



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
Влияние pH и типа аминокислоты на коллоидные свойства наночастиц диоксида титана в воде

УДК 547.466:544.77:661.882'022-12

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ12	Ван Нана		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	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
доцент отделения социально-гуманитарных наук	Кашук И.В.	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

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

По разделу «Приложение. Раздел на английском языке»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель отделения иностранных языков	Демьяненко Н. В.	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	д.т.н. профессор		

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения
P1	Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
P2	Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау
P3	Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения.
P6	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P7	Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы
P8	Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии.
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности



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 Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

_____ Хасанов О.Л.

«02» марта 2023 г.

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ12	Ван Нана

Тема работы:

Влияние pH и типа аминокислоты на коллоидные свойства наночастиц диоксида титана в воде	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 61-7/с от 02.03.2023 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	23.05.2023 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<p>1) Источники литературы: базы данных www.sciencedirect.com, https://pubs.acs.org/ и https://link.springer.com/.</p> <p>2) Оборудование и лабораторный инвентарь НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» отделения материаловедения Томского политехнического университета (г.Томск) и кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (г.Москва).</p> <p>3) Объекты исследования: наночастицы диоксида титана со средним размером 20 нм и 100 нм; глутаминовая кислота, глицин, аргинин.</p> <p>4) Требования к результатам: микрофотографии наночастиц, зависимости, описывающие влияние pH и аминокислот на коллоидные свойства наночастиц TiO₂ в водных растворах.</p>
---------------------------------	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1) провести литературный обзор по определению, классификации, синтезу, применению и токсичности наночастиц TiO ₂ ; классификации и основным свойствам дисперсных систем; механизмам адсорбции аминокислот на поверхности наночастиц, агрегации наночастиц в растворах аминокислот и влиянию размера частиц, pH и аминокислот на седиментацию наночастиц в воде; 2) провести дисперсионный анализ наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, 3) определить влияние pH и кислотности аминокислот на размер и заряд поверхности с помощью метода динамического рассеяния света, 4) определить влияние pH и кислотности аминокислот на кинетику седиментации с помощью метода спектрофотометрии.
Перечень графического материала	Микрофотографии нанопорошков, кривые распределения частиц по размерам (электронная микроскопия), кривые распределения частиц по размерам (динамическое рассеяние света), кривые седиментации частиц в водных суспензиях (спектрофотометрия).
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость	Кашук И.В.
Социальная ответственность	Антоневич О. А.
Раздел 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 английском языке: Литературный обзор (Literature review)	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	02.03.2023 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ12	Ван Нана		



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 Материаловедение и технологии материалов
Уровень образования магистр
Отделение школы Отделение материаловедения
Период выполнения весенний семестр 2022 /2023 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:	05.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела	Максимальный балл
30.03.2023	1. Литературный обзор	20
30.04.2023	2. Экспериментальная часть	20
01.06.2023	3. Обсуждение результатов и оформление работы	30
23.05.2023	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость	10
23.05.2023	5. Социальная ответственность	10
23.05.2023	6. Приложение на иностранном языке	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

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

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	профессор, д.т.н.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ12	Ван Нана

Школа	ИШНПТ	Отделение	Отделение материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %

Перечень вопросов, подлежащих разработке:

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.

Перечень графического материала: оценка конкурентоспособности НИР, матрица SWOT, диаграмма Ганта, бюджет НИР, основные показатели эффективности НИР

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	13.03.2023
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Кашук И.В.	к.т.н. доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ12	Ван Нана		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 4БМ12	ФИО Ван Нана
------------------------	------------------------

Школа	ИШНПТ	Отделение	ОМ
Уровень образования	Магистратура	Направление	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Влияние pH и типа аминокислоты на коллоидные свойства наночастиц диоксида титана в воде
--

Исходные данные к разделу:

<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (материал, прибор, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны при разработке проектного решения 	<p>Объект исследования: наночастицы TiO₂ Область применения: катализ, очистка воды Рабочая зона: лаборатория, 4,3*6,5 м² Оборудование: весы ALC-110d4, магнитная мешалка MS 300, спектрофотометр PD-303, УЗ ODA-LQ40, pH-метр ST3100, вытяжной вентилятор; Рабочие процессы: взвешивание, перемешивание, спектрофотометрический анализ</p>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих разработке:

1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

<ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Трудовой кодекс РФ от 30.12.2001 № 197-ФЗ. 2. ПНД Ф 12.13.1-03. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). 3. ГОСТ 12.2.007.0-75 Изделия электротехнические. Общие требования безопасности; 4. ГОСТ Р 56748.1-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения; 5. ГОСТ Р 50923-96 Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.
--	---

2. Производственная безопасность

<ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора – Выбор средств коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов – Расчет системы искусственного освещения.

3. Экологическая безопасность

<p>Воздействие на селитебную зону, литосферу, гидросферу и атмосферу наночастиц TiO₂ и реагентов.</p>
--

4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

<ul style="list-style-type: none"> – Возможные ЧС техногенные аварии (пожар, авария электроэнергетических систем); случайное высвобождение нано порошка и превышение ПДК) – Наиболее типичные ЧС – возникновение пожара.
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	13.03.2023
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Старший преподаватель отделения общетехнических дисциплин	Антоневич О.А.	к.б.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ12	Ван Нана		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа включает 109 страниц, 21 рисунок, 32 таблицы, 140 источников и 2 приложения.

Ключевые слова: наночастицы TiO_2 , рН, аминокислоты, коллоидные свойства, агрегация, дзета-потенциал, динамическое рассеяние света, седиментация, спектрофотометрия.

Объектом исследования являются промышленные наночастицы анатаза и рутила (TiO_2) со средним размером 20 и 100 нм, соответственно.

Целью выпускной квалификационной работы являлось определение влияния рН и аминокислот на коллоидные свойства наночастиц TiO_2 в водных растворах. В работе проведено исследование дисперсионных и седиментационных свойств наночастиц с применением методов просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и спектрофотометрии.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики. В результате исследования показано, что влияние рН на дисперсионные и электрокинетические свойства и скорости седиментации наночастиц TiO_2 в растворах аминокислот (глутаминовая кислота, глицин и аргинин). Продемонстрировано, что в растворах аргинина с увеличением рН агрегация усиливается, а в растворах глутаминовой кислоты и глицина агрегация усиливается в нейтральной среде аналогично воде. При увеличении рН скорость осаждения в суспензиях увеличивается. Показано, что стабильность наночастиц TiO_2 уменьшается в ряду аминокислот в ряду $\text{Glu} > \text{Gly} \sim \text{Arg}$.

Степень внедрения и апробация: получены данные о поведении наночастиц TiO_2 в растворах низкомолекулярных аминокислот при разных кислотно-основных условиях. По результатам работы сделаны доклады на XIX Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г.Москва, Россия, 18-21 октября 2022 г.), II Международной научно-

практической конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (г. Томск, Россия, 26-28 апреля 2022 г.), III Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (г. Томск, Россия, 25-27 апреля 2023 г.) и Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, Беларусь, 21- 23 марта 2023 г.),

Область применения и значимость работы: наночастицы TiO_2 и их водные суспензии широко используются в биомедицинских приложениях. Результаты работы являются ценными для понимания взаимодействия наночастиц со свободными аминокислотами в почве и гидросфере, а также с белками в биосфере.

Используемые в работе сокращения.

НЧ – наночастицы;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

TiO_2 -20 – наночастицы TiO_2 со средним размером 20 нм;

TiO_2 -100 – наночастицы TiO_2 со средним размером 100 нм;

ДРС – динамическое рассеяние света;

АК – аминокислота;

Glu – глутаминовая кислота;

Gly – глицин;

Arg – аргинин;

d_{cp} – средний размер наночастиц;

C/C_0 – процент концентрации наночастиц в суспензии;

k_{sed} – константа скорости седиментации;

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	8
ВВЕДЕНИЕ	12
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Наночастицы	13
1.1.1. <i>Определение и классификация наночастиц</i>	<i>13</i>
1.1.2. <i>Синтез наночастиц TiO₂.....</i>	<i>14</i>
1.1.3. <i>Применение наночастиц TiO₂.....</i>	<i>15</i>
1.1.4. <i>Токсичность наночастиц TiO₂.....</i>	<i>17</i>
1.2. Дисперсные системы.....	18
1.2.1. <i>Определение и классификация дисперсных систем</i>	<i>18</i>
1.2.2. <i>Основные свойства дисперсных систем</i>	<i>20</i>
1.2.3. <i>Метод динамического рассеяния света</i>	<i>21</i>
1.2.4. <i>Метод спектрофотометрии</i>	<i>23</i>
1.3. Коллоидные свойства наночастиц в растворах аминокислот	25
1.3.1. <i>Агрегация наночастиц в растворах аминокислот</i>	<i>26</i>
1.3.2. <i>Механизмы адсорбции аминокислот на поверхности наночастиц.....</i>	<i>28</i>
1.3.3. <i>Седиментация наночастиц в водных суспензиях</i>	<i>32</i>
1.4. Постановка задач исследования.....	33
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	35
2.1. Объекты исследования.....	35
2.2. Просвечивающая электронная микроскопия	35
2.3. Приготовление суспензий	36
2.4. Измерение размера и заряда частиц	37
2.5. Изучение седиментации наночастиц	38
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	39
3.1. Морфологические свойства наночастиц	39
3.2. Агрегация и седиментация наночастиц в воде.....	40
3.2.1. <i>Влияние pH раствора</i>	<i>40</i>
3.2.2. <i>Влияние состава наночастиц.....</i>	<i>41</i>
3.3. Агрегация и седиментация наночастиц в растворах аминокислот.....	43

3.3.1.	<i>Влияние pH</i>	43
3.3.2.	<i>Влияние аминокислот</i>	45
3.3.3.	<i>Влияние состава наночастиц</i>	46
3.4.	Выводы	47
ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ		
И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ		49
4.1.	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	49
4.1.1.	<i>Анализ конкурентных технических решений</i>	49
4.1.2.	<i>SWOT-анализ</i>	51
4.2.	Планирование научно-исследовательских работ	53
4.2.1.	<i>Структура работ в рамках научного исследования</i>	53
4.2.2.	<i>Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения</i>	54
4.3.	Бюджет научно-технического исследования	57
4.4.	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	62
Выводы по разделу		64
ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ		66
5.1.	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	67
5.2.	Производственная безопасность	68
5.3.	Экологическая безопасность	73
5.4.	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	75
5.5.	Выводы по разделу	76
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		78
СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ		94
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАЗДЕЛ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ		95
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ И СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ		105

ВВЕДЕНИЕ

Изучение коллоидных свойств промышленных наночастиц в окружающей среде актуально, потому что физико-химические свойства всегда связаны с биологическим действием материалов [1]. Например, в зависимости от pH среды наночастицы могут подвергаться агрегации [2] и по-разному взаимодействовать с биомолекулами [3]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками.

Известно, что на взаимодействие с нуклеиновыми кислотами, основными компонентами белков, влияют свойства самих наночастиц [2], кислотность [4] так и состав самих аминокислот [5]. Однако, в силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию pH на взаимодействие наночастиц с аминокислотами.

Целью выпускной квалификационной работы являлось определение влияния pH и типа аминокислот на агрегацию и седиментацию наночастиц TiO₂ разного состава и размера в водных суспензиях.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Наночастицы

1.1.1. Определение и классификация наночастиц

Наноматериалами называют материалы, имеющие структуру, элементы которой в одном из измерений имеет размеры от 1 до 100 нм (нанодиапазон) [6]. Наночастицы являются разновидностью наноматериалов, к ним относят твёрдофазные частицы размером которых во всех трёх измерениях составляют от 1 до 100 нм [7]. Согласно определениям из зарубежных публикаций, наночастицами называют частицы, для которых размеры как минимум в одном измерении <100 нм [8]

Наночастицы можно классифицировать по размерности [9]: нульмерные (0D), одномерные (1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D). Трехмерные частицы имеют наноразмеры во всех трех направлениях, например, наночастицы TiO_2 [10] и ZnO [11]. Двумерные наноматериалы имеют слоистую структуру с толщиной нанодиапазона. В настоящее время производят пленки из дисульфида молибдена (MoS_2) [12] или покрытия из ИТО [13]. Волокнистую (цилиндрическую, игловидную и т.д.) структуру имеют одномерные частицы, например углеродные нанотрубки [14], иглы из Au [15] или нити из углерода [16]. Нульмерными считают кластеры, квантовые точки, к которым можно отнести наночастицы Au [17] или квантовые точки ZnS [18].

В настоящее время также производят наночастицы самой разной формы, включая сферическую (SiO_2 [19]), игольчатую (кальций-фосфатные [20]), призматическую (Ag [21]) и другие формы. В отношении наночастиц TiO_2 синтезируют и продают сферические [22], пластинчатые [23] и многоугольные [24].

По фазовому составу наноматериалы делят на однофазные и многофазные и могут быть органического и неорганического происхождения. В первом случае это фуллерены, углеродные нанотрубки, графен [25], наноматериалы на полимерной основе [26], наногели, липосомы и другие виды

наночастиц. К неорганическим относятся наноматериалы из металлов (например, Ni [27] или Zn [28], сплавов, интерметаллидов, простых и сложных оксидов и солей металлов [29]. Наночастицы TiO_2 относятся к классу металлических наноматериалов.

Наночастицы также могут иметь аморфную и мелкокристаллическую структуру, а также различные кристаллические модификации одного соединения. TiO_2 – это металлооксидный полупроводник, который существует как в аморфной, так и в кристаллической форме. TiO_2 в основном существует в трех кристаллических фазах, поэтому можно встретить наночастицы анатаза [30], рутила [31] или смешанного состава [32].

1.1.2. Синтез наночастиц TiO_2

TiO_2 является хорошо известным наноматериалом из-за его высокой термической и химической стабильности, биосовместимости, и фотокаталитической активности [33, 34].

Были разработаны многочисленные методы синтеза наночастиц TiO_2 , такие как золь-гель [35], гидротермальный [36], соосаждение [37], метод прямого окисления, электроосаждение [38], химическое осаждение из паровой фазы [39] и зеленый синтез [34]. Некоторые методы синтеза наночастиц TiO_2 приведены в таблице 1.1, а примера частиц, образующихся в некоторых исследования на рисунке 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые методы синтеза наночастиц TiO_2

Метод	Эксперимент	Результат	Источник
Зелёный синтез с использованием экстракта цитрусовых лиметт	Листья цитрусовых лиметт, дистиллированная вода, буюксид титана Кипячение при 100°C 15 мин, перемешивание 5 ч., выдерживание при комнатной температуре 24 ч., сушка при 150°C 2 ч. и прокаливание при 550°C 2 ч.	Наночастицы имели размер 80–100 нм, сферическую форму (рис.1.1а).	[40]
Золь-гель метод	Выдерживание смеси изопропоксида титана	Наночастицы имели сферическую форму и	[41]

Метод	Эксперимент	Результат	Источник
	(IV) в C_2H_5OH , 1-тиоглицерина, H_2O_2 Сушка при $60^\circ C$ 12 ч. и отжиг при $600^\circ C$ 1 ч.	средний размер частиц 14 нм (данные электронной микроскопии).	
Гидротермальный метод	Смешивание бромида цетилтриметиламмония, циклогексана, n -пентанола, оксида Eu , $NH_3 \cdot H_2O$, HNO_3 , этанол Выдерживание в автоклаве при $180^\circ C$ 48 ч. и сушка на воздухе при $60^\circ C$ 4 ч.	Получены наночастицы, легированного Eu^{3+} . Три морфологии: наночастицы, наностержни (рис.1.1б) и субмикросферы. Средний диаметр частиц этих трех морфологий составляет 5, 15-20 и 150 нм, соответственно.	[42]
Мокрый химический метод	Изопропоксид титана, этанол, 2-хлоранилин Перемешивание при комнатной температуре 10 ч., сушка при $100^\circ C$	Наночастицы в виде мезопористых микросфер (рис.1.1в) TiO_2 . Средний диаметр микросфер составлял от 200 до 500 нм.	[43]

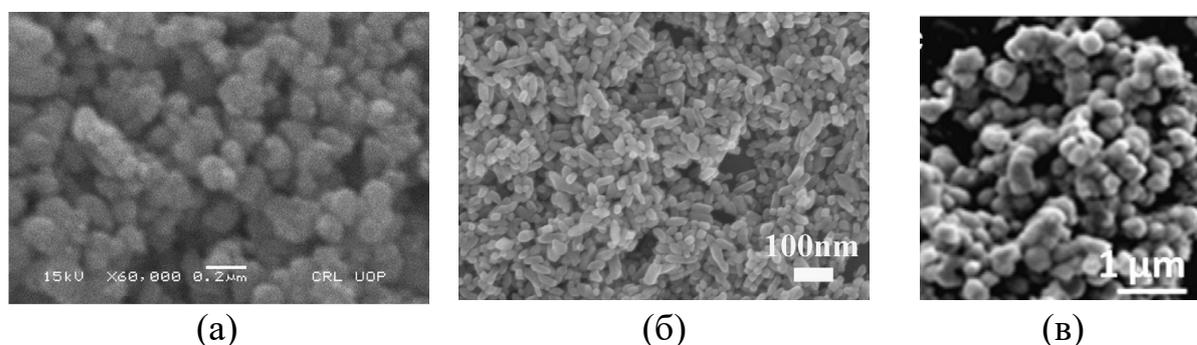


Рисунок 1.1. Изображения наночастиц TiO_2 , синтезированных зеленым синтезом (а) [40], гидротермальным методом (б) [42] и химическим методом (в) [43].

1.1.3. Применение наночастиц TiO_2

Наночастицы TiO_2 уже нашли и имеют перспективы для применения в катализе, медицине, природоохранных технологиях и других сферах.

Так, наночастицы TiO_2 могут быть полезны для нейтрализации пестицидов, ставших во всем мире большой проблемой наряду с применением боевых отравляющих веществ, террористических актах или авариях. Так, с

использованием наночастиц TiO_2 с размером 8...50 нм началась разработка так называемых «умных тканей», способных к «самообеззараживанию», т.е. к разложению токсичных химических веществ [44]. Кроме того, для создания текстиля важны такие свойства как гидрофобность/гидрофильность, защита от ультрафиолета, антибактериальные и фотокаталитические свойства [45].

TiO_2 является фотокаталитически активным, стабилен (как в кислотной, так и в основной среде), в изобилии, нетоксичен и относительно дешев, поэтому наноматериалы на основе TiO_2 считаются лучшими кандидатами для использования в солнечных системах очистки воды, работающих в бедных странах [46].

Не смотря ни на то, что TiO_2 имеет низкую эффективность для применения на солнечных батареях из-за своей широкой запрещенной зоны (3,2 эВ, которая позволяет использовать только 7% солнечного излучения), он обладает высокой окислительной способностью, способной минерализовать практически все органические молекулы и поглощать большие количества солнечного излучения [47]. Так была показана деградация метиленового синего красителя изучали в присутствии частиц TiO_2 и Ag-TiO_2 с размерами 10...20 нм в УФ и видимом свете [48].

Наночастицы TiO_2 могут применяться для борьбы с патогенными организмами, как было показано, присутствие наночастиц TiO_2 привело к окислению полиненасыщенного фосфолипидного компонента липидной мембраны и вызывало серьезное нарушение в клеточной мембране и потерю жизнеспособности кишечной палочки (бактерий *Escherichia coli*) [49]. Поскольку частицы TiO_2 могут поглощаться клеткой посредством фагоцитоза, клетки повреждаются также изнутри цитоплазмы [50].

Наночастицы TiO_2 могут применяться для терапии раковых заболеваний. Так, модифицированные фолиевой кислотой наночастицы TiO_2 были интернализированы раковыми клетками с гораздо большей скоростью, чем немодифицированные частицы [51].

Наночастицы TiO_2 можно использовать в качестве пищевого красителя. Пищевой TiO_2 (E171) - это синтетическая добавка, широко используемая в качестве красителя во многих пищевых продуктах, фармацевтических препаратах и товарах личной гигиены [52].

Наночастицы TiO_2 могут применяться для хранения энергии. Новая гибридная пятикомпонентная смесь высокотемпературных солей на основе GO / TiO_2 показала лучшую надежность и стабильность для приложений хранения энергии [53].

1.1.4. Токсичность наночастиц TiO_2

Расширенное использование наночастиц TiO_2 увеличило возможности их высокой аккумуляции и распространения в экосистеме, особенно в водных ресурсах и почве [54]. Водные ресурсы действуют как поглотители химических веществ и возникающих загрязнителей, включая НЧ. НЧ накапливаются и постепенно увеличиваются из-за их плохой растворимости в воде и длительного пребывания в водных системах, что в дальнейшем может повлиять на водную экосистему, особенно на водную жизнь [55]. Водные системы содержат одноклеточные организмы, бактерии, рыбы, водоросли, которые являются важными участниками всей пищевой цепи [56]. Следовательно, биоаккумуляция наноматериалов может вызвать воздействие на всю трофическую пищевую цепь, влияя на здоровье рыб, водных организмов и даже людей [57].

Например, в исследованиях сообщалось, что анатаз наночастицы TiO_2 с размером 10 и 20 нм вызывают дисфункцию альвеолярных макрофагов и хроническое воспаление легких у крыс, а также увеличение активных форм кислорода в эндотелиальных клетках человека [58]. В другом исследовании обнаружили, что НЧ TiO_2 (10 нм) могут вызывать изменения в составе бактерий и усиливать адсорбцию и токсичность ионов Cd^{2+} в микробных биопленках [59]. Исследования показали, что присутствие НЧ TiO_2 (5–10 нм, 0–130 мг/л) подавляет роста хлореллы в поверхностных водах [60]. Исследования показали, что при воздействии на рыбок данио с концентрацией

1 мг/л НЧ TiO₂ (25 нм) серьезных пороков развития не наблюдалось. В то время как вредные эффекты, такие как пороки развития и смерть эмбрионов, наблюдались при лечении рыбок НЧ TiO₂ с концентрацией > 1 мг/л [61].

1.2. Дисперсные системы

1.2.1. Определение и классификация дисперсных систем

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними [62]. Дисперсные системы представляют собой совокупность мелких твёрдых частиц, капель, пузырьков и т.д. (дисперсная фаза), распределённых в однородной фазе (дисперсионной среде).

Дисперсные системы классифицируют по агрегатному состоянию образующих систему фаз (табл.1.2) [63].

Таблица 1.2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию образующих систему фаз.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Твёрдая	Жидкая	Газовая
Твёрдая (солизоли)	-	Гели	Аэрогели, пены, пористые тела, композиты
Жидкая (лиолизоли)	Суспензии, взвеси, пасты	Эмульсии	Пены
Газовая (аэрозоли)	Дымы, пыли, порошки	Туманы	-

В зависимости от размера частиц дисперсных систем подразделяют на грубодисперсные (взвеси, размер частиц > 1000 нм), среднедисперсные (пыли, суспензии, 100 – 1000 нм) и тонкодисперсные (коллоидные системы, 1 нм – 100 нм). К частицам с размерами менее 1 нм понятие фазы неприменимо, т. к. их размеры приближаются к молекулярным, и такие системы принято относить к истинным (молекулярным) растворам.

Если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, то системы называют монодисперсными. Частицы дисперсной фазы

неодинакового размера образуют полидисперсные системы. Другими важными характеристиками дисперсной системы являются дисперсность (величина, обратная размеру частиц) и величина межфазной поверхности [64].

По признаку подвижности дисперсной фазы дисперсные системы могут быть свободно или связнодисперсные. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться независимо друг от друга (аэрозоли, суспензии, эмульсии). В связнодисперсных системах частицы под действием сил различной природы образуют структуру, препятствующую их свободному перемещению (аэрогели, студни, пены). Наличие структуры придаёт таким системам определённые механические свойства (прочность, сопротивление сдвигу, способность сохранять форму). Самопроизвольное агрегирование и структурообразование в дисперсной системе становится возможным при достижении критической концентрации дисперсной фазы и критического размера частиц; при приближении диаметра частиц к критическому сила межмолекулярного взаимодействия частиц становится соизмеримой с их весом, что предотвращает разрушение дисперсной системы под действием силы тяжести [65].

По силе межмолекулярного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой дисперсные системы подразделяют на лиофильные и лиофобные. Для первых характерно сильное межфазное взаимодействие и скомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия у поверхности раздела фаз, что выражается в низких значениях энергии образования новой межфазной поверхности (поверхностного натяжения). По этой причине, а также вследствие участия частиц в тепловом движении лиофильные дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми, могут существовать неограниченно долго, для них характерно самопроизвольное диспергирование. К таким системам относятся коллоидные растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, эмульсии вблизи критической температуры смешения фаз и др. Лиофобные

системы характеризуются слабым межфазным взаимодействием, значит, нескомпенсированностью поверхностных сил (избыток межфазной энергии - высоким поверхностным натяжением). В результате стремления системы уменьшить избыточную поверхностную энергию за счёт сокращения межфазной поверхности может происходить слияние и укрупнение частиц дисперсной фазы (коагуляция или, в случае эмульсий, коалесценция), приводящее к разделению дисперсной системы на составляющие её однородные фазы. Таким образом, лиофобные дисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми, для их продолжительного существования необходима спец. стабилизация. В качестве стабилизаторов применяют ПАВ, адсорбирующиеся на поверхности частиц и снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз. К лиофобным системам относятся золи металлов, оксидов, сульфидов, высокодисперсные эмульсии (кроме критических) и др. Чёткого деления на лиофильные и лиофобные системы не существует: многие реальные системы занимают в такой классификации промежуточное положение [66].

Дисперсные системы образуются в результате диспергирования и конденсации и широко распространены в природе (горные породы, грунты, почвы, атмосферные аэрозоли, растительные и животные ткани). В виде дисперсных систем выпускается большинство промышленных продуктов и предметов бытового потребления [67].

1.2.2. Основные свойства дисперсных систем

Коагуляция – это процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов и их последующего оседания [68].

Седиментация – осаждение частиц в водных или воздушных условиях [69]. Седиментационная устойчивость – устойчивость дисперсной системы против оседания частиц под действием силы тяжести [70]. Ее можно оценивать по-разному. Например, чем меньше размер частиц, тем выше седиментационная устойчивость [71]

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять определенную степень дисперсности. [72]. Оценивают этот параметр по-разному – через определение размера частиц. Чем больше размер, тем выше агрегативная устойчивость [73].

Адсорбция – самопроизвольный процесс увеличения концентрации растворённого вещества у поверхности раздела двух фаз (твёрдая фаза — жидкость, конденсированная фаза — газ) вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз [74].

1.2.3. Метод динамического рассеяния света

Одним из популярных и эффективных методов изучения коллоидных свойств дисперсных систем является метод динамического рассеяния света (ДРС, фотонная корреляционная спектроскопия; квазиупругое рассеяние света), позволяющий проводить измерения размеров частиц в дисперсионной среде посредством определения коэффициента диффузии дисперсных частиц в жидкости по характерному времени флуктуаций интенсивности рассеянного от частиц света [75].

Суть метода динамического рассеяния света состоит в следующем: хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц, а коэффициент диффузии однозначно связан с радиусом частицы (рис.1.2).

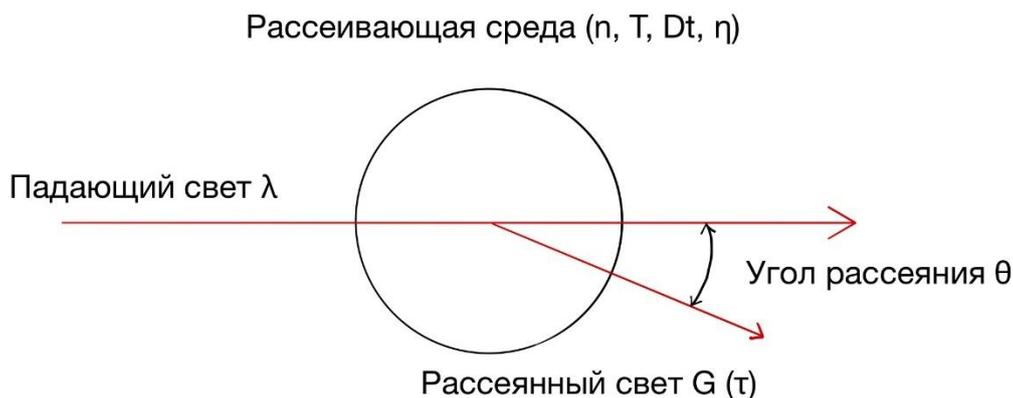


Рисунок 1.2. Схема процесса рассеяния света.

Основные идеи метода динамического рассеяния света:

- Броуновское движение дисперсных частиц или макромолекул в жидкости приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и соответственно – флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду.

- Коэффициент диффузии частиц обратно пропорционален характерному времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света. Это характерное время, в свою очередь, есть время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света, которая измеряется с помощью цифрового коррелятора.

Размер частиц d рассчитывается по формуле Стокса-Эйнштейна (1.1), которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости [76]:

$$d = 2 \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (1.1)$$

где k – постоянная Больцмана, η – вязкость дисперсанта, T – температура.

Если частицы статичны, то ожидается, что будет наблюдаться постоянная во времени интенсивность рассеяния, однако, на практике частицы диффундируют из-за броуновского движения, и интенсивность рассеянного света колеблется около значения эквивалентной статической интенсивности (динамическая интенсивность) [77].

В методе ДРС цифровой коллектор постоянно добавляет (складывает) и перемножает в масштабе короткого времени колебания измеренной интенсивности рассеяния, создавая корреляционную кривую для образца. Основным измеряемым параметром, характеризующим степень разбиения агломератов наночастиц в методе ДРС, является гидродинамический радиус. Гидродинамический радиус определяется как радиус твердой сферы, которая диффундирует с такой же скоростью как реальная частица при тестировании.

В литературе есть много примеров применения метода ДРС для изучения коллоидных свойств наночастиц. Так, агрегацию наночастиц Au, индуцированную ионами ртути, изучали с помощью ДРС [78] и показали, что увеличенный гидродинамический диаметр можно определить по сигналам ДРС только при концентрации Hg^{2+} в диапазоне 1,0...2,5 мкМ и линейной зависимости между средними гидродинамическими диаметрами полученных агрегатов.

Метод ДРС также был использован для дисперсионного анализа наночастиц лидокаина в безводной микроэмульсии [79].

1.2.4. Метод спектрофотометрии

Спектрофотометрия — метод использования характерного спектра поглощения вещества для идентификации вещества (качественный анализ) или определения количества вещества (количественный анализ) с помощью его поглощения света при определенной длине волны [80]. Обычно проводят изучение спектров поглощения в ультрафиолетовой (200—400 нм), видимой (400—760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра. Основная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии, это зависимость интенсивности поглощения (как правило измеряется оптическая плотность — логарифм светопропускания, т.к. она зависит линейно от концентрации вещества) падающего света от длины волны [81].

Основной принцип спектрофотометрии заключается в том, что вещество взаимодействует со светом и обладает избирательными свойствами поглощения. Цвет окрашенного вещества возникает в результате

взаимодействия этого вещества со светом. То есть, цвет окрашенного раствора обусловлен избирательным поглощением света веществом, находящимся в растворе. Поскольку различные вещества имеют различные молекулярные структуры, они обладают различной способностью поглощения для различных длин волн света. Поэтому структурные группы с характерными структурами, которые обладают селективными свойствами поглощения, имеют максимальные реальные длины волн и формируют максимальные пики поглощения, и создают характерный спектр поглощения. Даже одно и то же вещество поглощает свет в разной степени в зависимости от его содержания.

Определение концентрации веществ спектрофотометрическим методом основано на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = A = \varepsilon \cdot C \cdot b \quad (1.2)$$

где T – пропускание, отношение интенсивности светового потока, прошедшего через вещество, к интенсивности падающего на вещество светового потока: $T = I/I_0$; I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения; I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения; ε – молярный показатель поглощения; C – молярная концентрация вещества в растворе; b – длина оптического пути или толщина слоя.

Величина $\lg(I/T)$ носит название оптической плотности, обозначается буквой A и является измеряемой величиной. В отсутствии других физико-химических факторов измеренная оптическая плотность (A) пропорциональна концентрации вещества в растворе (c) и толщине слоя (b).

В ряде случаев, даже при использовании монохроматического излучения могут наблюдаться отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, обусловленные процессами диссоциации, ассоциации и комплексообразования. Поэтому предварительно следует проверить линейность зависимости оптической плотности раствора от концентрации в аналитической области. При наличии отклонений от линейной зависимости

следует пользоваться не формулой (1.3), а экспериментально найденной зависимостью.

$$C = \frac{A}{A_{1\text{cm}}^{1\%} \times b} \quad (1.3)$$

где C – концентрация вещества, г/100 мл; A – оптическая плотность испытуемого раствора; $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ – удельный показатель поглощения вещества; b – длина оптического пути или толщина слоя, см.

Обычно определение концентрации спектрофотометрическим методом проводят с использованием стандартного образца. Расчет концентрации основан на использовании уравнения (1.4):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0} \quad (1.4)$$

где C и C_0 – концентрации испытуемого раствора и раствора стандартного образца, соответственно; A и A_0 – поглощение испытуемого раствора и раствора стандартного образца, соответственно.

В литературе имеются примеры применения метода спектрофотометрии для изучения седиментации суспензий наночастиц разного состава: CuO [82], Fe@Fe₃O₄ [83], ZnO [84] и Al₂O₃ [85]. Так, в исследовании седиментации для наночастиц TiO₂ в воде измеряли светопропускание при 0.179 нм [86]. В другой работе измеряли концентрацию частиц (C/C_0) наночастиц TiO₂ (анатаз 5 и 50 нм, сферы, NanoAmor, США и рутил 10x40 нм) в подсоленной воде (pH=7) при длине волны 312 и 286 нм, соответственно [87].

1.3. Коллоидные свойства наночастиц в растворах аминокислот

Аминокислоты представляют собой наименьшую единицу белков и являются важным компонентом в формировании тканей и органов в организме человека. Небелковые аминокислоты играют важную роль в эколого-физиологических процессах, так как попадают в почву из разных источников, в том числе из надземной и подземной биомассы растений, корневых выделений, микроорганизмов и животных [88]. Поскольку аминокислоты являются важным компонентом экосистемы, изучение взаимодействия между

НЧ и аминокислотами — это способ глубже понять взаимное влияние сконструированных частиц и соответствующих биологических систем [89].

1.3.1. Агрегация наночастиц в растворах аминокислот

В таблице 1.3 представлены несколько примеров агрегации наночастиц в растворах аминокислот. Очевидно, что агрегация усиливается при рН, близкой к изоэлектрической состоянию ($pH_{ИИС}$, нулевой заряд поверхности), увеличении концентрации электролита, и понижении концентрации.

Таблице 1.3 Примеры агрегации наночастиц (НЧ) в растворах аминокислот.

Наночастицы и аминокислоты	Результат	Источник
ZnO 30, 135, 210 нм глицин	Добавление глицина в воду способствует агрегации ZnO-30, а агрегация более крупных НЧ ослабляется. Агрегация ослабляется при увеличении рН от 4 до 8 (увеличение адсорбции глицина), при рН>8 коллоидные и адсорбционные свойства слабо изменяются при изменении рН.	[90]
TiO ₂ 25 нм лизин, глутаминовая кислота, серин и глицин рН: 2...9	Серин и лизин обнаруживают аналогичную тенденцию к более высокой адсорбции с увеличением рН. Напротив, адсорбция глутаминовой кислоты уменьшается с увеличением рН. Адсорбция глицина на поверхности НЧ TiO ₂ является самой высокой в районе рН _{ИИС} =6.4. Гидродинамические размеры максимальны при рН _{ИИС} наночастиц TiO ₂ . Присутствие заряженных остатков вызывает наиболее значительные изменения в измерениях дзетапотенциала. Адсорбция лизина увеличивает значение рН _{ИИС} для наночастиц TiO ₂ , тогда как адсорбция глутаминовой кислоты снижает значение рН _{ИИС} .	[4]
Au 6 нм цистеин, лейцин, аспарагин Электролит: HCl, NaOH рН: 5...12	Агрегация наночастиц усиливается при увеличении концентрации электролита и снижении рН. Сульфидная связь цистеина и аминокетильная группа лейцина и аспарагина взаимодействуют с поверхностью наночастиц.	[91]
ZnO <50 нм	На процентное «снижение» дзета-потенциала (скорость изменения) повлияло увеличение концентрации аминокислот в следующем порядке:	[92]

гистидин, глицин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота	гистидин> аспарагиновая кислота> глицин> глутаминовая кислота. Размер частиц уменьшался и ξ -потенциал увеличивался с увеличением концентрации аминокислот, и при pH <7 усиливали концентрационный эффект. Аминокислоты по силе влияния на коллоидную стабильность можно расположить так: гистидин> глицин> аспарагиновая кислота> глутаминовая кислота.	
Au, покрытые цитратом 13.5±1.6 нм аргинин pH=9,62	При pH=9,62 отрицательно заряженные НЧ хорошо диспергируются высокого ξ -потенциала. Однако положительно заряженный аргинин при pH <10,8 (его изоэлектрическая точка) подавляет агрегацию отрицательно заряженных Au.	[93]
CuO 12 ± 4 нм аргинин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, цистеин, валин, лейцин, фенилаланин, тирозин	Агломерация НЧ усиливалась после добавления всех аминокислот, кроме валина и аргинина, которые показали значения гидродинамического размера ближе к значениям исходных частиц.	[94]
ZnO TiO ₂ 40-60 нм глицин, глутаминовая кислота	При определенных условиях и глицин, и L-глутамин лучше адсорбируются на НЧ ZnO, при этом адсорбция глицина на поверхности более эффективна. в разбавленных суспензиях на основе TiO ₂ наблюдается обратная тенденция: адсорбция ионогенного ПАВ значительно выше, чем неионогенного, и этот эффект снижается с ростом содержания НЧ.	[95]
ZnO 20-70 нм серин	Поверхностная модификация серином не оказывает сильного влияния на размер или морфологию частиц, но изменяет поверхностный заряд и химический состав.	[96]
Fe ₃ O ₄ 14 нм L-аланин (Ala), L-цистеин (Cys), L-глутаминовая кислота (Glu), глицин (Gly), L-гистидин (His), L-лизин (Lys), L-серин (Ser)	Полярность аминокислот также имеет решающее значение для адсорбции. Таким образом, из наших результатов можно сделать вывод о порядке уменьшения адсорбционной способности: Cys> Glu> Ser ~ His ~ Gly> Lys> Ala. Цистеин представляет собой особый случай с особой формой связывания, что приводит к значительно более высокой емкости, чем для остальных изучаемых аминокислот.	[97]
Fe ₂ O ₃ 10 нм	Плотность адсорбции обеих кислот практически линейно возрастает с их концентрацией в суспензии и не показывает насыщения до максимальной из	[98]

аспарагиновая кислота, лизин	изученных концентраций. После адсорбции наночастицы образовывали устойчивые водные суспензии, несмотря на относительно умеренный ξ -потенциал.	
TiO ₂ 25 нм цистеин	ИК-спектры при pH=2 показывают сосуществование поверхностных комплексов с протонированными и депротонированными карбоксилатными группами. Это указывает на возникновение электростатических взаимодействий между цвиттерионной формой цистеина и положительно заряженной пленкой TiO ₂ . При pH=8 пленка TiO ₂ заряжена отрицательно, и молекулы аминокислот приближаются к поверхности TiO ₂ через протонированные аминогруппы.	[99]

Также из таблицы 1.3 видно, что взаимодействие наночастиц с некоторыми природными аминокислотами приводит к агрегации. Например, аргинин вызывает агрегацию наночастиц Au [93]. Размер наночастиц также влияет на их агрегацию в растворах аминокислот. Например, добавление глицина к воде способствовало агрегации ZnO размером 30 нм, но ослабляло агрегацию более крупных частиц ZnO [90].

1.3.2. Механизмы адсорбции аминокислот на поверхности наночастиц

Изучение взаимодействия аминокислот с поверхностью наночастиц помогает понять физико-химические и биологические свойства наночастиц. В водной среде адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц зависит от самых разных факторов, включая состав аминокислот [5], pH [4, 100, 101, 99], концентрацию [98] и структуру наночастиц [102–104] и другие факторы. Некоторые примеры изучения механизма адсорбции аминокислот на поверхности наночастиц приведены в таблице 1.4.

Таблице 1.4. Адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц

НЧ	Аминокислота (АК)	Результат	Источник
Аморфная сферическая модель-TiO ₂ 3.4 нм	20 α -АК: Аргинин (Arg), Лизин (Lys), Аспарагиновая	Заряженные АК Arg, Lys, Glu и Asp склонны к адсорбции на поверхности НЧ со значительно большей аффинностью связывания, чем незаряженные АК. В	[5]

НЧ	Аминокислота (АК)	Результат	Источник
<p>Модель авторов</p>	<p>кислота (Asp), Глутаминовая кислота (Glu), Фенилаланин (Phe), Тирозин (Tyr), Триптофан (Trp), Аспарагин (Asn), Серин (Ser), Глютамин (Gln), Треонин (Thr), Цистеин (Cys), Гистидин (His), Глицин (Gly), Аланин (Ala), Пролин (Pro), Лейцин (Leu), Изолейцин (Ile), Валин (Val), Метионин (Met).</p> <p>Метод: рентгено-кристаллография, моделирование молекулярной динамики</p>	<p>заряженной группе основные остатки (Arg и Lys) предпочтительнее кислотных остатков (Glu и Asp) при адсорбции на НЧ TiO₂ из-за преобладающего числа атомов кислорода на поверхности TiO₂. Arg лучше адсорбируется непосредственно на поверхности НЧ без энергетического барьера свободной энергии, в то время как Lys должен преодолеть энергетический барьер около 2 кТ. По сравнению с прямым взаимодействием основных остатков с поверхностью TiO₂ кислотные остатки предпочтительно связываются с поверхностью TiO₂ опосредованно (атомами Ti), устанавливая взаимодействия с молекулами воды, локализованными в первом водном слое.</p>	
<p>TiO₂ 5 ± 1 нм</p> <p>Nanostructured and Amorphous Materials Inc., США</p>	<p>Лизин (Lys); Глутаминовая кислота (Glu); Серин (Ser); Глицин (Gly)</p> <p>Метод: динамическое рассеяние света ИК-спектроскопия</p>	<p>Адсорбция включает комбинацию взаимодействий COOH⁻ и NH₂⁺. С увеличением pH адсорбция Gly и Lys усиливается, а Glu уменьшается. Адсорбция Ser максимальна при ~pH_{иис} (pH, при котором поверхность нейтральна). Протонированные поверхностные частицы присутствуют для всех АК при pH=2. При pH=9 в спектрах адсорбатов Lys и Glu появляются новые пики при 1740 см⁻¹ и 1744 см⁻¹ соответственно, что, скорее всего, связано с индуцированным поверхностью депротонированием амина и переносом группы и протона на карбоксилат.</p> <p>Адсорбция АК изменяет агрегацию и ζ-потенциал НЧ. Размеры НЧ максимальны при ~ pH_{иис}. Присутствие заряженных остатков вызывает наиболее значительные изменения в измерениях ζ-потенциала. Адсорбция Lys увеличивает, а Glu – снижает pH_{иис}. Ser и Gly</p>	<p>[4]</p>

НЧ	Аминокислота (АК)	Результат	Источник
		взаимодействуют с поверхностью за счет разных поверхностных OH^- групп.	
Fe_3O_4 3-17 нм Метод осаждения из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L-аланин (Ala) L-цистеин (Cys), L-глутаминовая кислота (Glu), глицин (Gly), L-гистидин (Hys) L-лизин (Lys) L-серин (Ser) метод: ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	<p>Механизм связывания Glu может включать α- или боковые COO^- группы, а также одновременное связывание обеих COO^-. Кроме того, ИК-спектры Hys и Ser указывают на участие имидазола и OH^- группы в связывании с НЧ, соответственно.</p> <p>На НЧ адсорбируется Cys 5,53 молекул/nm^2 (многослойная адсорбция), остальные АК – 1,84 - 0,66 молекул/nm^2. COO^- является наиболее важным фактором для связывания АК, хотя униполярные взаимодействия происходят и на поверхности НЧ. Cys представляет собой особый случай с особой формой связывания, что приводит к значительно более высокой емкости, чем для остальных исследованных АК. Более того, наблюдается образование связи S-S вместо связи через тиольную группу с магнетитом. Помимо COO^{2-} и NH_2^+ важную роль при адсорбции играют реакционная способность поверхности НЧ и окисление-восстановление ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}. Поверхностный заряд НЧ оказывает решающее влияние на ионные взаимодействия и образование H-связей.</p>	[100]
TiO_2 5 нм Nanostructured and Amorphous Materials Inc. США	L-гистидин (Hys) метод: ИК-спектроскопия, динамическое рассеяние света	<p>Адсорбция Hys обратима. Наблюдались различные способы адсорбции Hys: через H-связь, π-орбитальные взаимодействия с поверхностью, электростатические взаимодействия между NH_2^+ группу и «-» заряженной поверхностью. Некоторые из абсорбированных Hys имеют протонированные COOH^- группы при более значениях pH. Это является результатом индуцированного поверхностью депротонирования аминогруппы и переноса протона на карбоксилатную группу, потенциально опосредованную поверхностными группами.</p> <p>На поведение агрегации не влияет адсорбция Hys, поскольку заряд поверхности не меняется при адсорбции.</p>	[101]

НЧ	Аминокислота (АК)	Результат	Источник
<p>TiO₂ 25 нм</p> <p>Degussa AG, Германия</p>	<p>Цистеин (Cys)</p> <p>метод: ИК-спектроскопия</p>	<p>При pH=2 Cys адсорбируется преимущественно в полностью протонированной и цвиттерионной формах. Не смотря на конкурентную адсорбцию этих частиц на поверхности, но цвиттерионная форма демонстрирует большее сродство.</p> <p>При pH=5 Cys находится в цвиттерионной форме. При pH=8 – электростатические взаимодействия между сильно «-» заряженной поверхностью и протонированными аминогруппами Cys, а карбоксилатные и тиолатные группы электростатически отталкиваются от поверхности. Следовательно, аминогруппы приближаются к поверхности, что заставляет другие группы уходить в раствор. Плотность адсорбции при насыщении выше из-за пространственного расположения цистеина, прикрепленного к поверхности.</p>	[99]
<p>Fe₂O₃ 10.2 нм</p> <p>Синтезируют соосаждение м ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ из водного раствора водным раствором аммиака.</p>	<p>Аспарагиновая кислота (Asp); Лизин (Lys)</p> <p>метод: динамическое рассеяние света, просвечивающая электронная микроскопия</p>	<p>Asp и Lys адсорбируются на НЧ в высоких поверхностных концентрациях. Плотность адсорбции обеих АК практически линейно возрастает с их концентрацией в суспензии и не показывает насыщения вплоть до максимальной из изученных концентраций. Очень высокие поверхностные концентрации, достигающие нескольких десятков молекул АК на нм² поверхности, что объясняется адсорбцией молекулярных ассоциатов.</p> <p>После адсорбции НАЧ образовывали устойчивые водные суспензии, несмотря на относительно небольшой ξ-потенциал, что свидетельствует о дополнительной стерической стабилизации суспензий молекулярными ассоциатами, присутствующими на поверхности НЧ.</p>	[98]
<p>TiO₂ (110) 0.65 нм</p> <p>Commercial Crystal</p>	<p>Глицин</p> <p>Метод: сканирующая туннельная</p>	<p>Глицин диссоциативно адсорбируется на поверхности, образуя в качестве адсорбата глицинат. Расширение глицинатной структуры от поверхности способом, аналогичным</p>	[102]

НЧ	Аминокислота (АК)	Результат	Источник
Laboratories, Inc., США	микроскопия	показанному для алифатических карбоксилатов, откроет аминогруппу для молекул второго слоя и дает возможность дальнейшей реакции. В отличие от поверхности (1×1), на изображениях глицина, адсорбированного на поверхности TiO ₂ (110) -(1×2), не было видно упорядоченных структур.	
TiO ₂ -анатаз (101) и (001) TiO ₂ -рутил (110) и (100) Построенный самим автором	Цистеин (Cys); Глутаминовая кислота (Glu); Лизин (Lys); Гистидин (His) Метод: Кар-Парринелло	Небольшая энергия адсорбции Cys на стехиометрической (110) поверхности рутила в значительной степени увеличивается за счет введения атома S в O-вакансию. Для Glu и Lys энергия была выше в точках контакта с OH ⁻ (160 и 110 кДж/моль соответственно), чем на стехиометрических поверхностях рутила (70 и 40 кДж/моль). Адсорбция His и Glu на анатазе в значительной степени зависит от ориентации поверхности. Glu прочно связывается с (101), тогда как His с (001) связывается настолько прочно, что молекулярной десорбции не происходит.	[103]
γ-Fe ₂ O ₃ 10,5 нм Метод соосаждения и ферритизации	L-аспарагиновая (Asp) L-глутаминовая кислоты (Glu) метод: рамановская спектроскопия, метод адсорбции	После адсорбции Asp и Glu НЧ очень стабильны при значениях pH~ 7 за счет диспергирования модифицированной наноструктуры в воде и использования неполяризуемого иона, такого как ион тетраметиламмония. Кроме того, карбоновые кислоты адсорбируются на поверхности оксида, образуя химическую связь хелатного типа с участием поверхностных частиц Fe (III) и карбоксилатной группы.	[104]

1.3.3. Седиментация наночастиц в водных суспензиях

Литературный обзор показал, что на седиментацию наночастиц влияет большое число факторов, включая размер частиц, pH [105], тип и концентрация аминокислоты [106]. В таблице 1.5 сведены данные по седиментации наночастиц некоторых оксидов в водных растворах.

Таблица 1.5. Имеющиеся данные по седиментации наночастиц в водных растворах

Наночастицы	Влияющие факторы	Результат	Источник
TiO ₂ 4-5 нм	pH=4.5-8.2	Наночастицы имеют pН _{иис} =6,8. По мере приближения pH суспензии к pН _{иис} НЧ быстро агрегируют при ионной силе, характерной для большинства почв.	[107]
Fe ₃ O ₄ 10 нм	pH= 5, 7 и 9	Когда pH раствора был близок к изоэлектрической точке (pН _{иис} =7.1, ζ-потенциал ~0 мВ), и частицы имели тенденцию к агрегации и оседанию в среде. Это объясняется тем, что энергия электростатического отталкивания между частицами становится наименьшей при pH=7	[108]
ZnO, 27 нм CeO ₂ , 15 нм TiO ₂ , 40 нм CuO, 120 нм	pH=4...10	Скорость седиментации уменьшается с увеличением pH раствора от pН _{иис} .	[109]
CuO 50 и 80 нм	Размер частиц и свойства почвенных растворов	Скорость седиментации и остаточная концентрация 50 нм CuO оказались выше, чем у 80 нм CuO. Остаточное количество 80 нм CuO в почвенном растворе JX было ниже, чем в других почвенных растворах из-за самого низкого дзета-потенциала НЧ.	[82]

1.4. Постановка задач исследования

Проведенный в работе литературный обзор показал, что наночастицы TiO₂ перспективны в качестве косметических добавок, катализаторов, солнечных элементов, пищевых добавок и компонентов фильтров для очистки воды. При этом наночастицы TiO₂ производятся самыми разными методами, включая золь-гель, гидротермальный, соосаждение и др. В процессе получения и использования наночастицы через различные пути могут попадать в водные среды и взаимодействовать с живыми организмами.

Литературный обзор также показал, что при определенных условиях наночастицы TiO₂ могут проявлять токсичность, которая зависит от их агрегационного состояния, а также свойств и состава самих наночастиц pH. При этом на взаимодействие с аминокислотами, основными компонентами белков, влияют свойства самих наночастиц, pH и состав аминокислот. Однако,

в силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию рН на взаимодействие наночастиц с аминокислотами.

Целью выпускной квалификационной работы являлось определение влияния рН и типа аминокислот на агрегацию и седиментацию наночастиц TiO₂ разного состава и размера в водных суспензиях.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- провести дисперсионный анализ наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота,

- определить влияние рН и кислотности аминокислот на размер и заряд поверхности с помощью метода динамического рассеяния света,

- определить влияние рН и кислотности аминокислот на кинетику седиментации с помощью метода спектрофотометрии.

ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Цель данного раздела выпускной квалификационной работы – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской программы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки;
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1. Анализ конкурентных технических решений

С помощью анализа конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения, возможно провести оценку эффективности научной разработки и определить ее направление для будущего развития. В процесс исследования рассматривались две конкурирующие разработки:

- 1) Изучить влияние нейтрального рН на агрегацию и седиментацию наночастиц TiO_2 в суспензии аминокислот.

2) Изучить влияние кислых и щелочных значений рН на агрегацию и седиментацию наночастиц TiO_2 в суспензиях аминокислот.

Сравнение разработок-конкурентов и разработки данного НИ с точки зрения технических и экономических критериев оценки эффективности приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К ₁	К ₂
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Повышение производительности пользователей	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
Энергоэффективность	0,15	5	4	2	0,75	0,60	0,30
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,10	4	1	5	0,40	0,10	0,50
Высокая чистота	0,10	5	2	3	0,50	0,20	0,30
Потребность в ресурсах памяти	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,35
Простота эксплуатации	0,05	5	2	2	0,25	0,10	0,10
Экономические критерии оценки эффективности							
Уровень проникновения на рынок	0,10	5	5	3	0,50	0,50	0,15
Финансирование научной разработки	0,05	5	5	3	0,25	0,25	0,15
Послепродажное обслуживание	0,10	5	3	4	0,50	0,50	0,40
Наличие сертификации разработки	0,10	2	4	5	0,20	0,40	0,50
Конкурентоспособность продукта	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Срок выхода на рынок	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Итого	1	56	44	45	4,35	3,55	3,40

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания, определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента, V_i – вес показателя (в долях единицы), B_i – балл i -го показателя: $K_{\phi} = \sum V_i \cdot B_i = 4,35$; $K_1 = \sum V_i \cdot B_i = 3,55$; и $K_2 = \sum V_i \cdot B_i = 3,40$.

Рассчитав конкурентоспособность влияния различных значений pH на агрегацию и седиментацию наночастиц TiO_2 в суспензиях аминокислот, можно сказать, что конкурентоспособность системы K_{ϕ} составляет 4,35, K_1 – 3,55, K_2 – 3,40. В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что предлагаемое решение обладает конкурентоспособностью. Предлагаемые решения характеризуются простыми операционными процессами и высокими чистотами характеристиками производимой продукции.

4.1.2. SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта проведен SWOT-анализ. Представим интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 4.2–4.5.

Таблица 4.2 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	-	-	-	-	-
	B2	-	+	-	-	-
	B3	-	+	-	+	-
	B4	-	+	-	+	-
	B5	+	+	-	-	-

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	-	-	-	+	-
	B2	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	+	+	-	-	-
	У2	-	-	-	-	-

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	-	-	-	+	-
	У2	-	+	-	-	-

Результаты выполнения SWOT-анализа представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта</p> <p>C1. Низкая стоимость исходного сырья</p> <p>C2. Высокий уровень физико- и термомеханических свойств продукции</p> <p>C3. Взаимосвязи ТПУ с потенциальными заказчиками</p> <p>C4. Экологичность технологии</p> <p>C5. Квалифицированный персонал</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта</p> <p>Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки</p> <p>Сл2. Невысокие объемы производства</p> <p>Сл3. Риск нарушения правил безопасности и возникновения различных непредвиденных ситуаций</p> <p>Сл4. Вероятность получения брака</p> <p>Сл5. Большой срок поставок материала, используемого при проведении научного исследования</p>
<p>Возможности</p> <p>В1. Использование оборудования ИШНПТ ТПУ</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт</p> <p>В3. Внедрение технологии в производство</p> <p>В4. Участие в грантах</p> <p>В5. Выход на зарубежные рынки</p>	<p>Направления развития</p> <p>В2С2. Высокий уровень физико- и термомеханических свойств продукции позволит расширить спрос</p> <p>В3С2С4. Высокий уровень физико- и термомеханических свойств продукции и экологичность технологии являются основанием для внедрения технологии в производство</p> <p>В4С2С4. Высокий уровень физико- и термомеханических свойств продукции и экологичность</p>	<p>Сдерживающие факторы</p> <p>В1Сл4. Новейшее оборудование позволит на ранних стадиях исследование выявить и предотвратить появление брака</p>

	технологии позволит участвовать в грантах B5C1C2. Низкая стоимость исходного сырья и высокий уровень физико-механических свойств продукции является хорошим основанием для выхода на зарубежные рынки	
Угрозы У1. Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок У2. Разработка новых технологий конкурентами и снижение цен	Угрозы развития У1С1С2. Более ускоренные темпы разработки и производства и поиск технологического решения для ускорения технологического процесса	Уязвимости: У2Сл2. Разработка новых технологий для увеличения объема производства У1Сл4. Введение систем совершенствования производственных процессов для снижения брака

SWOT-анализ позволил определить факторы отрицательно влияющие на продвижение разработки на рынок. К таким факторам относятся: небольшие объемы производства; вероятность получения брака; длительность поставок материала, используемого при проведении научного исследования. Результаты анализа учтены в дальнейшей научно-исследовательской разработке.

4.2. Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Научный руководитель
	2	Календарное планирование выполнения работ	Инженер, научный руководитель

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Обзор научной литературы	Инженер
	4	Выбор методов исследования	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование эксперимента	Инженер, научный руководитель
	6	Подготовка образцов для эксперимента	Инженер
Обобщение и оценка результатов	7	Проведение эксперимента	Инженер
	8	Обработка полученных данных	Инженер
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	9	Оценка правильности полученных результатов	Инженер, научный руководитель
	10	Составление пояснительной записки	Инженер

Таким образом, выделили основные этапы работ и их содержание, а также исполнителей, выполняющие данные работы.

4.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Для оценки трудоемкости проводимых работ представим расчет показателей: трудоемкость, продолжительность одной работы, календарный коэффициент

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5} \quad (4.2)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни; t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни; t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , при этом

учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i} \quad (4.3)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни; $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни; $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой (4.3):

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал} \quad (4.4)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях; T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях; $k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{кал. инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48 \quad (4.5)$$

где $T_{кал}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{вых}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – общее количество праздничных дней в году (2023 год).

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ожгi}$, чел-дни			
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2		
1. Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	2	-	4	-	2,8	-	2,8	4
2. Календарное планирование выполнения работ	1	3	3	4	1,8	3,4	2,6	4
3. Обзор научной литературы	-	6	-	10	-	7,6	7,6	11
4. Выбор методов исследования	-	3	-	5	-	3,8	3,8	6
5. Планирование эксперимента	2	6	4	8	2,8	6,8	4,8	7
6. Подготовка образцов для эксперимента	-	5	-	7	-	5,8	5,8	9
7. Проведение эксперимента	-	15	-	20	-	17	17	25
8. Обработка полученных данных	-	10	-	15	-	12	12	18
9. Оценка правильности полученных результатов	2	3	4	5	2,8	3,8	3,3	5
10. Составление пояснительной записки		8		10	-	8,8	8,8	13
Итого:	7	59	15	84	13,5	68,5	68,5	102

Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – инженер.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Диаграмма Ганта

№	Вид работ	Исп	T_{ki} , кал. дн.	Продолжительность работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение задания и плана-графика	Исп1 Исп2	4	■ □		□	□	□	□	□	□	□			
2	Календарное планирование выполнения ВКР	Исп1 Исп2	4		■ □										
3	Обзор научной литературы	Исп2	11					□	□	□					
4	Выбор методов исследования	Исп2	6		□	□	□	□	□						
5	Планирование эксперимента	Исп2	7												
6	Проведение эксперимента	Исп2	9				□	□	□	□					
7	Анализ полученных результатов НИР	Исп2	25								□	□	□		
8	Корректировка расчетов	Исп2	18									□	□		
9	Оценка эффективности результатов	Исп2	5									□	□		
10	Составление пояснительной записки	Исп2	13												

Примечание: ■ – Исп. 1 (научный руководитель), □ – Исп. 2 (инженер)

4.3. Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования (НТИ) должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

Представим расчет потребности в материалах на НТИ в таблице в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Материальные затраты

Наименование статей	Кол-во/1 изд	Цена, руб./г	Итого затраты, руб.
Нанопорошок TiO ₂ -20	75 г	150	11250
Нанопорошок TiO ₂ -100	75 г	100	7500
Дистиллированная вода ГОСТ 6709-72, л	1	200	200
Глутаминовая кислота (Glu)	20 г	30	600
Глицин (Gly)	20 г	10	200
Аргинин (Arg)	20 г	10	200
Маски	100	5	500
Мыло туалетное ГОСТ 28546- 2002 ГОСТ 790- 89	1	50	50
Перчатки резиновые, технические ГОСТ 20010-93, пар	1 00	5	500
Итого:			21 000 руб.

Представим расчет потребности в оборудование для научных (экспериментальных) работ в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во ед.	Срок полезного использования, лет	Время использования, мес.	Цена оборудования, тыс. руб.	Амортизация
1	Аналитические весы ALC-110d4 (Acculab, Россия, ±0,0001 г)	1	5	1	200	3333
2	pH-метр ST3100 (Ohaus, Россия)	1	5	1	60	1000
3	Магнитная мешалка MS 300 (Biosan, Россия, 300 об/мин)	1	5	1	26	433
4	УЗ ванна ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 120 Вт, 40 кГц)	1	10	1	20	167
5	Электронный микроскоп JEM- 1400 (Jeol, Япония)	1	10	0,5	3000	12500
6	Спектрофотометр PD-303 (Arel, Япония)	1	10	1	245	2042
Итого:						19475 руб.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n},$$

где n – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{N_A \cdot I}{12} \cdot m,$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Представим расчет потребности в трудовых ресурсах для научных (экспериментальных) работ в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Расчет основной заработной платы исполнителей научных (экспериментальных) работ

Исполнители НИ	$Z_m, руб$	k_{np}	k_d	k_p	$Z_m, руб$	$Z_{дн}, руб$	$T_p, раб.дн.$	$Z_{осн}, руб$
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	13,5	28988,6
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	68,5	119402,4
Итого:								148391

Отметим, что величину расходов по заработной плате определили с учетом трудоемкости выполняемых работ. В состав основной заработной платы включается оплата по окладу, премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 30 % от оклада, работников, непосредственно занятых выполнением НИИ. Основная заработная плата $Z_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (4.6)$$

где $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 8).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.} \quad (4.7)$$

где Z_m – должностной оклад работника за месяц; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб.дн.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{он} = \frac{Z_m \cdot M}{F_о} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.} \quad (4.8)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{пр} + k_о) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (4.9)$$

– для инженера:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{пр} + k_о) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

где $Z_{мс}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_д$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (4.11)$$

– для инженера:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (4.12)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

Таблица 4.13 – Баланс рабочего времени исполнителей

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52/14	104/14
- выходные дни		
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48/5	24/10
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Представим расчет отчислений во внебюджетные фонды (страховые отчисления). Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (4.13)$$

– для инженера:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.}, \quad (4.14)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2023 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

Накладными расходами учитываются прочие затраты организации, такие как: печать и ксерокопирование проектировочных документов, оплата услуг связи.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет НИ «Дисперсионные и седиментационные свойства наночастиц в гидрозолле» по форме, приведенной в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Бюджет затрат проекта

Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов
19475	21000	148391	22258,7	51194,9	262319,6

Величина накладных расходов определяется по формуле (4.16):

$$Z_{нак} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр} \quad (4.15)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы (0,2).

$$Z_{нак} = (Z_{м} + Z_{з} + Z_{внеб}) \cdot 0,2 \quad (4.16)$$

$$Z_{нак} = 262319,6 \cdot 0,2 = 52463,9 \text{ руб.}$$

Определение бюджета на проект приведено в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Бюджет затрат на проектирование закалочной установки

Наименование	Текущий Проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Материальные затраты проекта	21000	1986,3	2336,5
2. Специальное оборудование	19475	72305	60987
3. Затраты по основной зарплате	148391	156963	140325
4. Затраты по дополнительной зарплате	22258,7	15985,2	14765,12
5. Отчисления во внебюджетные фонды	51194,9	69238,49	52238,49
6. Накладные расходы	52463,9	63432,9	51025,3

Наименование	Текущий Проект	Аналог 1	Аналог 2
Бюджет затрат на проектирование, руб.	278783,5	339910,9	321677,4

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

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегрального показателя финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{Ана.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4,17)$$

где $I_{\text{финр}}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

$$\Phi_{\text{тек.пр.}} = 278783,5 \text{ руб.}, \Phi_{\text{исп.1}} = 339910,9 \text{ руб.}, \Phi_{\text{исп.2}} = 321677,4 \text{ руб.}$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{тек.пр.}} = \frac{\Phi_{\text{тек.пр.}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{278783,5}{339910,9} = 0,82$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Ана.1}} = \frac{\Phi_{\text{Ана.1}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{339910,9}{339910,9} = 1$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Ана.2}} = \frac{\Phi_{\text{Ана.2}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{321677,4}{339910,9} = 0,95$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по трем вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшим перевесом признан считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов выполнения НИР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (табл.4.16).

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1. Ремонтпригодность	0,1	5	4	4
2. Стабильность работы	0,1	5	4	5
3. Долговечность	0,15	5	3	4
4. Безопасность при использовании установки	0,2	5	4	4
5. Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
6. Потребность в ресурсах памяти	0,15	5	4	5
7. Простота эксплуатации	0,15	5	4	3

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p1} = 0,1 * 5 + 0,1 * 5 + 0,15 * 5 + 0,2 * 5 + 0,15 * 5 + 0,15 * 5 + 0,15 * 5 = 4,1$$

$$I_{p2} = 0,1 * 4 + 0,1 * 4 + 0,15 * 3 + 0,2 * 4 + 0,15 * 4 + 0,15 * 4 + 0,15 * 4 = 3,85$$

$$I_{p3} = 0,1 * 4 + 0,1 * 5 + 0,15 * 4 + 0,2 * 4 + 0,15 * 3 + 0,15 * 5 + 0,15 * 3 = 3,95$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{Ана.і} = \frac{I_{pi}}{I_{финр.і}} \quad (4,19)$$

$$I_{тек.пр.} = \frac{4,1}{0,63} = 6,51 ; I_{Ана.1} = \frac{3,85}{1} = 3,85 ; I_{Ана.2} = \frac{3,95}{0,95} = 4,16$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (табл.4.17).

Таблица 4.17 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,63	1	0,95
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,1	3,85	3,95
3	Интегральный показатель эффективности	6,51	3,85	4,16
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,59	0,64

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 1 (текущий проект). Наш проект является более эффективным по сравнению с конкурентами.

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество календарных дней для выполнения работ составляет 102 дней; общее количество дней, в течение которых работал инженер, составляет 98 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 20 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 278783,5 руб;

4. Результат оценки эффективности ИР показывает следующие выводы:

1) значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,1, по сравнению с 3,85 и 3,95;

2) значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 6,51, по сравнению с 3,85 и 4,16, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

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

Магистерская диссертация посвящена исследованию коллоидных свойств наночастиц (НЧ) в растворе аминокислоты. Объекты исследования – наночастицы TiO_2 . Эксперименты включали приготовление суспензии НЧ TiO_2 . Проводилось ультразвуковое перемешивание (120 Вт). Затем распределение частиц по размерам и заряд измеряли с помощью лазерного дифрактометра Zetasizer Nano, и седиментацию наночастиц изучали с помощью спектрофотометра. Все полученного измерили и рассчитывали в программе ImageJ и Данные обрабатывали в Excel.

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

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

Рабочая зона – лаборатория (4,3·6,5 м²), с оборудованием: аналитические весы ALC-110d4, ультразвуковая ванна ODA-LQ40, Магнитная мешалка MS 300, спектрофотометр PD-303, , рН-метр ST3100, дистиллятор ДЭ-4, дозаторы марок ТермоФишер, DragonLab, Ленпипет, вытяжная система, термостат ТС-1/80, вытяжная система, термостат SNOL 20/300 LFNEс НС.

Рабочие процессы: взвешивание, приготовление раствора, измерение распределения частиц по размерам и ζ -потенциала, измерение коэффициента светопропускания, статистическая обработка данных.

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

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Правовые нормы трудового законодательства, а именно ТК РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ [117], 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 [118], 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)) [119], 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) 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.

Согласно ГОСТ 12.2.007.0-75 (Изделия электротехнические. Общие требования безопасности) [120], снижение пожарной опасности электрооборудования достигается исключением легковоспламеняющихся материалов.

Согласно ГОСТ Р 56748.1-2015 (Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения) [121], 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. Проводится скрининговые медицинские обследований органов дыхания работников. Меры безопасности ингаляции НЧ и попадания внутрь организма: технические меры (вентиляция), СИЗ, СИЗОД.

5.2. Производственная безопасность

Работа в данной лаборатории и оборудованием на ее базе связана с некоторыми вредными и опасными производственными факторами, подробное описание которых представлено далее. Вредные и опасные производственные факторы были определены из ГОСТ 12.0.003-2015 [122].

Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды, представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Нормативные документы
Факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов	[123]
Связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания, то есть с аномальным физическим состоянием воздуха и (или) аэрозольным составом воздуха	[124, 119]
Связанные с акустическими колебаниями в производственной среде и характеризующиеся повышенным уровнем ультразвуковых колебания	[125]
Недостаток необходимого искусственного освещения	[126]
Химические вещества, косвенно действующие на организм работающего, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, попадать в организм, и т.п.	[119]
Вещества, обладающие избирательной токсичностью на органы и (или) системы при многократном или продолжительном воздействии	[127]

Анализ опасных и вредных производственных факторов

1) *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 [120], не требующие специального заземления.

2) *Связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания, то есть с аномальным физическим состоянием воздуха и (или) аэрозольным составом воздуха.* Источник фактора – НЧ TiO₂. Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 [128], ГОСТ 4461-77 [129], ГОСТ Р 56748.1- 2015 [121] рабочее помещение должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. При работе НЧ TiO₂ следует применять СИЗ (одежда и СИЗ органов дыхания (СИЗОД)). Следует включать и выключать вентиляцию за 30 минут до начала, и после окончания работ. Кислоты в вытяжном шкафу в

стеклянной герметичной посуде. Щелочей – в полиэтиленовой таре. Створки вытяжного шкафа поднимать <20...30 см, чтобы в шкафу находились руки, а лицо за стеклом во избежание попадания брызг.

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

3) *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 5.2.

Таблица 5.2 – Допустимые уровни звукового давления на рабочих местах [130]

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 [131]. Снижение влияния фактора достигается поглощающими крышками ванны и центрифуги.

3) *Недостаток необходимого искусственного освещения.* Источник фактора – люминесцентные лампы. Работник подвергается напряжению глаз. Согласно ГОСТ Р 55710-2013 (Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений), нормы освещенности приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Нормы освещенности

Наименование помещения	Освещенность Еэкс, лк	Равномерность освещенности U_0	Коэф. Пульсации Кп, %
Лаборатории	500	>0,60	>10
Фармацевтическое производство			

В лаборатории требования отвечают нормам. Рабочий стол находится между рядами светильников ЛПО 2x36-CSVT (люминисцентные лампы, 40 Вт) и боковым оконным проемом.

Анализ освещенности рабочей зоны

Нормы освещения научно-технических лабораторий, в том числе физических, стилOMETрических, спектрографических и т.п. [132] представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения научно-технических лабораторий

Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности (Г – горизонтальная, В – вертикальная) и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение КЕО е н, %		Совмещенное освещение КЕО е н, %		Искусственное освещение				
	комбинированном освещении	при боковом освещении	комбинированном освещении	при боковом освещении	освещенность, лк		показатель дискомфорта, М, не более	коэффициент пульсации освещенности, КЕО е н, %, не более	
					при комбинированном освещении	при общем освещении			
Г-0,8	3,5	1,2	2,1	0,7	500	300	400	40	10

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

Рассчитаем высоту подвеса: $h_n = H - h_{свеса} = 2,5 \text{ м} - 0,05 \text{ м} = 2,45 \text{ м}$. 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: $h = h_n - h_{pp} = 2,45 \text{ м} - 0,83 \text{ м} = 1,62 \text{ м}$.

Рассчитаем расстояние между рядами светильников: $L = \lambda * h = 1,4 * 1,62 \approx 2,27$ м. Учитываем, что критерий оптимальности расположения светильников для люминесцентных ламп ОД без защитной решётки $\lambda = 1,4$.
 Расстояние от б1 стены до торца светильника: $L/3 = 2,27/3 \approx 0,76$ м. Определим количество рядов светильников:

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

Определим количество светильников в ряду:

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

Расстояние между светильниками в ряду: $(A - n_{\text{св}} * l_{\text{св}}) / 3 = (4,3 - 2 * 1,245 \text{ м}) / 3 \approx 0,60$ 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 $N_{\text{л}} = 2(n_{\text{ряд}} * n_{\text{св}}) = 2 * (3 * 2) = 12$.

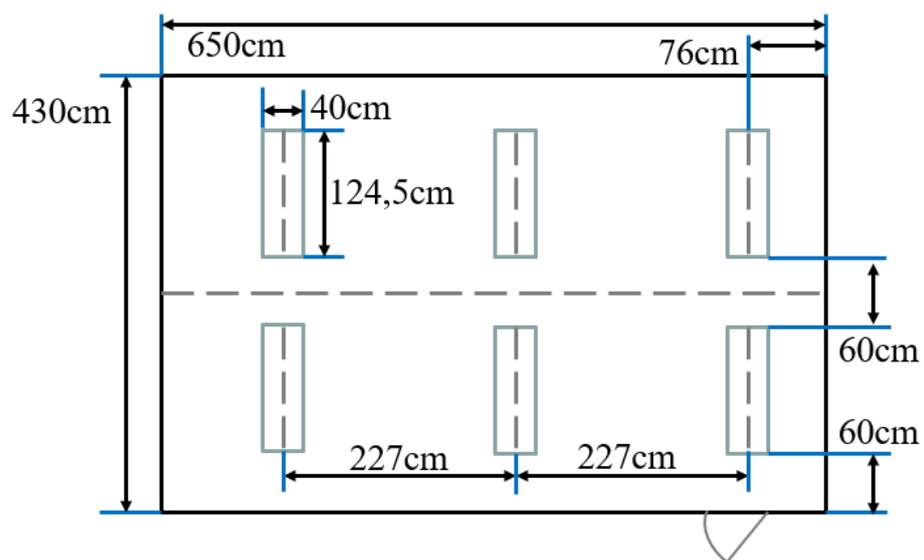


Рисунок 5.1. План помещения и размещения светильников

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 $\rho_{\text{н}}=50\%$) и индекса помещения ($i=1,60$) равен табличному значению $\eta=56\%$. Коэффициент запаса K_z для помещения со средним выделением пыли равен 1,8. Нормативная освещенность лаборатории $E_{\text{н}} = 500$ лк. Определи световой поток Φ :

$$\Phi = \frac{E_{\text{н}} \cdot S \cdot K_z \cdot Z}{N \cdot \eta} = 500_{\text{лк}} \cdot 27,95 \cdot 1,8 \cdot 1,1 / (12 \cdot 0,56) \quad (5.3)$$

где $E_{\text{н}}$ – нормируемая минимальная освещенность, k – коэффициент запаса, n – число ламп в помещении, η – коэффициент использования, Z – коэффициент равномерности.

Ближайшая стандартная лампа – ЛД 65 Вт с потоком 3750 лм. Проверка: $-10\% \leq \frac{3750_{\text{лм}} - 4118_{\text{лм}}}{3750_{\text{лм}}} \cdot 100\% \leq +20\% = > -10\% \leq -9,8\% \leq 20\%$

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

5.3. 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 атмо-, гидро-, литосферы и работников. При оценке нанотоксичности требования безопасности обращаются к научной литературе.

Воздействие на атмосферу в проектируемом решении: выбросы из вентиляционных систем, содержащие низкие концентрации НЧ TiO_2 и реагентов. Источники загрязнения – нанопорошки TiO_2 .

Высвобождение НЧ вызывают глобальные загрязнения [133]: кислотные дожди, отложения в водоемах. Актуальны риски болезней легких работников от ингаляции веществ.

ПДК в рабочей зоны равны: НЧ TiO_2 – 7 мг/м³. Нормы в атмосфере городских поселений равны [127]: НЧ TiO_2 – ПДК_{ср.сут.} = 10 мг/м³.

В лаборатории ПДК НЧ TiO_2 не превышают норм. Меры защиты атмосферы осуществляются в рамках требований [119] 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 TiO_2 . Загрязнители – суспензии и растворы в сточных водах. Химическая лаборатория – источник более разнообразных стоков в гидросферу [133]. Химические вещества изменяют свойства воды (рН, ПАВ, жёсткость), повреждают коррозией турбины очистных сооружений Томска. Отчего, во-первых, поступает вода низкого качества [133]. Возникает необходимость в дополнительных методиках нейтрализации [134], ионного обмена и сорбции [135] сточной воды лаборатории. В п.11 ГОСТа 17.1.3.13-86 [136] сообщается, что если концентраций вредных веществ, подлежащих сбросу в канализационную сеть, не превышают норм, то предварительная очистка воды не требуется.

Воздействие на литосферу в проектируемом решении: коагуляция и седиментация взвешенных НЧ TiO_2 на близлежащей территории. Источники – нанопорошки TiO_2 . Загрязнители – НЧ TiO_2 , которые прилипают к обуви и диффундируют через вентиляцию, седиментируют на территории.

Попав в почву, влияние НЧ TiO_2 уникально от разнообразия их коллоидных свойств и реакционной активности. ПДК вредных веществ в почве регламентируется СанПиН 1.2.3685-21 [137]. Для частиц TiO_2 – ПДК= 66,89 мг/кг.

В лаборатории контактирующие с НЧ TiO_2 отходы, согласно [121], утилизируются отдельно. Проводится периодическая только влажная уборка [119].

Воздействие на селитебную зону: НЧ TiO_2 и реагентов способны преодолеть фильтры вентиляции, попасть в атмосферу, на близлежащую

жилую территорию; НЧ TiO_2 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).

5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В лаборатории возможны чрезвычайные ситуации (ЧС): пожар; разлив концентрированных веществ и случайное высвобождение НЧ TiO_2 .

Пожар. Причины возгорания в лаборатории: токи короткого замыкания электрооборудования, перегрузка, неисправность ноутбука или электросети. 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) [137]. Изоляция приборов должна защищать человека от поражения электрическим током [120].

В лаборатории наиболее вероятно возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера. На случай возникновения чрезвычайной ситуации в лаборатории должен быть предусмотрен следующий комплекс мероприятий:

- 1) необходимо эвакуировать людей или укрыть их в защитных сооружениях;
- 2) обеспечить людей индивидуальными средствами защиты;
- 3) организовать медицинскую помощь пострадавшим.

Согласно ГОСТу 12.1.004-91 [138], 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.



Рисунок 5.2. План эвакуации при пожарах и других ЧС

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.

5.5. Выводы по разделу

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 TiO_2 . Безопасность при пожаре обеспечена.

Лаборатория по электробезопасности характеризуется как пыльное помещение с химически активной средой [139], 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) [127]. По взрывопожарной и пожарной опасности помещение лаборатории приписывается к категории А (повышенная взрывопожаро-опасность) [140].

А НЧ TiO_2 , указываются 4 категорией (по обращению с отходами производства и потребления в части, касающейся отходов IV класса опасности [127].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Godymchuka 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.
3. Sowmiya M., Senthilkumar K. Adsorption of proline, hydroxyproline and glycine on anatase (001) surface: a first-principle study // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2016. – Vol. 135. – P.12.
4. 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. 362-375.
5. Liu S., Meng X., Perez-Aguilar J.M., Zhou R. An insilico study of TiO₂ nanoparticles interaction with twenty standard amino acids in aqueous solution // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol.6. – P. 37761.
6. ISO/TS 80004-1:2015 – “Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms”. International Organization for Standardization. 2015. Retrieved 08.01.2018.
7. Тезаурус Роснано. Электронный ресурс: <https://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1399>
8. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol.12. – P.908-931. Buzea C., Pacheco I. Nanomaterials and their classification // *Advanced Structured Materials*. – 2017. – Vol. 62. – P.3-45.
9. Strambeanu N., Demetrovici L., Dragos D., Lungu M. Nanoparticles: definition, classification and general physical properties // *Nanoparticles Promises and Risks*. – 2014. – Vol. 1. – P.3-8

10. Shao Y., Gao H., Tang Q., Liu Y., Liu J., Zhu Y., Zhang J., Li L., Hu X., Ba Z. Ultra-fine TiO₂ nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous structure for improving the hydrogen storage performance of MgH₂ // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 585. – P.152561
11. Oh J., Jeong J., Eom T., Baek S., Myoung J. Enhanced light-emission efficiency of multi-color electrochemiluminescence displays using electrochemical Au nanoparticle catalysts with three dimensional ZnO nanorod electrodes // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 416. – P.129202.
12. Uçar A., Tığ G. A., Er E. Recent advances in two dimensional nanomaterial-based electrochemical (bio)sensing platforms for trace-level detection of amino acids and pharmaceuticals // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 162. – P.117027
13. Kim Y.K. Nanotechnology-based advanced coatings and functional finishes for text // *Smart Textile Coatings and Laminates (Second Edition)*. – 2019. – Vol.12. – P.189-203
14. Yang D., Yang G., Sun Q., Gai S., He F., Dai Y., Zhong C., Yang P. Carbon-dot-decorated TiO₂ nanotubes toward photodynamic therapy based on water-splitting mechanism // *Advanced Healthcare Materials*. – 2018. – Vol.7. – P. 10
15. Vallejos S., Stoycheva T., Umek P., Navio C., Snyders R., Bittencourt C., Llobet E., Blackman C., Moniz S., Correig X. Au nanoparticle-functionalised WO₃ nanoneedles and their application in high sensitivity gas sensor devices // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol.47. – P.565-567
16. Kim H., Oh Y., Hwang J. Y., Moon S. Y., Lee M. W. High-performance continuous carbon fiber composite filament via solution process // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – Vol.115. – P.466-475.
17. Yang J., Zhang L., Zhou Q., Chen F., Stenzel M., Gao F., Liu C., Yuan H., Li H., Jiang Y. Self-assembled anionic and cationic Au nanoparticles with Au nanoclusters for the exploration of different biological responsiveness in cancer therapy // *Nanoscale Advances*. – 2021. – Vol.3. – P. 2812-2821

18. Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Товстун С.А., Гак В.Ю., Марты́анова Е.Г., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки InP@ZnS: неоднородное уширение и распределение времен жизни люминесценции // Химия высоких энергий. – 2016. – Vol.50. – P. 417-422
19. Калинин Н.В., Емельяненко А.В. Влияние сферических наночастиц на упорядочение и фазовые переходы в нематических жидких кристаллах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2013. – Vol.4. – P. 24–33
20. Шишкова Д.К., Глушкова Т.В., Ефимова О.С., Попова А.Н., Малышева В.Ю., Колмыков Р.П., Исмагилов З.Р., Гутаковский А.К., Живодков Ю.А., Кожухов А.С., Долганюк В.Ф., Барбараш О.Л., Кутихин А.Г. Сравнение морфологических и химических свойств сферических и игольчатых кальций-фосфатных бионов // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. – 2019. – Vol.8. – P.59–69
21. Cathcart N., Kitaev V. Multifaceted prismatic silver nanoparticles: synthesis by chloride-directed selective growth from thiolate-protected clusters and SERS properties // Nanoscale. – 2012. – Vol.4. – P. 6981–6989
22. Sundrarajan M., Vama K., Bhavani M., Jegatheeswaran S., Ambika S., Sangili A., Nithya P., Sumathi R., Obtaining titanium dioxide nanoparticles with spherical shape and antimicrobial properties using *M. citrifolia* leaves extract by hydrothermal method // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol.171. – P.117-124
23. Rashid U., Liang H., Ahmad H., Abbas M., Iqbal A., Hamed Y.S. Study of (Ag and TiO₂)/water nanoparticles shape effect on heat transfer and hybrid nanofluid flow toward stretching shrinking horizontal cylinder // Results in Physics – 2021. – Vol.21. – P.2211-3797
24. Tang Y., Chen Y., Liu X., Wang C., Zhao Y., Chen R., Shan B. Facet-dependent activity of shape-controlled TiO₂ supported Au nanoparticles for the water–gas shift reaction // Catalysis Science and Technology. – 2022. – Vol.12. – P.1530-1538

25. Lalabadi M. A., Hashemi H., Feng J., Jafari S. M. Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2020. – Vol.284. – P.102250.
26. Han J., Zhao D., Li D., Wang X., Jin Z., Zhao K. Polymer-Based Nanomaterials and Applications for Vaccines and Drugs // *Polymers.* – 2018. – Vol.10. – P. 31.
27. Chaudhary J., Tailor G., Yadav B.L., Michael O. Synthesis and biological function of nickel and copper nanoparticles // *Heliyon.* – 2019. – Vol.5. – P.01878.
28. Al-hijazi A. Y., Hasan N., Nasr B. K., Al-Khafaji H. H. J., Al-Khafaji B., Alanssari B.F.A., Jalil A. T. Recent advances in the use of inorganic nanomaterials as anti caries agents // *Heliyon.* – 2023. – Vol.9. – P.e15326.
29. Gahlawat G., Choudhury A.R. A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes // *RSC Advances.* – 2019. – Vol.9. – P. 12944-12967
30. Leyva-Porras C., Toxqui-Teran A., Vega-Becerra O., Miki-Yoshida M., Rojas-Villalobos M., García-Guaderrama M., Aguilar-Martínez J.A. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – Vol. 647. – P. 627-636.
31. Arthi G., Archana J., Navaneethan M., Ponnusamy S., Hayakawa Y., Muthamizhchelvan C., Ramaraj S.G. Solvothermal synthesis of 3D hierarchical rutile TiO₂ nanostructures for efficient dye-sensitized solar cells // *Materials Letters.* – 2023. – Vol.337. – P. 133961
32. Yang L., Liu X., Wang C., Liu Z., Feng X. Influence of calcination temperatures on the anatase and rutile mixed phase composition and photocatalytic activity of the carbon doped mesoporous TiO₂ // *Optical Materials.* – 2022. – Vol.133. – P.112997
33. Rosi H., Kalyanasundaram S. Synthesis, characterization, structural and optical properties of titanium-dioxide nanoparticles using *Glycosmis cochinchinensis*

- leaf extract and its photocatalytic evaluation and antimicrobial properties // World News of Natural Sciences. – 2018. – Vol. 17. – P.1-15.
34. Nabi G., Raza W., Tahir M. B. Green synthesis of TiO₂ nanoparticle using cinnamon powder extract and the study of optical properties // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2020. – Vol. 30. – P. 1-5
35. Huaming Y., Ke Z., Rongrong S., Xianwei L., Xiaodan D., Yongmei Y. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 413. – P.302-306
36. Wingkei H., Jimmy C.Y., Shuncheng L. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Vol.179. – P. 1171-1176
37. Parida K.M., Brundabana N. Synthesis of mesoporous TiO₂-xNx spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photo-catalytic activity under visible light illumination // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 333. – P. 269-276
38. Malekshahi Byranvand M., Nemati Kharat A., Fatholahi L., Malekshahi B. Z. A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods // Journal of nanostructures. – 2013. – Vol.3. – P.1-9
39. Bessergenev V.G., Pereira R.J.F., Mateus M.C., Khmelinskii I.V., Vasconcelos D.A., Nicula R., Burkel E., Botelho do Rego A.M., Saprykin A.I. Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 503. P. 29-39
40. Nabi G., Majid A., Riaz A., Alharbi T., Kamran M.A., Al-Habardi M. Green synthesis of spherical TiO₂ nanoparticles using Citrus Limetta extract: Excellent photocatalytic water decontamination agent for RhB dye // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – Vol. 129. – P.108618

41. Karan S, Divyesh P, Chirag S, Sanjay K, Sadaf J. Surface morphology and optical properties of sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles: Effect of Co, Pd and Ni-doping // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 50. – P.2576-2580
42. Xiaofei Q., Yanhua S., Ye S., Hongguang Z., Huan Z., Zhan S., Haifeng Z. Controllable synthesis and luminescence properties of TiO₂:Eu³⁺ nanorods, nanoparticles and submicrospheres by hydrothermal method // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 38. – P. 193-197.
43. Prakash T., Navaneethan M., Archana J., Ponnusamy S., Muthamizhchelva n C., Hayakawa, Y. Synthesis of TiO₂ nanoparticles with mesoporous spherical morphology by a wet chemical method // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 82. – P. 208-210
44. Senic Z., Bauk S., Todorovic M. V., Pajic N., Samolov A., Rajic D. Application of TiO₂ Nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles // *Scientific Technical Review*. – 2011. – Vol.61. – P.63-72.
45. Annachiara B., Filippo P. TiO₂ in the food industry and cosmetics. In “Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications” // *Metal Oxides* ed. Parrino F., Palmisano L., – Elsevier Inc. All, 2021. – Vol. 11. – P.351-373.
46. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review // *Water Research*. – 2010. – Vol.44. – P.2997–3027.
47. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Runo F., Carles R., Privitera V., Grimaldia M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – Vol.123. – P.394-402.
48. Chowdhury I.H., Ghosh S., Naskar M.K. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO₂ and Ag-TiO₂ nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42. – P.2488-2496.
49. Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A. Bac- tericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1999. – Vol.65. – P.4094–4098.

50. Cai R., Hashimoto K., Itoh K., Kubota Y., Fujishima A. Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – Vol.64. – P.1268–1273.
51. Tzu-Ying L., Wen-Chien L. Killing of cancer cell line by photoexcitation of folic acid-modified titanium dioxide nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2009. – Vol.204. – P.148-153.
52. 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.
53. Mahesh V., Rashmi W., Mohammad K., Priyanka J., Nabisab M.M., Hitesh P. Synthesis of hybrid graphene/TiO₂ nanoparticles based high-temperature quinary salt mixture for energy storage application // Journal of Energy Storage. – 2020. – Vol.31 – P. 101540.
54. Wu J., Bosker T., Vijver M.G., Peijnenburg W.J.G.M. Trophic transfer and toxicity of (mixtures of) Ag and TiO₂ nanoparticles in the lettuce–terrestrial snail food chain // Environ. Sci. Technol. – 2021. – Vol.55 – P. 16563–16572
55. Verma S.K., Nisha K., Panda P.K., Patel P., Kumari P., Mallick M.A., Sarkar B., Das B. Green synthesized MgO nanoparticles infer biocompatibility by reducing in vivo molecular nanotoxicity in embryonic zebrafish through arginine interaction elicited apoptosis // Science of The Total Environment. – 2020. – Vol.713 – P.136521
56. Kolarova N., Napiórkowski P. Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota // Ecohydrology and Hydrobiology. – 2021. – Vol.21 – P.665-668
57. Kuehr S., Kosfeld V., Schlechtriem C. Bioaccumulation assessment of nanomaterials using freshwater invertebrate species // Environmental Sciences Europe. – 2021. – Vol.33 – P.9

58. Gurr J., Wang A.S.S., Chen C., Jan K. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells // *Toxicology*. – 2005. – Vol.213 – P. 66-73
59. Wang W., Zhu S., Li N., Xie S., Wen C., Luo X. Enhanced Cd²⁺ adsorption and toxicity for microbial biofilms in the presence of TiO₂ nanoparticles // *Environmental Pollution*. – 2022. – Vol.314 – P.120239
60. Zhang J., Xie X., Li Q., Wang J., Zhang S. Combined toxic effects of TiO₂ nanoparticles and organochlorines on *Chlorella pyrenoidosa* in karst area natural waters // *Aquatic Toxicology*. – 2023. – Vol.257 – P.106442
61. Verma S.K., Nandi A., Sinha A., Patel P., Jha E., Mohanty S., Panda P.K., Ahuja R., Mishra Y.K., Suar M. Zebrafish (*Danio rerio*) as an ecotoxicological model for nanomaterial induced toxicity profiling. *Precis // Biology Precision Nanomedicine*. – 2021. – Vol.4 – P. 750-782
62. ГОСТ Р 51109-97. Промышленная чистота. Термины и определения.
63. Протопопов А.В. Лекции по коллоидной химии. Алтайский государственный университет, 2013. – 8 с. Электронный ресурс. Режим доступа:
http://download.altstu.ru/cabinet/teacher/508/Lektsii_po_kolloidnoy_khimii.pdf
64. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Ленинград: Химия, 1973. – 152с.
65. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Москва: Наука, 1978. – 368 с.
66. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М: Наука, 1985. – 398с.
67. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – М: Химия, 1982. – 185 с.
68. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Получение, очистка и исследование процесса коагуляции коллоидного раствора. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 24 с.

- Электронный ресурс. Режим доступа:
<https://portal.tpu.ru/SHARED/m/MEV/learn/collchem/Tab3/Koagulazia.pdf>
69. Коньгин С.Б., Иваняков С.В. Процессы седиментации в дисперсных системах. Методические указания к самостоятельной работе. – СамГТУ, 2009. – 21 с.
70. Котов В.В., Перегончая О.В. Курс лекций по физической и коллоидной химии. Воронеж: ВГАУ им. императора Петра I, 2018. – 179 с. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://chemistry.vsau.ru/wp-content/uploads/2018/02/2017-Физическая-химия-лекции.pdf>
71. Протопопов А.В., Комарова Н.Г. Лабораторный практикум по коллоидной химии: Методическое пособие. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2011. – 68 с. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://studfile.net/preview/1826237/page:11/>
72. Егорова Е.В., Поленов Ю.В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие. – Иваново: ИГХТУ, 2008. – 84 с. Электронный ресурс. Режим доступа: https://www.isuct.ru/nhit/fkh/files/Егорова_ПЯиДС.pdf
73. Протопопов А.В., Комарова Н.Г. Лабораторный практикум по коллоидной химии: Методическое пособие. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2011. – 68 с. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://studfile.net/preview/1826237/page:11/>
74. Улитин М.В., Филиппов Д.В., Федорова А.А. Поверхностные явления. Адсорбция. Учебное пособие. Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2014. – 206 с
75. Russo P. S., Streletzky K. A., Huberty W., Zhang X. Nadia Edwin Chapter 12 - Characterization of polymers by dynamic light scattering // Molecular Characterization of Polymers. – 2021. – P. 441-498.
76. Андреева О.В., Андреева Н.В., Дроздов А.А., Кузьмина Т.Б., Исмагилов А.О., Чигрин Р.Н., Экспериментальный практикум по оценке

распределения частиц по размерам в наносuspensions и нанoemulsions, СПб: Университет ИТМО. –2016. – 30 с.

77. Годымчук А.Ю., Сенатова С.И. Определение агрегационной устойчивости промышленных наночастиц в физиологических жидкостях. Методические указания к выполнению лабораторных работ для слушателей программы повышения квалификации. – М: Изд-во «МИСиС». – 2013. – 26 с.
78. Wei W., Chun L., Jian L., ChengZhi H. Mercuric ions induced aggregation of gold nanoparticles as investigated by localized surface plasmon resonance light scattering and dynamic light scattering techniques. // *Sci. China Chem.* –2013. – Vol.56. – P806-812.
79. Shukla A., Kiselev M.A., Hoell A., Neubert R.H.H., Characterization of nanoparticles of lidocaine in w/o micro emulsions using small-angle neutron scattering and dynamic light scattering // *Pramana.* –2004. – Vol.63. – P.291-295.
80. Блишниковa А.А. Спектрофотометрия и фотоэлектроколориметрия в анализе лекарственных средств: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 92 с.
81. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с:
82. Qiu Y., Mu Z., Wang N., Wang X., Xu M., Li H. The aggregation and sedimentation of two different sized copper oxide nanoparticles in soil solutions: Dependence on pH and dissolved organic matter // *Science of the Total Environment.* – 2020. – Vol.731. – P.139215.
83. Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., Lowry G.V. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions // *Environmental Science and Technology.* – 2007. – Vol.41(1). – P. 284-290.
84. Peng Y.-H., Tsai Y.-C., Hsiung C.-E., Lin Y.-H., Shih Y.-H. Influence of water chemistry on the environmental behaviors of commercial ZnO nanoparticles in

- various water and waste water samples // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol.322. – P.348-356.
85. Zheng X., Li Y., Chen D., Zheng A., Que Q. Study on analysis and sedimentation of alumina nanoparticles // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2019. – Vol.16. – P.510
86. Guzman K.A.D., Finnegan M.P., Banfield J.F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – Vol.40. – P. 7688-7693.
87. Liu X., Chen G., Su C. Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 363. – P. 84-91.
88. Vranova V., Rejsek K., Skene K.R., Formanek P. Non-protein amino acids: plant, soil and ecosystem interactions // *Plant and Soil*. – 2011. – Vol. 342. – P.31-48.
89. Badetti E., Calgaro L., Falchi L., Bonetto A., Bettiol C., Leonetti B., Ambrosi E., Zendri E., Marcomini A. Interaction between copper oxide nanoparticles and amino acids: influence on the antibacterial activity // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – P. 792.
90. 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.
91. Santosh A., Remant B.K.C., Narayan B., Chul K.K., Hak Y.K. Study of electrolyte induced aggregation of gold nanoparticles capped by amino acids // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 299. – P. 191-197.
92. Rodrigo M., Yasser A., Kerstin J., Peter J.D., Ian P.T. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles. // *Chemosphere*. – 2011. – Vol. 83. – P. 545-551.

93. Pu W., Zhao H., Huang C., Wu L, Xu D. Visual detection of arginine based on the unique guanidino group-induced aggregation of gold nanoparticles // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 764. – P. 78-83.
94. Elena B., Loris C., Laura F., Alessandro B., Cinzia B., Benedetta L., Emmanuele A., Elisabetta Z., Antonio M. Interaction between copper oxide nanoparticles and amino acids: influence on the antibacterial activity // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – P. 792.
95. 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.
96. Kim K., Kim T., Kim H., Kim H., Gwak G., S. Paek, Oh J. Colloidal behaviors of ZnO nanoparticles in various aqueous media // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. – 2012. – Vol. 4. – P.121–131.
97. Sebastian P.S., Paula F.G., Georg K.M., Fabian A.B., Stefan H., Sebastian G., Sonja B. Nature of interactions of amino acids with bare magnetite nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 23032–23041
98. Klementina P., Mojca P., Irena K.C., Gregor M., Ksenija K., Alenka M., Sašo G., Darko M. Adsorption of Amino Acids, Aspartic Acid, and Lysine onto Iron-Oxide Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – P. 14372–14381.
99. Begonja S., Rodenas L.A.G., Borghi E.B., Morando P.J. Adsorption of cysteine on TiO₂ at different pH values: Surface complexes characterization by FTIR-ATR and Langmuir isotherms analysis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. -2012. – Vol. 403. – P. 114-120
100. Sebastian P. S., Paula F. G., Georg K. M., Fabian A. B., Stefan H., Sebastian G., Sonja B. Nature of interactions of amino acids with bare magnetite nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – P.40.
101. Imali A.M., Vicki H.G. Histidine adsorption on TiO₂ nanoparticles: an integrated spectroscopic, thermodynamic, and molecular-based approach

- toward understanding nano-bio interactions // *Langmuir*. - 2014. – Vol. 30. – P.29
102. Qiu T., Barteau M.A. STM study of glycine on TiO₂(110) single crystal surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 303. – P. 229-235.
103. Köppen S., Bronkalla O., Langel W. Adsorption configurations and energies of amino acids on anatase and rutile surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – P.35.
104. Sousa M.H., Rubim J.C., Sobrinho P.G., Tourinho F.A. Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Vol. 225. – P. 67-72
105. Bian S., Imali A. M., Thilini R., Vicki H. G. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid // *Langmuir*. – 2011. – Vol.27. – P.6059-6068
106. Chai L., Xu Y., Li Q., Yang B., Wang X., Wang Q. Enhancement of ZnO particles aggregation and sedimentation using polysaccharide and amino acid: Importance in abiological granular sludge (ABGS) formation // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 51. – P.66-73.
107. Rebecca A. F., Astrid R. J., Bojeong K., Sara L. I., R. Lee P., Philippe C. B. Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles // *Environmental Science and Technology*. – 2009. –Vol. 43. – P. 1354–1359
108. Wu A., Zhao X., Yang C., Wang J., Wang X., Liang W., Zhou L., Teng M., Niu L., Tang Z., Hou G., Wu F. A comparative study on aggregation and sedimentation of natural goethite and artificial Fe₃O₄ nanoparticles in synthetic and natural waters based on extended Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (XDLVO) theory and molecular dynamics simulations // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Vol. 435. – P. 128876

109. Dai H., Han T., Cui J., Li X., Abbasi H. N., Wang X., Guo Z., Chen Y. Stability, aggregation, and sedimentation behaviors of typical nano metal oxide particles in aqueous environment // *Journal of Environmental Management*. – 2022. – Vol. 316. – P. 115217
110. Properties of Common Amino Acids by Sigma Aldrich. Электронный ресурс: <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/learning-center/amino-acid-reference-chart.html#prop>
111. Hsiung C.E., Lien H.L., Galliano A.E., Yeh C.S., Shih, Y.H. Effects of water chemistry on the destabilization and sedimentation of commercial TiO₂ nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 151. – P.145-151.
112. Zhao T., Fang M., Tang Z., Zhao X., Wu F., Giesy J.P. Adsorption, aggregation and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles and nanotubes in the presence of different sources of humic acids // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol.692. – P.660-668.
113. Markus S., Tiina-Mari P., Pirjo S. Aggregation and deposition of engineered TiO₂ nanoparticles in natural fresh and brackish waters // *Journal of Physics: Conference Series*. –2010. – Vol.304. – P.012-018.
114. Jayalath S., Wu H., Larsen S.C., Grassian V.H. Surface adsorption of Suwannee river humic acid on TiO₂ nanoparticles: A study of pH and particle size // *Langmuir*. – 2008. – Vol.34 (9). – P.3136-3145
115. Loosli F., Le Coustumer P., Stoll S. TiO₂ 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
116. Turley R.S., Benavides R., Hernández-Viezcás J. Á., Gardea-Torresdey J. L. Insights on ligand interactions with titanium dioxide nanoparticles via dynamic light scattering and electrophoretic light scattering // *Microchemical Journal*. – 2018. – Vol.139. – P.333-338

117. Трудовой кодекс Российской Федерации: Трудовой кодекс РФ № 197-ФЗ (ред. от 01.03.2022)
118. Российская Федерация. Законы. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон N 426-ФЗ (ред. от 30.12.2020): [принят Государственной думой 23 декабря 2013 года]. – Москва, 2013. – 28 с.
119. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
120. ГОСТ 12.2.007.0-75. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
121. ГОСТ Р 56748.1-2015. Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения.
122. ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
123. ГОСТ 12.2.007.0-75 Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
124. ГОСТ Р 56748.1-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1 Общие положения.
125. ГОСТ 12.1.001-89 Ультразвук. Общие требования безопасности.
126. ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений
127. ГОСТ 9808-84 Двуокись титана пигментная. Технические условия.
128. МР 1.2.252209 «Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека».
129. ГОСТ 12.1.001-89. Ультразвук. Общие требования безопасности
130. ГОСТ Р 55710-2013. Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений: дата введения 2014-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200105707> (дата обращения: 1.04.2022). – Текст: электронный.
131. ГОСТ Р 55710-2013. Освещение рабочих мест внутри зданий нормы и методы измерений.

132. СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение.
133. Гайнуллина Г.Р., Федоров Г.Ю. Очистка сточных вод от кислот и щелочи // Вестник магистратуры. – 2014. – №12-1 (39). – Р. 53–55.
134. Вертинский А.П. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути усовершенствования // Инновации и инвестиции. – 2019. – №11. – Р. 257–261.
135. ГОСТ 17.1.3.13-86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения.
136. ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия.
137. МР 1.2.2522–09 Выявление наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека
138. Правила устройства электроустановок (ПУЭ). – Москва: Издательство НЦ ЭНАС, 2002. – 500 с.
139. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности
140. Постановление Правительства РФ № 2398 от 31 декабря 2020 г. Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

1. Ван Н. Влияние pH на коллоидные свойства наночастиц TiO_2 в воде // Сборник материалов II Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов», 26-28 апреля 2022 г., Томск: Изд-во ТПУ, 2022. – С. 696-700.
2. Ван Н. Влияние размера на осаждение наночастиц TiO_2 // Сборник трудов XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 18 - 21 октября 2022 г., - Москва: ИМЕТ РАН, 2022. – С.151-153.
3. Ван Н., Годымчук А.Ю., Влияние pH на коллоидные свойства наночастиц TiO_2 в растворе глицина // Сборник материалов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», 21-23 марта 2023 г., г. Минск: Изд-во БГТУ, 2023. – С.47-51.
4. Ван Н., Годымчук А.Ю. «Влияние pH на коллоидные свойства наночастиц TiO_2 в растворе аргинина» на III Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов», 26-28 апреля 2023 г., Томск: Изд-во ТПУ, 2023. – в печати.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАЗДЕЛ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Influence of pH and type of amino acid on the colloidal properties of titanium dioxide nanoparticles in water

Студент:

Группа	ФИО.	Подпись	Дата
4БМ12	Ван Нана		

Консультант:

Должность	ФИО.	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель отделения иностранных языков	Демьяненко Н.В.			

1. LITERATURE REVIEW

1.1. Determination and classification of nanoparticles

Nanomaterials are materials that have a structure, the elements of which in one of the dimensions have sizes from 1 to 100 nm (nanorange) [6]. Nanoparticles are a kind of nanomaterials, they include solid-phase particles whose size in all three dimensions ranges from 1 to 100 nm [7]. According to definitions from foreign publications, nanoparticles are particles for which the size in at least one dimension is <100 nm [8]

Nanoparticles can be classified by dimension [9]: zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D), and three-dimensional (3D). Three-dimensional particles have nanosizes in all three directions, for example, TiO_2 [10] and ZnO [11] nanoparticles. Two-dimensional nanomaterials have a layered structure with nanoscale thickness. Molybdenum disulfide (MoS_2) films [12] or ITO coatings [13] are currently produced. A fibrous (cylindrical, acicular, etc.) structure is characteristic of one-dimensional particles, for example, carbon nanotubes [14], Au needles [15], or carbon threads [16]. Clusters, quantum dots, which include Au nanoparticles [17] or ZnS quantum dots [18], are considered zero-dimensional.

Currently, nanoparticles of various shapes are also produced, including spherical (SiO_2 [19]), acicular (calcium phosphate [20]), prismatic (Ag [21]), and other shapes. With respect to TiO_2 nanoparticles, spherical [22], lamellar [23], and polygonal [24] nanoparticles are synthesized and sold.

According to the phase composition, nanomaterials are divided into single-phase and multi-phase and can be of organic and inorganic origin. In the first case, these are fullerenes, carbon nanotubes, graphene [25], polymer-based nanomaterials [26], nanogels, liposomes, and other types of nanoparticles. Inorganic materials include metal nanomaterials (for example, Ni [27] or Zn [28], alloys, intermetallic compounds, simple and complex oxides, and metal salts [29]. TiO_2 nanoparticles belong to the class of metallic nanomaterials.

Nanoparticles can also have an amorphous and finely crystalline structure, as well as various crystalline modifications of one compound. TiO_2 is a metal oxide

semiconductor that exists in both amorphous and crystalline form. TiO₂ mainly exists in three crystalline phases; therefore, anatase [30], rutile [31], or mixed [32] nanoparticles can be found.

Synthesis of TiO₂ nanoparticles

TiO₂ is a well-known nanomaterial due to its high thermal and chemical stability, biocompatibility, and photocatalytic activity [33, 34].

Numerous methods for the synthesis of TiO₂ nanoparticles have been developed, such as sol-gel [35], hydrothermal [36], codeposition [37], direct oxidation method, electrodeposition [38], chemical vapor deposition [39], and green synthesis [34]. Some methods for the synthesis of TiO₂ nanoparticles are shown in Table 1, and examples of particles formed in some studies are shown in Figure 1.

Table 1. Some Methods for the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles

Method	Experiment	Result	Source
Green synthesis using citrus lime extract	Limett citrus leaves, distilled water, titanium butoxide	Boiling at 100°C for 15 min, stirring for 5 h, holding at room temperature for 24 h, drying at 150°C for 2 h, and calcination at 550°C for 2 h. The nanoparticles were 80–100 nm in size and spherical in shape (Fig.1.1a).	[40]
Sol-gel method	Maintaining a mixture of titanium (IV) isopropoxide in C ₂ H ₅ OH, 1-thioglycerol, H ₂ O ₂ Drying at 60°C for 12 hours and annealing at 600°C for 1 hour.	The nanoparticles had a spherical shape and an average particle size of 14 nm (electron microscopy data).	[41]
hydrothermal method	Mixing cetyltrimethylammonium bromide, cyclohexane, n-pentanol, Eu oxide, NH ₃ H ₂ O, HNO ₃ , ethanol Autoclave at 180°C for 48 hours and air dry at 60°C for 4 hours.	Eu ³⁺ doped nanoparticles have been obtained. Three morphologies: nanoparticles, nanorods (Fig. 1.1b) and submicrospheres. The average particle diameter of these three morphologies is 5, 15-20 and 150 nm, respectively.	[42]
Wet chemical method	Titanium isopropoxide, ethanol, 2-chloroaniline Stirring at room temperature 10 hours, drying at 100°C	Nanoparticles in the form of mesoporous microspheres (Fig. 1.1c) TiO ₂ . The average microsphere diameter ranged from 200 to 500 nm.	[43]

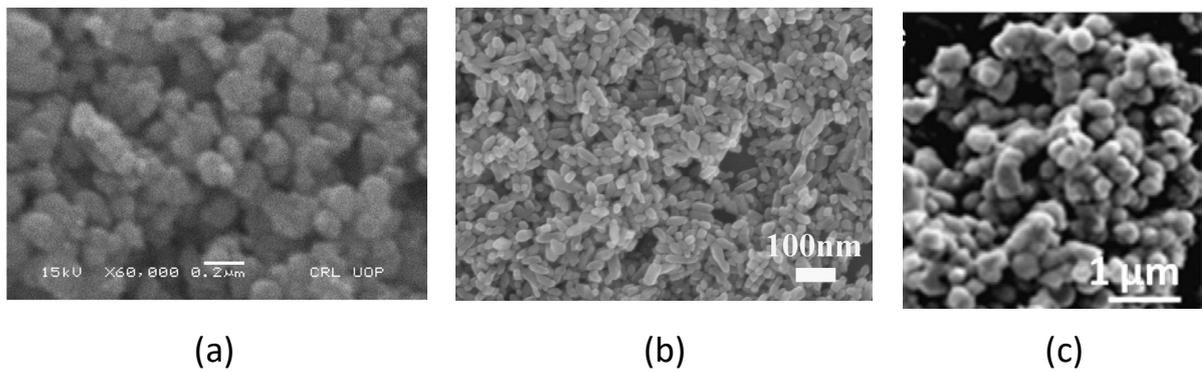


Figure 1. Images of TiO₂ nanoparticles synthesized by green synthesis (a) [40], hydrothermal method (b) [42], and chemical method (c) [43].

Application of TiO₂ nanoparticles

TiO₂ nanoparticles have already been found and have prospects for application in catalysis, medicine, environmental technologies, and other fields.

Thus, TiO₂ nanoparticles can be useful for neutralizing pesticides, which have become a big problem all over the world along with the use of chemical warfare agents, terrorist attacks or accidents. So, with the use of TiO₂ nanoparticles with a size of 8...50 nm, the development of so-called "smart tissues" capable of "self-disinfection", i.e. to the decomposition of toxic chemicals [44]. In addition, such properties as hydrophobicity/hydrophilicity, UV protection, antibacterial and photocatalytic properties are important for creating textiles [45].

TiO₂ is photocatalytically active, stable (in both acidic and basic environments), abundant, non-toxic, and relatively cheap, so TiO₂-based nanomaterials are considered the best candidates for use in solar water treatment systems operating in poor countries [46].

Although TiO₂ has a low efficiency for solar applications due to its wide bandgap (3.2 eV, which allows only 7% of solar radiation to be used), it has a high oxidizing power, capable of mineralizing almost all organic molecules and absorb large amounts of solar radiation [47]. Thus, the degradation of methylene blue dye was shown; it was studied in the presence of TiO₂ and Ag-TiO₂ particles with sizes of 10–20 nm in UV and visible light [48].

TiO₂ nanoparticles can be used to combat pathogenic organisms, as it was shown that the presence of TiO₂ nanoparticles led to the oxidation of the polyunsaturated phospholipid component of the lipid membrane and caused a serious disturbance in the cell membrane and loss of viability of *E. coli* (*Escherichia coli* bacteria) [49]. Since TiO₂ particles can be taken up by the cell through phagocytosis, cells are also damaged from inside the cytoplasm [50].

TiO₂ nanoparticles can be used for cancer therapy. Thus, TiO₂ nanoparticles modified with folic acid were internalized by cancer cells at a much higher rate than unmodified particles [51].

TiO₂ nanoparticles can be used as food coloring. Food grade TiO₂ (E₁₇₁) is a synthetic additive widely used as a coloring agent in many foods, pharmaceuticals, and personal care products [52].

TiO₂ nanoparticles can be used for energy storage. A new GO/TiO₂-based hybrid five-component mixture of high-temperature salts has shown better reliability and stability for energy storage applications [53].

Toxicity of TiO₂ nanoparticles

The extended use of TiO₂ nanoparticles has increased the possibility of their high accumulation and distribution in the ecosystem, especially in water resources and soil [54]. Water resources act as sinks for chemicals and emerging pollutants, including NPs. NPs accumulate and gradually increase due to their poor water solubility and long stay in aquatic systems, which can further affect the aquatic ecosystem, especially aquatic life [55]. Aquatic systems contain unicellular organisms, bacteria, fish, and algae, which are important participants in the entire food chain [56]. Therefore, the bioaccumulation of nanomaterials can cause effects throughout the trophic food chain, affecting the health of fish, aquatic organisms, and even humans [57].

For example, studies have reported that anatase TiO₂ nanoparticles with a size of 10 and 20 nm cause alveolar macrophage dysfunction and chronic lung inflammation in rats, as well as an increase in reactive oxygen species in human endothelial cells [58]. In another study, it was found that TiO₂ NPs (10 nm) can

cause changes in the composition of bacteria and enhance the adsorption and toxicity of Cd²⁺ ions in microbial biofilms [59]. Studies have shown that the presence of TiO₂ NPs (5–10 nm, 0–130 mg/L) inhibits the growth of chlorella in surface waters [60]. Studies have shown that no major malformations were observed when zebrafish were exposed to 1 mg/L TiO₂ NPs (25 nm). While harmful effects, such as malformations and death of embryos, were observed in the treatment of fish with TiO₂ NPs with a concentration of > 1 mg/l [61].

Definition and classification of dispersed systems

Disperse systems are heterogeneous systems consisting of two or more phases with a highly developed interface between them [62]. Dispersed systems are a collection of small solid particles, drops, bubbles, etc. (dispersed phase) distributed in a homogeneous phase (dispersion medium).

Disperse systems are classified according to the state of aggregation of the phases forming the system (Table 2).

Table 2. Classification of disperse systems according to the state of aggregation of the phases forming the system [63].

Dispersion medium	Dispersed phase		
	Solid	Liquid	Gas
Solid (soliosols)	-	Gels	Aerogels, foams, porous bodies, composites
Liquid (lyosols)	Suspensions, slurries, pastes	Emulsions	Foams
Gas (aerosols)	Smoke, dust, powders	Mists	-

Depending on the particle size of dispersed systems, they are divided into coarse (suspensions, particle size > 1000 nm), medium-dispersed (dusts, suspensions, 100 - 1000 nm) and finely dispersed (colloidal systems, 1 nm - 100 nm). The concept of a phase is inapplicable to particles with sizes less than 1 nm, since their sizes approach molecular ones, and such systems are commonly referred to as true (molecular) solutions.

If all particles of the dispersed phase have the same size, then the systems are called monodisperse. Particles of the dispersed phase of unequal size form polydisperse systems. Other important characteristics of a disperse system are the dispersion (the reciprocal of the particle size) and the size of the interfacial surface [64].

On the basis of the mobility of the dispersed phase, dispersed systems can be freely or coherently dispersed. In freely dispersed systems, particles of the dispersed phase are not interconnected and can move independently of each other (aerosols, suspensions, emulsions). In coherently dispersed systems, particles under the action of forces of various nature form a structure that prevents their free movement (aerogels, jellies, foams). The presence of a structure gives such systems certain mechanical properties (strength, shear resistance, ability to retain shape). Spontaneous aggregation and structure formation in a dispersed system becomes possible when the critical concentration of the dispersed phase and the critical particle size are reached; as the particle diameter approaches the critical value, the force of intermolecular interaction of particles becomes commensurate with their weight, which prevents the destruction of the disperse system under the action of gravity [65].

According to the strength of the intermolecular interaction of the dispersed phase with the dispersion medium, disperse systems are divided into lyophilic and lyophobic. The former is characterized by a strong interfacial interaction and compensation of intermolecular interaction forces at the phase interface, which is expressed in low values of the energy of formation of a new interfacial surface (surface tension). For this reason, and also due to the participation of particles in thermal motion, lyophilic disperse systems are thermodynamically stable, can exist indefinitely, they are characterized by spontaneous dispersion. Such systems include colloidal solutions of surface-active substances (surfactants) and macromolecular compounds, emulsions near the critical phase mixing temperature, etc. Lyophobic systems are characterized by weak interfacial interaction, which means that surface forces are uncompensated (an excess of interfacial energy - high surface tension).

As a result of the system's desire to reduce excess surface energy by reducing the interfacial surface, merging and coarsening of particles of the dispersed phase (coagulation or, in the case of emulsions, coalescence) can occur, leading to the separation of the dispersed system into its constituent homogeneous phases. Thus, lyophobic disperse systems are thermodynamically unstable; for their long-term existence, special stabilization. As stabilizers, surfactants are used that are adsorbed on the surface of particles and reduce the surface tension at the interface. Lyophobic systems include sols of metals, oxides, sulfides, highly dispersed emulsions (except for critical ones), etc. There is no clear division into lyophilic and lyophobic systems: many real systems occupy an intermediate position in this classification [66].

Dispersed systems are formed as a result of dispersion and condensation and are widely distributed in nature (rocks, soils, soils, atmospheric aerosols, plant and animal tissues). Most industrial products and household items are produced in the form of dispersed systems [67].

Main properties of disperse systems

Coagulation is the process of destruction of colloidal systems due to the adhesion of particles, the formation of larger aggregates and their subsequent settling [68].

Sedimentation is the settling of particles in water or air conditions [69]. Sedimentation stability is the stability of a dispersed system against settling of particles under the action of gravity [70]. It can be assessed in different ways. For example, the smaller the particle size, the higher the sedimentation stability [71]

Aggregative stability is the ability of a system to maintain a certain degree of dispersion. [72]. This parameter is estimated in different ways - through the determination of the particle size. The larger the size, the higher the aggregative stability [73].

Adsorption is a spontaneous process of increasing the concentration of a dissolved substance at the interface between two phases (solid phase - liquid, condensed phase - gas) due to the uncompensated forces of intermolecular interaction at the phase separation [74].

Dynamic Light Scattering Method

One of the popular and effective methods for studying the colloidal properties of disperse systems is the method of dynamic light scattering (DLS, photonic correlation spectroscopy; Quasi-elastic scattering of light), which makes it possible to measure the size of particles in a dispersion medium by determining the diffusion coefficient of dispersed particles in a liquid from the characteristic time of fluctuations in the intensity of light scattered from particles [75].

The essence of the method of dynamic light scattering is as follows: the chaotic Brownian motion of dispersed particles causes fluctuations in their local concentration. In turn, these fluctuations lead to local inhomogeneities in the refractive index of the medium. When a laser beam passes through such a medium, part of the light will be scattered by these inhomogeneities. Fluctuations in the scattered light intensity will correspond to fluctuations in the local concentration of dispersed particles, and the diffusion coefficient is uniquely related to the radius of the particle.

The main ideas of the dynamic light scattering method:

- Brownian motion of dispersed particles or macromolecules in a liquid leads to fluctuations in the local concentration of particles. This results in local inhomogeneities of the refractive index and, accordingly, fluctuations in the scattered light intensity during the passage of a laser beam through such a medium.
- The particle diffusion coefficient is inversely proportional to the characteristic relaxation time of scattered light intensity fluctuations. This characteristic time, in turn, is the decay time of the exponential temporal correlation function of the scattered light, which is measured using a digital correlator.

The particle size d is calculated using the Stokes-Einstein formula, which relates the particle size to their diffusion coefficient and fluid viscosity [76]:

$$d = 2 \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

where k is the Boltzmann constant, η is the viscosity of the dispersant, T is the temperature.

If the particles are static, then a time-constant scattering intensity is expected to be observed, however, in practice the particles diffuse due to Brownian motion and the intensity of the scattered light fluctuates around the value of the equivalent static intensity (dynamic intensity) [77].

In the DLS method, the digital collector continuously adds (adds) and multiplies on a short time scale the fluctuations in the measured scattering intensity, creating a correlation curve for the sample. The main measured parameter characterizing the degree of fragmentation of nanoparticle agglomerates in the DLS method is the hydrodynamic radius. The hydrodynamic radius is defined as the radius of a hard sphere that diffuses at the same speed as a real particle when tested.

In the literature, there are many examples of the application of the DLS method to study the colloidal properties of nanoparticles. Thus, the aggregation of Au nanoparticles induced by mercury ions was studied using DLS [78] and showed that an increased hydrodynamic diameter can be determined from DLS signals only at a concentration of Hg^{2+} in the range of 1.0–2.5 μM and a linear relationship between the average hydrodynamic diameters received aggregates.

The DLS method was also used for dispersion analysis of lidocaine nanoparticles in an anhydrous microemulsion [79].

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ И СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ

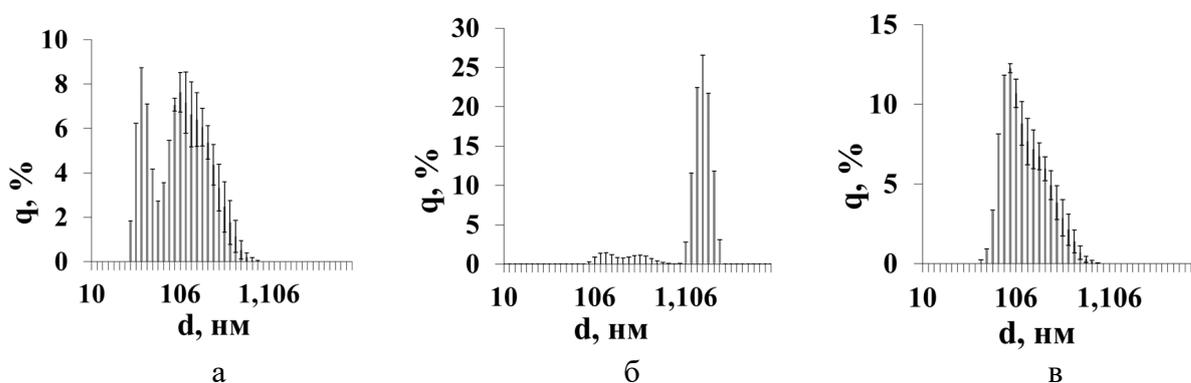


Рисунок П1.1. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-20}$ по размерам в воде при pH: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

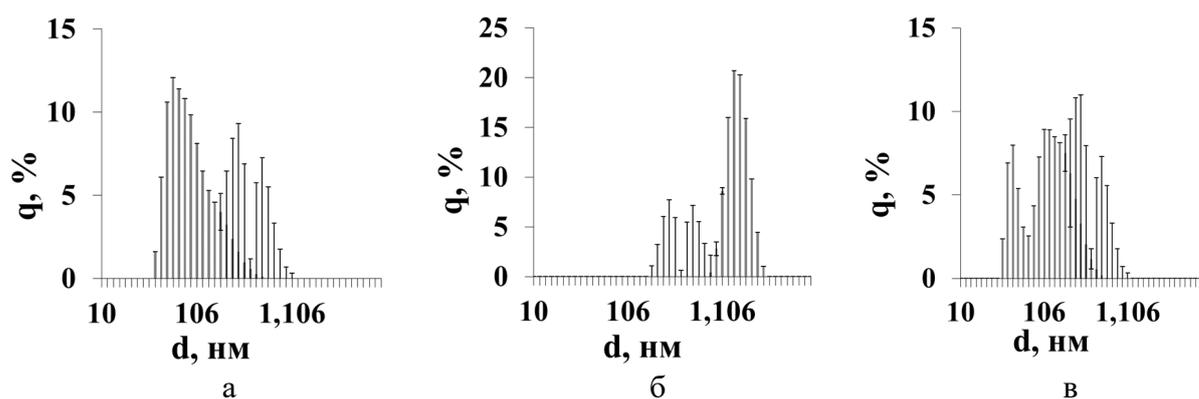


Рисунок П1.2. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-100}$ по размерам в воде при pH: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

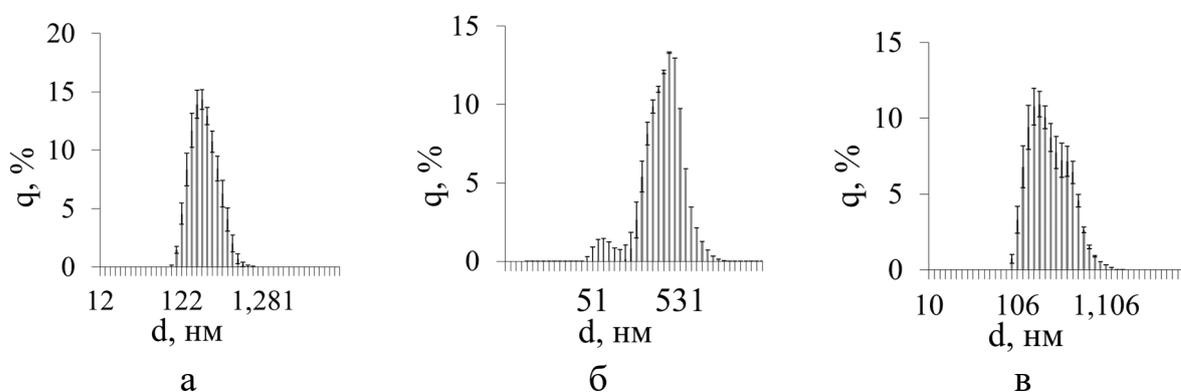


Рисунок П1.3. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-20}$ по размерам в растворе Glu при pH: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

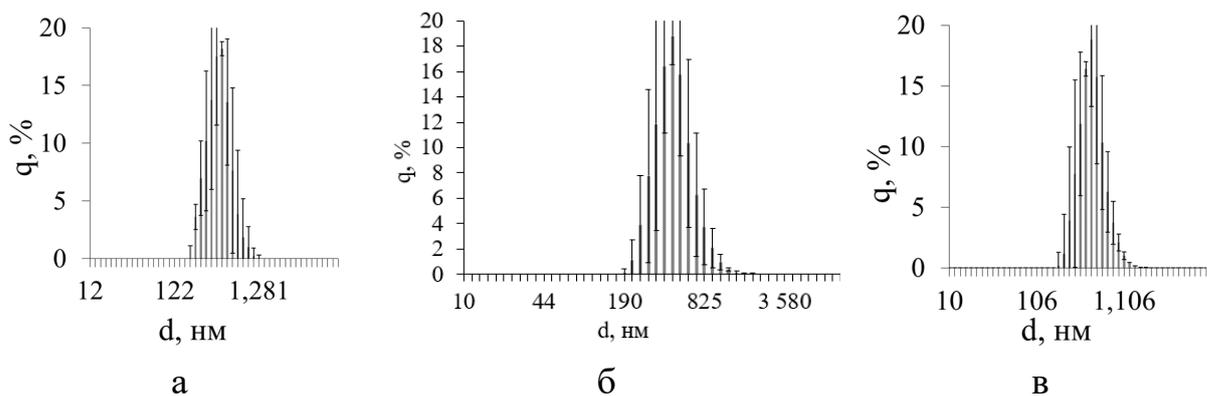


Рисунок П1.4. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-100}$ по размерам в растворе Glu при рН: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

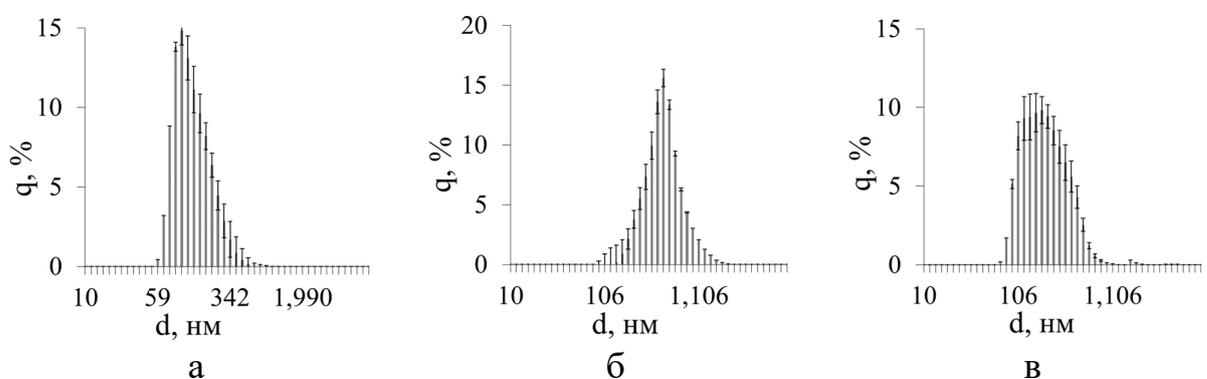


Рисунок П1.5. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-20}$ по размерам в растворе Glu при рН: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

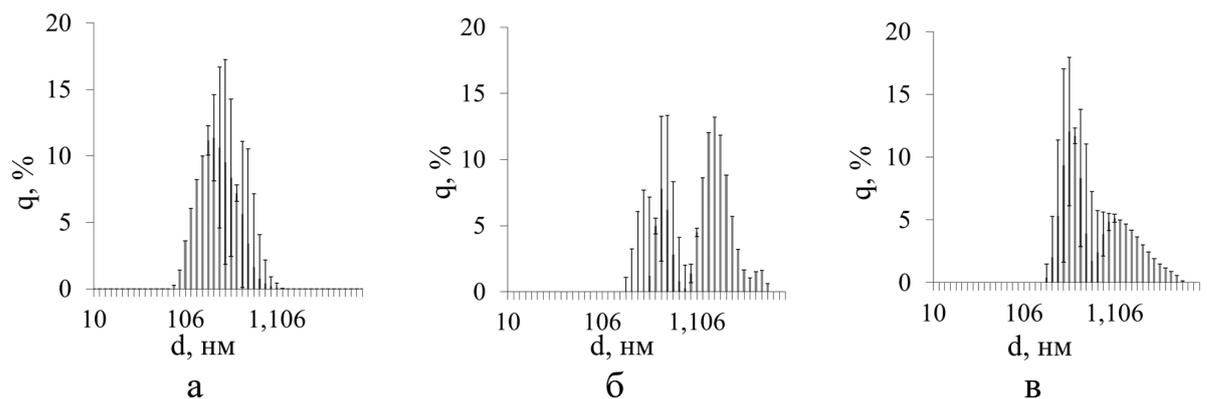


Рисунок П1.6. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-100}$ по размерам в растворе Glu при рН: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

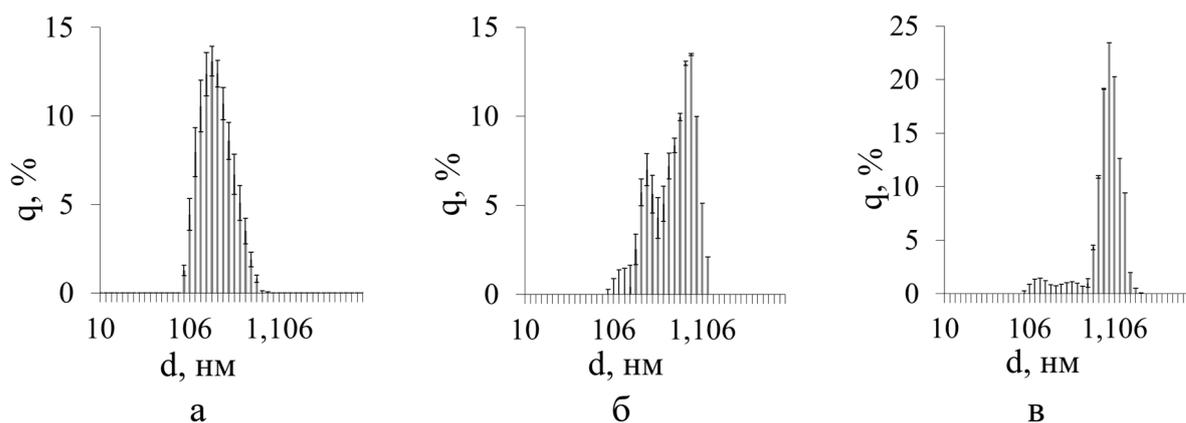


Рисунок П1.7. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-20}$ по размерам в растворе Arg при pH: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.

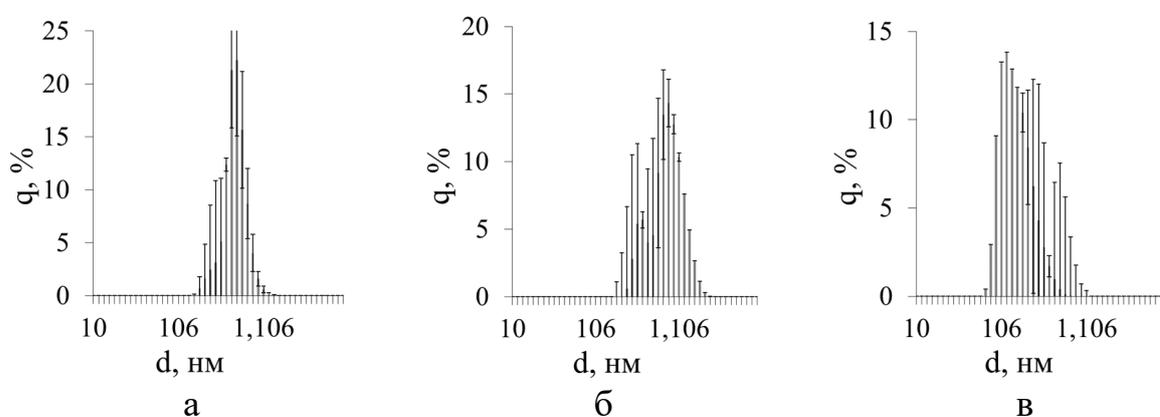
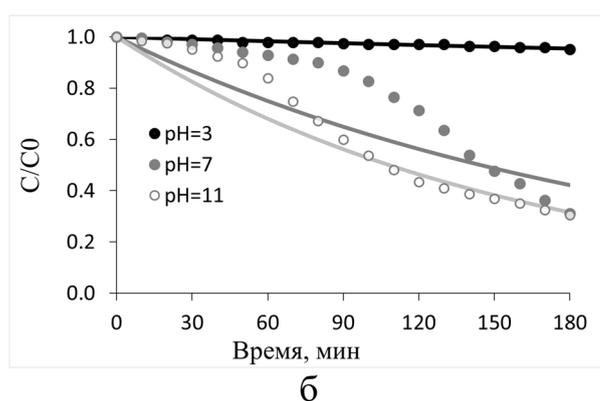
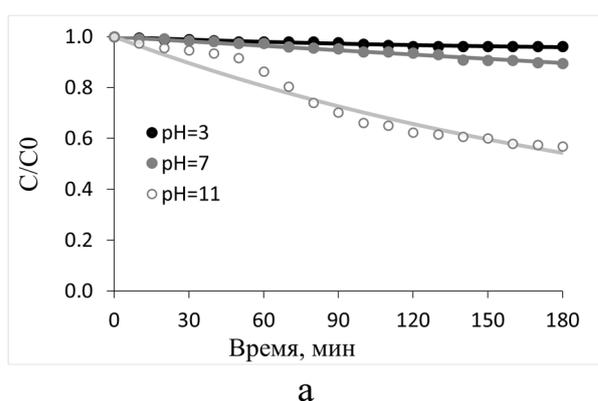


Рисунок П1.8. Распределение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-100}$ по размерам в растворе Arg при pH: 3 (а), 7 (б) и 11 (в). Трехкратный эксперимент.



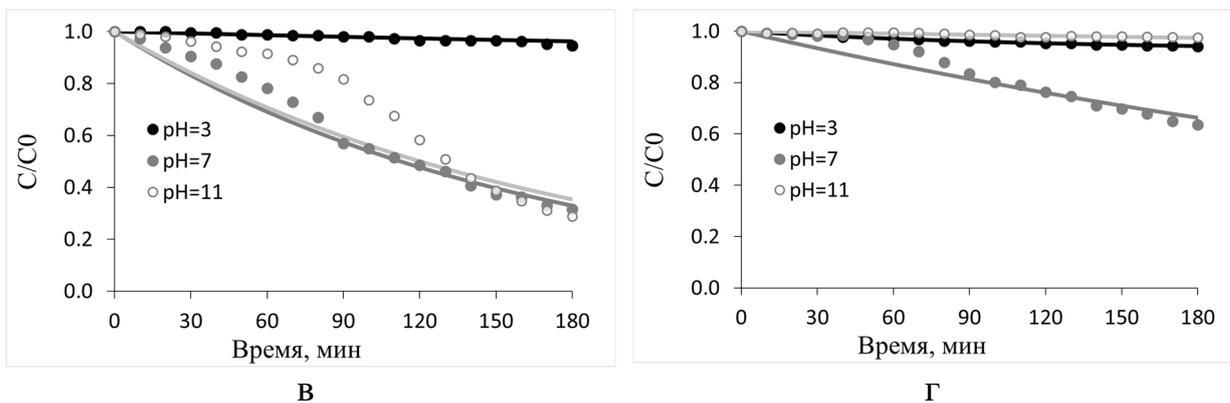


Рисунок П1.9. Седиментационные кривые наночастиц TiO_2-20 в растворе Glu (а), Gly (б), Arg (в) и в воде (г).

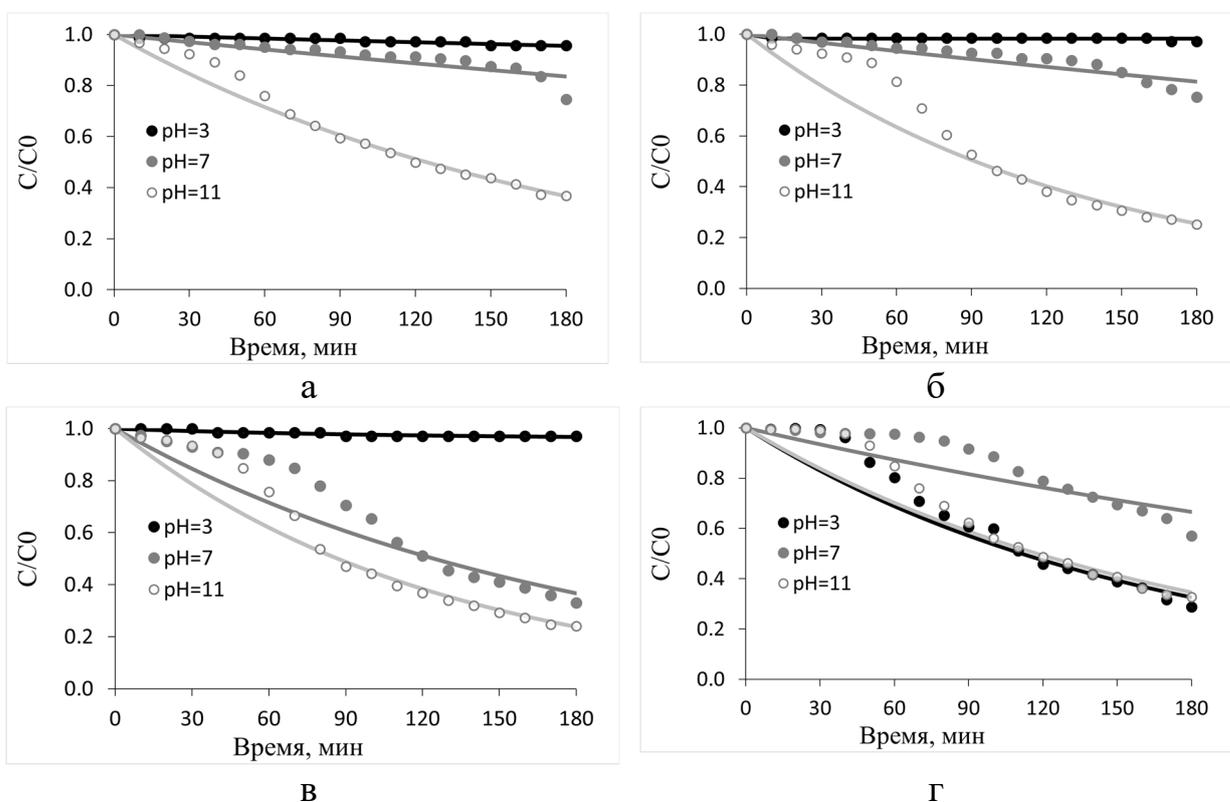


Рисунок П1.10. Седиментационные кривые наночастиц TiO_2-100 в растворе Glu (а), Gly (б), Arg (в) и в воде (г).

Таблица П1.1. Коэффициент детерминации R^2 для экспоненциальных кривых в воде и растворах аминокислот

Образец	pH	Коэффициент детерминации R^2			
		H ₂ O	Glu	Gly	Arg
TiO ₂ -20	3	0,9935	0,9528	0,9475	0,7452
	7	0,8479	0,9761	0,3924	0,9407

	11	0,8315	0,9327	0,8439	0,5286
TiO ₂ -100	3	0,8030	0,8367	-0,2277	0,8252
	7	0,5762	0,7433	0,7871	0,7975
	11	0,8466	0,9613	0,8466	0,8735