привода хитозана на основе термообработки //Датчики и приводы. -2018. - T.279., -C.481-492.

Лю Я (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна, канд. техн. наук, доцент

ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение

Наночастицы цинка (Zn) можно найти в большом количестве потребительских товаров в области химии, оптики, электроприборов и биомедицины [1], В процессе производства, использования и переработки наноматериалов цинка неизбежно попадание в экологическую среду различными путями, а их уникальные физико-химические свойства могут оказывать непредсказуемое воздействие на экологическую среду [2]. Результаты недавних исследований показали, что наночастицы Zn токсичны для морских организмов [3], гидрофитов [4] и бактерий [5]. Поэтому их судьба в окружающей среде имеют важное значение. Сложный химический состав водной среды и нестабильные гидрологические условия затрудняют прогнозирование поведения наноматериалов в воде. Поэтому исследование поведения наночастиц в гидросфере и, соответственно, их влияние на организмы и растения является очень важной задачей ученых.

Литературный обзор показал, что на поведение наночастиц большое влияние оказывает рН среды [6], и чем ниже рН, тем более выражена агрегация мелких частиц. Агрегация крупных частиц была более интенсивной с увеличением рН. Эксперименты также показали это, несферические частицы имеют более высокую адсорбцию. Причина, по которой рН влияет на агрегацию, в значительной степени связана с пониженной стабильностью частиц в щелочной среде и зарядом среды в растворе. С другой стороны, рН также вызывает агрегацию частиц, косвенно конкурируя с раствором среды [7]. Однако, подавляющее большинство исследований проведено только на оксиде цинка (ZnO), а данных о поведении наночастиц Zn в воде практически нет. Таким образом, целью проведенной работы было показать влияние рН на агрегацию наночастиц Zn в водной среде.

Экспериментальная часть

В работе исследовали наночастицы Zn, полученные методом электрического взрыва металлической проволоки (производитель — ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, Россия). Согласно данным производителя, средний размер частиц составил 60 нм, а содержание оксидной пленки — не более 5мас.%.

Для приготовления растворов и поддержания рН в работе готовили 10^{-2} М буферный раствор 4-(2-оксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES, $C_8H_{18}N_2O_4S$) на основе дистиллированной воды (дистиллятор Gesellschaft Labortechnik mbH, D-30938, pH=6,2). Готовый раствор с pH = 5,52...5,81 оставляли на 24 ч, после чего доводили pH до 6, 6,5, 7, 7,5 и 8 титрованием 2 %-ными растворами NaOH и HNO₃ при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки (марка Heidolph MR Hei-Tec, 200 об/мин, элемент 5x10 мм). Значение pH фиксировали с помощью универсального pH-метра «Эксперт-001» (ООО «Электроникс-Эксперт», Россия).

Сток-суспензия наночастиц с концентрацией частиц 1 мМ готовили путем добавления сухой навески частиц (GR-202, AND Co., Япония, $\pm 0,0001$ г) к раствору HEPES с pH= 7,0...7,2 при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки (MR Hei-Tec, Heidolph, 620 об/мин, элемент 5×10 мм). Затем 5 мл свежеприготовленной сток-суспензии разбавляли в 25 мл HEPES с заданным pH до получения суспензии с концентрацией наночастиц 10^{-3} М. Суспензию выдерживали в течение в течение 2 ч, и после этого проводили измерение размеров.

В работе определяли распределение частиц по размерам с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern, США) при температуре 25 С (He-Ne лазер, 4 мВт, 633 нм). Для измерения размеров частиц использовали прямоугольную кювету из полистирола с крышкой. Каждую суспензию исследовали 2 раза. На основе полученных распределений по размерам был рассчитан средний размер частиц:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} \tag{1}$$

где d_{cp} — средний диаметр частиц; d — размер частиц в дисперсии; q — относительная частота, %.

Результаты и обсуждение

По данным, полученным в эксперименте, наночастицы Zn подвергаются агрегации при попадании в буферном растворе: образуются дисперсные системы с размерами от 200 до 1700 нм (рис.1а). Далее установ-

лено, что с увеличением рН агрегация наночастиц усиливается, в результате чего образуются системы с большим размером. Например, при рН 6...6,5...7...7,5...8 величина $d_{\text{мод}}$ составляет 220...396...531...825...1281 нм, что свидетельствует о том, что чем больше ионов ОН $^-$ в среде, тем сильнее агрегация частиц. Усредненные данные подтверждают сделанные выводы: при увеличении рН от 6 до 8 средний размер частиц увеличится от 142 до 1718 нм (рис.1б).

Если сравнивать среды друг с другом, то видно, что качественное изменение дисперсионных свойств особенно выражено в кислых и нейтральных средах, где распределение сильно меняется при изменении рH, а при рH \geq 7,5 остается практически неизменным. Однако, если выразить скорость изменения размера через Δd , то в диапазоне рH 6...7 и 7...8 величина Δd составляет 316 и 712 нм, соответственно (рис.1б). Видно, что чем выше рH, тем больше значение Δd , и в избытке OH $^-$ (рH между 7,5 и 8,0) скорость агрегации является максимальной.

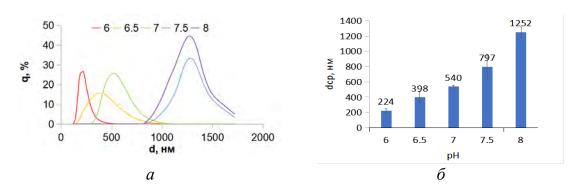


Рис. 1. Кривые распределения(а) и средний размер наночастиц Zn по размерам в буфере при разном pH

При сравнении с имеющимися литературными данными установлено, что влияние рН на поведение наночастиц Zn в нашей работе отличается от влияния рН на наночастицы ZnO [8]. Показано, что в дистиллированной воде изменение рН между 6 и 8 практически не влияет на размер наночастиц ZnO с исходным размером 30 нм и составляет ~250 нм. А в буфере HEPES при увеличении рН от 6 до 8 размер агрегатов наночастиц ZnO с исходным размером 40 нм увеличился от 202 до 297 нм [6].

Заключение

Таким образом, на примере электровзрывных наночастиц Zn со средним размером 60 нм было показано влияние pH на размер агрегатов в буферном растворе. Установлено, что с увеличением pH агрегация наночастиц усиливается, в результате чего образуются системы с большим

размером. Например, при рН 6...6,5...7...7,5...8 средний размер агрегатов составляет 224...398...540...797...1252 нм, при этом скорость изменения дисперсионных свойств характерна для буферов с щелочной средой.

Следовательно, наночастицы также образуют различную морфологию (растворенные, коллоидные и твердые) при изменении условий окружающей среды. Могут ли потребительские товары, изготовленные из наноматериалов, сохранять свой первоначальный нанометровый размер, структуру и активность в процессе осаждения в экосистеме, обладают ли они агломерационным поведением и токсическим действием с другими коллоидными частицами, нам все еще нужны более глубокие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Rataboul F., Nayral C., Casanove M. J., Maisonnat A., Chaudret. B. Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor [Zn(C₆H₁₁)₂] // Journal of Organometallic Chemistry. 2002 P.307-312.
- 2. Maynard A. D., Aitken R. J. Safe handling of nanotechnology // Nature Nanotechnology. 2016. Vol.11(12). P.998.
- 3. Vimercati L., Cavonel D., Caputi A., Marial L.D., Tria M., Prato E., Ferri G.M. Nanoparticles: an experimental study of zinc nanoparticles toxicity on marine crustaceans. general overview on the health implications in humans // Nanoparticles Toxicity and Health Implications. 2020. Vol.8. P.1-19.
- 4. Sarker I., Moore L. R., Tetu S. G. Investigating zinc toxicity responses in marine Prochlorococcus and Synechococcus // Microbiology Society Microbiology Society. 2021. Vol.167. P.1-11.
- 5. Santhi R., Shanthi C., Sathya M., Pushpanathan K. Optical properties and anti-bacterial activity of CdO:Zn nanoparticles // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016. Vol.605. P.249-258.
- Godymchuk A., Papina I., Kuznetsov D., Karepina E. Behavior of ZnO nanoparticles in glycine solution: pH and size effect on aggregation and adsorption // Colloids and Interface Science Communications. 2020.
 Vol.39 P.1-9.
- 7. Lin J., Jian G., Lili Z., Jun L., Wensheng Y. pH-dependent aggregation of citrate-capped Au nanoparticles induced by Cu2+ ions: The competition effect of hydroxyl groups with the carboxyl groups // Colloids & Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. Vol.346(1-3) P.216-220.

8. Godymchuk A., Karepina E., Yunda E., Lyamina G., Kosova N., Kuznetsov D. Stability study of ZnO nanoparticles in aqueous solutions of carboxylate anions // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – Vol.17. – P.123.

Лян Шиюэ (Китай), Годымчук Анна Юрьевна (Россия) Томский политехнический университет, г.Томск

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ПШЕНИЦЫ НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ

Введение

В связи с интенсивным внедрением наночастиц в самые разные области применения [1, 2] создается все больше источников их выброса в окружающую среду [3]. Выделяемые в воздух и воду наночастицы могут накапливаться почвах и грунтах, а, следовательно, оказывать неизбежное влияние на формирование и рост растений. Исследования показывают, что наночастицы в зависимости от размера, состава, формы и концентрации могут как подавлять [4], так и стимулировать [5] корнеобразование высших растений. При этом из предварительного обзора стало ясно, что на корнеобразование оказывают влияние также условия культивирования (среда прорастания семян, температура, этап добавления наночастиц и т.д.) [6]. Однако, для разработки воспроизводимых методик оценки влияния наночастиц на корнеобразование необходимо больше экспериментальных данных.

Целью данного исследования являлось показать влияние условий культивации на корнеобразование пшеницы.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленные наночастицы Al_2O_3 (45 нм), Al (90 нм), полученные методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в ООО «Передовые порошковые технологии», Россия. Семена пшеницы сорта «Ирень» (*Triticum aestivum* L.) урожая 2020 года были предоставлены агрофирмой ИП Орищенко (Томский район, Россия). Как глобальная продовольственная культура, пшеница является одной из культур, нуждающихся в приоритетных исследованиях.