

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schrand A.M., Rahman M.F., Hussain S.M., Schlager J.J., Smith D.A., Syed A.F. Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment // International Journal of Nanomedicine. - 2010. – Vol.2. – P. 544–568.
2. Hossain Z., Mustafa G., Komatsu S., Plant responses to nanoparticle stress // International Journal of Molecular Sciences. – 2015. - Vol.16. – P. 26644–26653.
3. Azam C., Naser K., Xingmao M., Farshad Q. Effects of engineered aluminum and nickel oxide nanoparticles on the growth and antioxidant defense systems of *Nigella arvensis* L. // Scientific Reports. – 2020. – Vol.10. – P.22-42.

Ван Нана (Китай)

Томский политехнический университет, г.Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,  
канд. техн. наук, доцент

## ВЛИЯНИЕ pH НА КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ TiO<sub>2</sub> В ВОДЕ

### Введение

Наночастицы TiO<sub>2</sub> перспективны в качестве косметических добавок [1], экологических катализаторов [2], солнечных элементов [3], запоминающих устройств [4], пищевых добавок [5] и компонентов фильтров для очистки воды [6]. В процессе получения и потребления наночастицы через различные пути могут попадать в водные среды [7] и взаимодействовать с живыми организмами [8] и представлять угрозу для здоровья человека и экосистем.

В литературе показано, что биологические свойства наночастиц зависят от их агрегационного состояния, определяемого составом окружающей воды, pH, а также свойствами и составом самих наночастиц [9-11]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками. Однако, в силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию кислотности водной среды на коллоидные свойства наночастиц. Поэтому целью работы являлось определение влияния pH на коллоидные свойства наночастиц TiO<sub>2</sub> в воде.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись наночастицы  $\text{TiO}_2$  производства Nanostructured and Amorphous Materials Inc., США. Согласно данным производителя частицы имели сферическую морфологию, удельную площадь поверхности  $\geq 40 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер –  $\sim 20 \text{ нм}$  и фазовый состав – анатаз (80-90%), рутил (10-20%).

Суспензии и растворы готовили на основе дистиллированной воды с  $\text{pH}=6.5\pm 0.3$  (дистиллятор GFL-2004, Gesellschaft Labortechnik mbH, Германия). Навески веществ и наночастиц брали with the analytical scales GR-202 (A&D Co Ltd., Япония,  $\pm 0.0001 \text{ г}$ ). Значение  $\text{pH}$  контролировали с помощью  $\text{pH}$ -метра  $\text{pH-150MI}$  (Измерительная техника, Россия). Для создания нужной  $\text{pH}$  в растворе использовали 0,1 М растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$ . Для перемешивания и титрования растворов и суспензий применяли магнитную мешалку MR Hei-Tec (Heidolph Instruments GmbH & Co, Германия) при частоте 300 об/мин. Все растворы готовили и хранили при  $25\pm 2^\circ\text{C}$  не более 24 ч. При необходимости заново доводили значение  $\text{pH}$ .

Для приготовления суспензии к сухой навеске частиц (100 мг) добавляли 50 мл воды с заданным значением  $\text{pH}$  (3...11) и перемешивали в УЗ-гомогенизаторе UIP1000hd (Transducer, Германия, 1000 Вт, 20 кГц) в течение 15 мин. Аликвоту для анализа отбирали с верхней трети объема суспензии. Эксперимент с приготовлением растворов и суспензий повторяли два раза в разные дни.

Коллоидные свойства наночастиц (распределение частиц по размерам и  $\xi$ -потенциал) исследовали с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США, He-Ne-лазер, 4 мВт, 633 нм). Измерения проводили в углу обнаружения  $173^\circ$ , позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную полистирольную кювету. Измерения проводили не менее трех раз при  $25^\circ\text{C}$ .

### **Результаты и обсуждение**

Показано, что в воде наночастицы  $\text{TiO}_2$  подвергаются интенсивной агрегации с образованием агрегатов с размерами 28...2350 нм (рис. 1). Однако, при изменении  $\text{pH}$  распределение частиц в воде меняет свой характер. При  $\text{pH}=3$  и  $\text{pH}=7$  распределение бимодально (рис. 1а и 1б), а при  $\text{pH}=11$  – мономодально (рис. 1в). Более детальный анализ показывает, что диапазон распределения тоже меняется. Видно, что в нейтральной среде распределение составляет 1106...2669 нм, а при избытке  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  – распределение сужается до 28...712 и 51...712 нм, соответственно. Очевидно, что при  $\text{pH}=7$  – содержание крупной фракции максимально, средний размер частиц 1756 нм. А в кислой и щелочной среде происходит дезагрегация, средний размер частиц 132 нм и 154 нм, соответственно, при  $\text{pH}$  3 и 11.

Такие результаты согласуются с приведенными в литературе: средний диаметр частиц меняется в зависимости от pH, размер наночастиц стабилен ( $52 \pm 9$  нм) в диапазоне pH=2-5 и быстро увеличивается до максимума выше pH 5; в то время как при дальнейшем увеличении pH средний диаметр частиц быстро уменьшался, снова достигая стабильного значения при  $57 \pm 7$  нм [12].

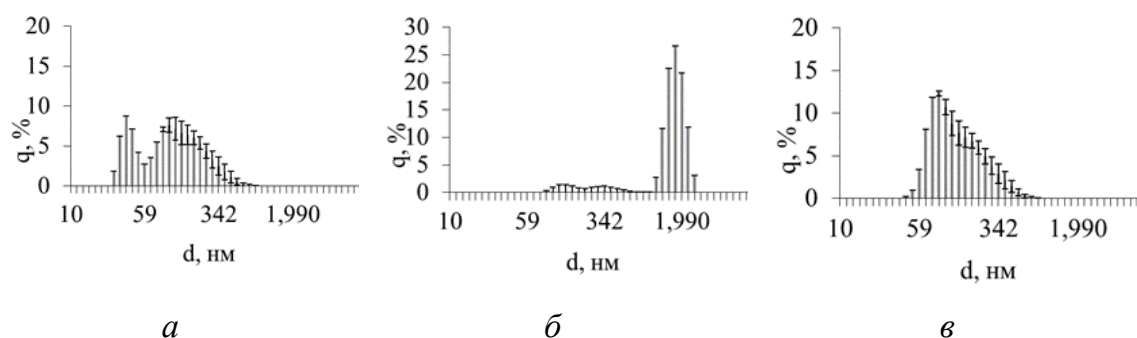


Рис. 1. Распределение частиц  $TiO_2$  по размерам в воде при pH=3 (а), 7 (б) и 11 (в)

Высокое содержание крупной фракции в нейтральной среде соответствует значению pH, при котором частицы имеют нулевой заряд:  $\xi$ -потенциал ( $pH_{IEP}$ ), потому что для нейтрально-заряженных частиц отталкивание их друг от друга минимально. Так, для исследуемых наночастиц  $TiO_2$  величина  $pH_{IEP}$  составляет 6.2 (рис.2), что соответствует литературным данным: 5.8...7.5 для наночастиц  $TiO_2$  с размером 22 нм [13] и 6.2 для наночастиц  $TiO_2$  со средним размером 15 нм [12].

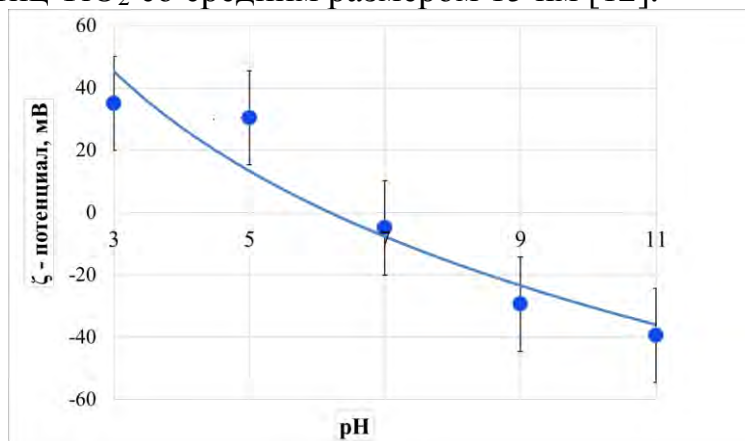


Рисунок 2. Изменение  $\xi$ -потенциала для частиц  $TiO_2$  в воде: линия соответствует ближайшей логарифмической зависимости, по которой определяли величину  $pH_{IEP}$

В целом видно, что с увеличением рН заряд частиц становится более отрицательным. Например, при рН 5...7...9  $\xi$ -потенциал составил  $30.4 \pm 0.53$  ...  $-5.0 \pm 0.05$  ...  $-29.4 \pm 0.10$  мВ, соответственно (рис. 2).

### **Заключение**

На примере наночастиц  $\text{TiO}_2$  со средним размером  $\sim 20$  нм продемонстрировано влияние рН на размер и заряд частиц в водных суспензиях. Показано, что в нейтральной среде для суспензий характерна интенсивная агрегация, а при отклонении от рН=7 размер частиц уменьшается. Так, в ряду рН 3...7...11 средний размер частиц составляет 132...1756...154 нм, а заряд  $35$ ... $-5$ ... $-39.4$  мВ, соответственно.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Faure B., Salazar-Alvarez G., Ahniyaz A., Villaluengi I., Berriozabal G., De Miguel Y.R., Bergstrom L. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2013. – Vol.14. – P.1-23.
2. Chowdhury I.H., Ghosh S., Naskar M.K. Aqueous-based synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  and Ag- $\text{TiO}_2$  nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42. – P.2488-2496.
3. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Runo F., Carles R., Privitera V., Grimaldia M.G. Ag/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite for visible light-driven photocatalysis // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – Vol.123. – P.394-402.
4. Nemiwal M., Kumar D.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  encapsulated metal nanoparticles: Synthetic strategies, properties, and photocatalytic applications // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – Vol.128. – P. 1387-7003.
5. Vaiyapuri S.P., Jegan A., Ahmed M.A.H., Fahad A.J., Mohamed H. M., Ali A. Identification of titanium dioxide nanoparticles in food products: Induce intracellular oxidative stress mediated by TNF and CYP1A genes in human lung fibroblast cells // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2015. – Vol.39. – P.176-186.
6. Kiser M., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Perez-Rivera J., Hristovski K. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol.43. – P.6757-6763.

7. Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – Vol.15. – P.1-17.
8. Therezien M., Thill A., Wiesner M.R. Importance of heterogeneous aggregation for NP fate in natural and engineered systems // *Science of The Total Environment*. – 2014. – Vol.485-486. – P.309-318.
9. Baker T.J., Tyler C.R., Galloway T.S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms // *Environmental Pollution*. – 2014. – Vol.186. – P.257-271.
10. Therezien M., Thill A., Wiesner M.R. Importance of heterogeneous aggregation for nanoparticles fate in natural and engineered systems // *Science of The Total Environment*. – 2014. – Vol. 485–486. – P.309-318.
11. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.
12. Loosli F., Le C.P., Stoll S. TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability // *Water research*. – 2013. – Vol.47. – P.6052-6063.
13. Jayalath S., Wu H., Larsen S.C., Grassian V.H. Surface adsorption of Suwannee river humic acid on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A study of pH and particle size // *Langmuir*. – 2008. – Vol.34 (9). – P.3136-3145.

Го Сюаньбо (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,  
канд. техн. наук, доцент

## **ВЛИЯНИЕ PH НА АДСОРБЦИЮ ГЛИЦИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ZNO**

### **Введение**

Наночастицы ZnO имеют перспективы для изготовления полупроводников [1], биомедицинских устройств [2], бактериальных компонентов [3] и носителей лекарств [4]. Спрос на наночастицы привел к расширению объемов производства [5], и в результате, к созданию источников выделения наночастиц ZnO в окружающую среду. При этом есть данные