] and they are insoluble in non-polar liquids [99].

The molar mass of arginine is 174 g/mol, dissociation constants $pK_1(\text{COO}^-) = 2.17$, $pK_2(\text{NH}_2^+) = 9.04$, $pK_3(\text{R}) = 12.48$ [100].

Arginine enhances the action of insulin, growth hormone, treats coronary heart disease, cirrhosis of the liver [101].

Determination of the morphology of nanoparticles

The morphology of nanoparticles was studied using transmission electron microscopy (TEM) and low-temperature nitrogen adsorption (BET method).

The TEM method consists in passing an electron beam through an ultrathin sample and interacting with it. The measurements were carried out on a JEM-2100F microscope (Jeol, Japan). Sample preparation consisted of depositing a thin layer of particles on conductive adhesive tape, sputtering a carbon film, and recording at an accelerating voltage of up to 20 kV. Bright-field images (at least 200 particles) were processed using the ImageJ program and the particle size distribution was built and the arithmetic mean particle size (d_{av}) was calculated.

The specific surface area (S) of NPs was determined on a SorbiPrep device (META, Russia) using the BET method (Brunauer-Emmett-Teller), which consisted in automatically constructing an experimental adsorption isotherm (dependence of adsorption on pressure) and finding the number of molecules in a monolayer. Gaseous nitrogen was used as an adsorbate gas, at an atmospheric pressure of 742...752 mm Hg. The measurement error was 0.02 m²/g. The measurement was carried out twice. Calculation of the average surface particle size was carried out according to the formula (2.1):

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{sp}}, m \quad (2.1)$$

where d is the average surface diameter, m ; ρ is the density of the material, kg/m^3 ; S_{sp} is the specific surface area of powders, m^2/kg .

Study of acid-base properties of nanoparticles

The integral acidity of the surface of ZnO nanoparticles in suspensions based on distilled water (pH=6.2) was estimated by pH-metry. Samples of 0.1 g of nanopowders were poured into 50 ml of distilled water, then pH was measured in suspension with continuous stirring on a MS 3000 magnetic stirrer (BioSan, Latvia) using a ST3100-F pH meter (Ohaus, USA, ± 0.01 pH, s electrode ST310, Ag/AgCl). The desired pH value was corrected by acid-base titration with 0.1 M NaOH and HNO₃ solutions. The reliability of the pH estimate for a suspension of solid particles was 90%, the error was 0.05 units. pH.

In the first 5-10 s, the change in the pH of the suspension from the contact of nanoparticles with water ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{10} - \text{pH}_0$) informs about the air-dry state of the surface. With it, the interaction "nanoparticles – water (solvent)" is expressed in the dissociation of surface groups due to the mutual strengths of their fields. The change in the pH of the suspension after >40 min informs about the acid-base properties of the NP surface in the aquatic environment [102]. Availability:

- basic Lewis centers (electron pair donors);
- Bronsted acid sites (proton on the surface);
- basic Bronsted centers (adsorbed hydroxyl groups);
- Lewis acid sites (electron pair acceptors).

Study of adsorption properties of nanoparticles

Keeping nanoparticles in arginine solution

All substances and NPs were weighed on an ALC-110d4 electronic analytical balance (Acculab, United States, ± 0.001). Distilled water for solutions was obtained on a DE-4 distiller (Mediko, Russia, pH=6.2).

An arginine solution (70 ml, 1 g/l) was prepared in a plastic container by dissolving a weighed portion of L-arginine in distilled water. The pH value was measured using a ST3100-F pH meter (Ohaus, USA) and corrected by acid-base

titration with 0.1 M NaOH and HNO₃ solutions with continuous stirring with a magnet in a MS 3000 magnetic stirrer (BioSan, Latvia).

An arginine solution was added to the ZnO NPs suspended in a plastic container. The suspensions were stirred in an ODA-LQ40 ultrasonic bath (ODA Service, Russia, power 120 W), so the suspension was heated, but not more than up to 54°C.

After keeping the ZnO NPs, the suspension was separated by centrifugation in centrifuge tubes (15 ml) in a 5702 centrifuge (Eppendorf, Germany) at a speed of 4400 rpm. From the upper layer of the centrifugate, 3 ml of the centrifugate was taken with a pipette for spectrophotometric analysis of the concentration of arginine not adsorbed on the surface of ZnO NPs (section 2.5).

To determine the optimal working concentration of arginine, L-arginine solutions were prepared with concentrations of 0.001...2.5 g/l.

To determine the centrifugation conditions, the suspensions were centrifuged for 15..60 minutes, also using a cellulose membrane (3 kDa, Ultracel-3, UFC800396, Amicon). The concentration of NPs was 1.25 g/l, arginine – 0.05 g/l.

To determine the effect of pH on adsorption, suspensions of NPs were prepared with a concentration of NPs of 2 g/l and arginine of 0.25 g/l. Suspensions were prepared on the basis of arginine solutions with pH 4...10. The solutions were kept at for 30 minutes in an ultrasonic bath. Centrifugation was carried out for 15 minutes. The D value was measured at 440 nm.

The influence of the exposure time was carried out in suspensions with a concentration of NPs of 10 g/L, arginine – 1 g/L.

To construct adsorption isotherms and kinetic analysis, suspension solutions ([Arg]= 1 g/l, [NP]= 2 g/l) were kept for 15...90 minutes.

Determination of adsorption parameters

The degree of adsorption (Ads,%), adsorption capacity (G, mg/l) and specific adsorption of nanoparticles (Adssp, g/m²) were calculated, respectively, by formulas (2.2), (2.3) and (2.4) [71]:

$$Ads = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2.2)$$

$$\Gamma = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V, \quad (2.3)$$

$$Ads_{y\delta} = \left(\frac{C_0 - C_e}{m \cdot S} \right) \cdot V \cdot 1000, \Gamma/M^2 \quad (2.4)$$

The adsorption isotherms of Langmuir, Henry, Freundlich, BET were built according to the linearized equations described in [66], [103].

The mechanism of arginine adsorption was analyzed using Lagergren's pseudo-first order (2.5), Ho and McKay's pseudo-second order (2.6), Boyd's external diffusion (2.7) and internal diffusion (Morris-Weber, 1963) (2.8) models [71]:

$$\ln(\Gamma_e - \Gamma_t) = \ln(\Gamma_e) - k_1 t, \quad (2.5)$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \cdot \Gamma_e^2} + \frac{t}{\Gamma_e}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = \frac{C_i}{C_i - C_e} \cdot \left[1 - \exp \left\{ -k_f \frac{S}{V} t \right\} \right] \quad (2.7)$$

$$\Gamma_t = k_4 t^{1/2} + C. \quad (2.8)$$

where k_1 – coefficient of pseudo-first order, min^{-1} ;

k_2 – coefficient of pseudo-second order, $\text{g/mg} \cdot \text{min}$;

k_f is the coefficient of external diffusion, m^2/min ;

k_2 – coefficient of internal diffusion, $\text{g/mg} \cdot \text{min}^{0.5}$;

S/V is the volumetric area of the nanoparticle, m^{-1} .

Determination of the concentration of arginine in solution

The concentration of arginine in the solution was determined using spectrophotometric analysis, which makes it possible to evaluate the optical properties (optical density) of solutions.

According to the method, arginine in solution was converted into an orange complex (naphthylarginine) by the Sakaguchi reaction [92] (clause 1.3.3). We used

α -naphthol (Univershimik, Russia, GOST(TU) 6-09-5417-89), NaOH (analytical grade, Chema Pol Praha, Czechoslovakia), and NaClO.

From a solution with an arginine concentration of 1 g/l, solutions with a concentration of 0.025–0.25 g/l were prepared by dilution. To 3 ml of the analyzed solution was added 3 ml of 10% NaOH solution, mixed and added 500 μ l of 50% alcohol solution of α -naphthol, stirred and added 500 μ m of 5% NaClO, mixed again, and an orange-colored complex was obtained.

The optical density (D, specific units) of the colored solution was measured on a spectrophotometer PD-303 (accuracy $\pm 2\%$, ± 2 nm, Apel, Japan) at 400–440 nm. Based on the obtained values of D for each solution with a known concentration, a calibration graph was built ($D=f(C)$) (Fig. 2.1).

For a centrifugate with an unknown concentration of arginine, the Sakaguchi reaction was similarly repeated, and the concentration was calculated from the obtained density value.

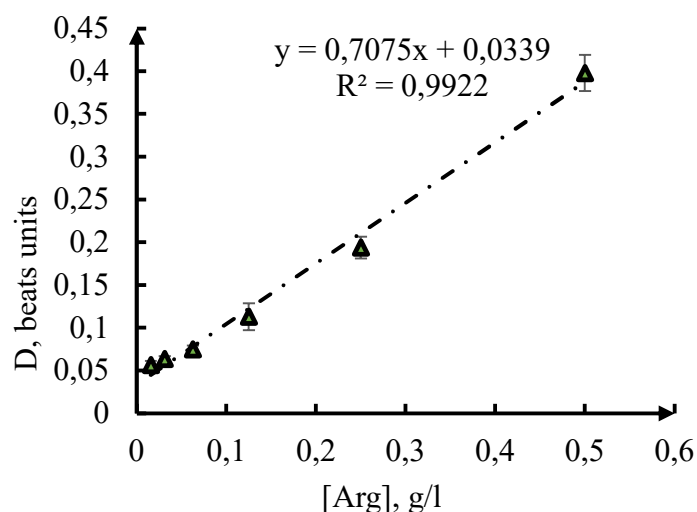


Figure 2.1. Calibration graph for the determination of arginine.

For a centrifugate with an unknown concentration of arginine, the Sakaguchi reaction was repeated, D was measured, and the concentration was calculated from the equation describing the calibration dependence. For each series of experiments, a calibration graph was built from freshly prepared solutions.