

Лю Я (Китай),

Годымчук Анна Юрьевна (Россия)

Томский политехнический университет, г.Томск

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

ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ: ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение

Суспензии наночастиц цинка (Zn) перспективны для медицины [1], экологии [2] и растениеводства [3]. Но благодаря высокой физико-химической активности при определенных условиях наночастицы Zn могут быть токсичны для гидробионтов [4], растений [5] и микроорганизмов [6]. Поэтому изучение коллоидных свойств наночастиц в окружающей среде является ключевой задачей нанотоксикологии [7].

Агрегация наночастиц в гидросфере зависит как от размера [8], формы и концентрации наночастиц [9], так и от pH, органики [10] и солевого состава среды [11]. Не смотря на высокую актуальность исследований, подавляющее большинство исследований проводится на наночастицах оксида цинка (ZnO), а данных о поведении наночастиц Zn в воде практически нет.

Целью работы являлось показать влияние солей на осаждение наночастиц Zn в водной среде.

Экспериментальная часть

В работе исследовали наночастицы Zn (ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, Россия) со средним размером частиц 60 нм и содержанием Zn не менее 95 мас.%.

Растворы электролитов готовили следующим образом. Сначала титровали воду ($\text{pH}=6,5\pm0,2$, дистиллятор АЭ-25 МО, ОАО ТЗМОИ, Тюмень) до $\text{pH}=7$ с помощью 0,1 М растворов NaOH и HNO_3 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке BioSan MS-3000 (Heidolph, Россия, 200 об/мин, элемент 5x10 мм). Значения pH регистрировали с помощью рН-метра ST3100-F (Ohaus, США, $\pm0,01$ pH, Ag/AgCl электрод). Затем в воду с заданным значением pH добавляли навески NaCl и CaCl_2 (весы ALC-110d4, ACCULAB, Россия, $\pm0,0001$ г) таким образом, чтобы ионная сила в растворе составила 0,5...5...50...500 мМ.

Далее 50 мл приготовленного раствора электролита добавляли к навеске наночастиц (0,05 г). Суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 4 л, мощность 120 Вт) в течение 15 мин. Затем контейнер вручную встряхивали в течение 5 секунд, и из

него наполняли стеклянную кювету спектрофотометра для изучения процесса осаждения.

В неподвижно закрепленной кювете с суспензией измеряли коэффициент светопропускания (T , %) при длине волны 560 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) в течение 60 минут. В качестве эталона использовали дистиллированную воду ($T=100\%$). Из полученного значения T рассчитывали коэффициент адсорбции (A , уд.ед.).

Отношение адсорбции к исходному значению (A/A_0) прямопорционально коррелирует с изменением удельной концентрации частиц (C/C_0), где C – концентрация (коэффициент адсорбции) в момент времени t , мин; C_0 – концентрация (коэффициент адсорбции) при $t=0$ мин.

Кинетику седиментации оценивали с помощью полуэмпирической модели скорости осаждения первого порядка, используемой для описания, зависящего от времени удаления наночастиц из водной фазы [12].

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed} \cdot t} + \frac{C_{res}}{C_0} \quad (1)$$

где t – время седиментации, мин; k_{sed} – константа скорости седиментации, мин^{-1} ; C_0 – относительная начальная концентрация частиц (или адсорбция $A = -\lg(T/100)$), C_{res} – относительная остаточная концентрация через бесконечное время, основанная на данных, полученных через 60 минут.

Параметр $(1 - C_{res}/C_0)$ отражал степень осаждения частиц.

Результаты и обсуждение

Показано, что наночастицы Zn осаждаются независимо от концентрации солей, о чем свидетельствует уменьшение концентрации частиц в средах. Например, в 0,5 М растворе NaCl через 5...30...60 мин в кювете остается 94...72...59% частиц, соответственно (рис.1а). Аналогичная тенденция к осаждению частиц характерна для растворов CaCl_2 (рис.1б). При этом, концентрация соли не влияет на профиль кривой седиментации.

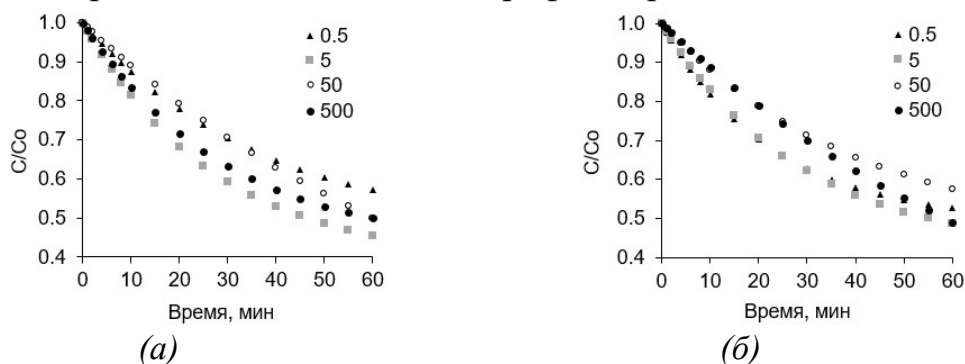


Рис. 1. Изменение концентрации частиц (C/C_0 , уд. ед) в растворах NaCl (а) и CaCl_2 (б) с разной ионной силой (мМ). Двухкратный эксперимент.

Уравнение седиментации первого порядка хорошо описывает процесс осаждения исследуемых частиц. Независимо от типа соли, максимальное значение коэффициента корреляции рассчитано в растворах с $I=5$ мМ: $R^2 \geq 0,9524$ ($p < 0,05$) (табл.1).

Таблица 1

Коэффициент корреляции R^2 для седиментационных кривых

Соль	Ионная сила, мМ			
	0,5	5	50	500
NaCl	0,9851	0,9949	0,9910	0,9887
CaCl ₂	0,9524	0,9955	0,9897	0,9882

Далее установлено, что скорость осаждения наночастиц в среде Na^+ неоднозначно зависит от ионной силы, в то время как скорость осаждения наночастиц в растворе Ca^{2+} уменьшается с увеличением ионной силы (рис.3). Это не согласуется с другими исследованиями [13], согласно которым для наночастиц Al_2O_3 с размером 80 нм с увеличением солёности от 0,2 до 31,5 мг/л скорость седиментации частиц возрастает от 0,006 до 0,019 мин⁻¹. Вполне вероятно, что для растворимых частиц Zn возможно образование малорастворимого гидроксида Zn, который препятствует осаждению агрегатов.

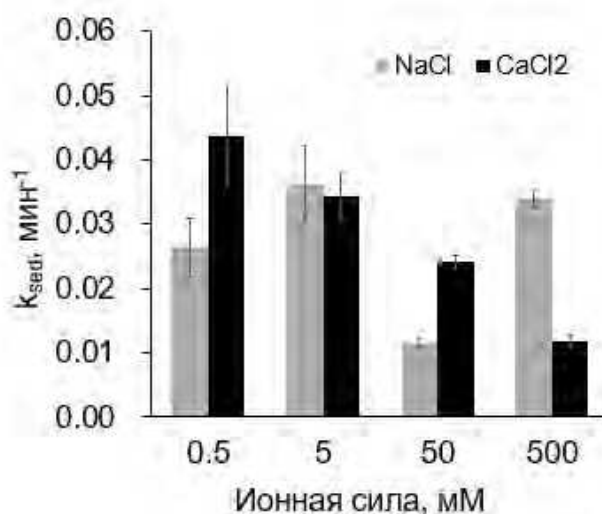


Рис. 2. Влияние ионной силы в растворах солей NaCl и CaCl₂ на скорость осаждения k_{sed} , мин⁻¹. Двухкратный эксперимент.

Можно сделать вывод, что при $I \leq 50$ мМ преимущественно скорость осаждения в Ca^{2+} растворе выше, чем в растворе Na^+ , что согласуется с выводом для наночастиц CuO (80 нм) [12].

Закключение

Таким образом, с помощью электровзрывных наночастиц цинка со средним размером 60 нм было показано, что седиментация частиц хорошо описывается уравнением седиментации первого порядка ($R^2 \geq 0,9524$). Установлено, что с увеличением ионной силы в растворах Ca^{2+} скорость седиментации уменьшается. Также при ионной силе 0,5...50 мМ в растворе Na^+ седиментация протекает менее активно, чем в среде Ca^{2+} .

Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hameed S., Iqbal J., Ali M., Khalil A.T., Abbasi B.A., Numan M., Shinwari Z.K. Green synthesis of zinc nanoparticles through plant extracts: establishing a novel era in cancer theranostics // Materials Research Express. – 2019. – Vol.6 (10) – P. 102005.
2. Mahmood R. M. Effect of zinc nanoparticles on water pollution treatment // British Journal of Global Ecology and Sustainable Development. – 2022. – Vol.11 – P. 134-149.
3. Ahmed R., Uddin M. K., Quddus M.A., Samad M. Y.A., Hossain M. M., Haque A.N.A. Impact of foliar application of zinc and zinc oxide nanoparticles on growth, yield, nutrient uptake and quality of tomato. – 2023. – Vol.9 (2) – P. 162.
4. Asghar M. S., Qureshi N. A., Jabeen F., Kha M. S., Shakeel M., Noureen A. Toxicity of zinc nanoparticles in fish: a critical review // Journal of biodiversity and environmental sciences. – 2015. – Vol.7 (1) – P. 431-439.
5. Raigond P., Raigond B., Kaundal B., Singh B., Joshi A., Dutt S. Effect of zinc nanoparticles on antioxidative system of potato plants // Journal of Environmental Biology. – 2017. – Vol.38 (3) – P.435
6. Singaravelan R., Alwar S.B.S. Zinc nanoparticles: an investigation of deleterious effect on micro-organisms // Global Journal of Nanomedicine. – 2017. – Vol.1 (4) – P.555-569.
7. Lead J. R., Wilkinson K. J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends // Environmental Chemistry. – 2006. – Vol.3 (3). – P.159-171.
8. Sun H., Jiao R., An G., Xu H., Wang D. Influence of particle size on the aggregation behavior of nanoparticles: Role of structural hydration layer // Journal of Environmental Sciences. – 2021. – Vol. 103. – P.33- 42.

9. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. Vol.107 (3). – P. 668-677.
10. Wang P. Aggregation of TiO₂ nanoparticles in aqueous media: effects of pH, ferric ion and humic acid // International Journal of Environmental Sciences and Natural Resource. – 2017. – Vol.1 (5). – P. 157-162.
11. Barreto A., Luís L.G., Girão A.V., Trindade T., Soares A.M., Oliveira M. Behavior of colloidal gold nanoparticles in different ionic strength media // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – Vol.17. – P.1-13.
12. 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.
13. 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- 521.

Лян Ичэн (Китай),

Кузьменко Егор Дмитриевич (Россия)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Матренин Сергей Вениаминович,
канд. техн. наук., доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ

Металлокерамическим материалам уделяется большое внимание, поскольку они обеспечивают оптимальные тепловые и механические свойства без дискретной границы раздела между двумя фазами. Благодаря контролю химического состава и пористости в настоящей работе были исследованы физико-механические свойства металлокерамики на основе нитрида циркония и никеля. Было исследовано влияние содержания никеля на данные свойства материала.

Металлокерамические материалы обеспечивают решение многих сложных задач, где требуется соединение двух или более материалов с различными свойствами. Они обеспечивает постепенный переход