

# МЕТОДИКА АНАЛИЗА КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

Лю Я<sup>1</sup>, Станько А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, специальное машиностроение,  
e-mail: 3117608930@qq.com

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, отделение материаловедения,  
e-mail: stanco@tpu.ru

## Введение

Наночастицы Zn перспективны или уже используются для очистки сточных вод [1] и сельского хозяйства [2], в результате чего могут попадать в гидросферу и оказывать негативное воздействие на морские организмы [3], гидрофиты [4] и бактерии [5]. При этом на биологические свойства наночастицы большое внимание оказывает их коллоидная стабильность [6]. Для обеспечения качества и безопасности высокодисперсных материалов необходимы эффективные и простые методы испытаний их коллоидных свойств.

Изучение седиментационных свойств путем анализа оптических свойств суспензий наночастиц является простым, но эффективным подходом для анализа стабильности водных суспензий наночастиц, как было показано на примере наночастиц CuO [7], TiO<sub>2</sub> [8] и нанотрубок [9]. Он позволяет определить изменение удельной концентрации наночастиц и использовать кинетическое уравнение первого порядка для расчета константы скорости осаждения. Однако, отсутствуют работы, позволяющие сделать статистический анализ результатов для наночастиц заданного состава.

Целью работы являлась разработка методики изучения седиментационных свойств наночастиц в водной суспензии путем определения оптимального времени седиментации.

## Экспериментальная часть

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

В работе дистиллированную воду (pH = 6,5±0,2, дистиллятор АЭ-25 МО (ОАО ТЗМОИ, Тюмень, Россия) доводили до заданного значения pH (6, 7 и 8) титрованием 0,1 М растворами NaOH и HNO<sub>3</sub> при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке BioSan MS-3000 (Heidolph, Россия, 200 об/мин, элемент 5×10 мм). Значения pH регистрировали с помощью универсального pH-метра ST3100-F (Ohaus, США, ±0,01 pH, Ag/AgCl электрод). Чтобы приготовить суспензии, к 0,05 г наночастиц (весы GR-202, AND Co., Япония, ±0,0001 г) добавляли 50 мл раствора с заданным pH. Далее 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 измерений.

Для изучения седиментационных свойств измеряли коэффициент светопропускания (Т, %) на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония, 560 нм, 25±2 °С) в течение 180 минут. В качестве эталона использовали дистиллированную воду (Т = 100 %). Из полученного значения Т рассчитывали коэффициент адсорбции (A = -lg(T/100), уд. ед.), сопоставимый с изменением концентрации частиц в суспензии (С). Параметризацию кинетики осаждения проводили, используя полуэмпирическое уравнение для реакции первого порядка, используемого для описания, зависящего от времени удаления частиц из водной фазы [7]:

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

где С – концентрация частиц в суспензии, уд. ед в момент времени t, мин; С<sub>0</sub> – начальная концентрация частиц в суспензии (t = 0 мин), С<sub>res</sub> – остаточная концентрация через бесконечное время, уд.ед., k<sub>sed</sub> – константа скорости седиментации, мин<sup>-1</sup>; t – время седиментации, мин.

Для определения, насколько модель линейной регрессии соответствует данным, на которых она построена, рассчитывали коэффициент детерминации  $R^2$ :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_{i, \text{теор}} - y_{i, \text{эксп}})^2}{\sum (y_{i, \text{эксп}} - y_{\text{ср. эксп}})^2} \quad (2)$$

где  $y_{i, \text{теор}}$  – теоретическое изменение удельной концентрации частиц ( $C/C_0$ ),  $y_{i, \text{эксп}}$  – экспериментальные изменения удельной концентрации частиц,  $y_{\text{ср. эксп}}$  – среднее изменение экспериментальной удельной концентрации частиц.

### Результаты и обсуждение

Для разработки методики было важно определить, какое время эксперимента является достаточным для получения воспроизводимых данных. С этой целью были рассчитаны коэффициент детерминации  $R^2$  остаточная концентрация ( $C_{\text{res}}/C_0$ ) через бесконечное время и константа скорости осаждения ( $k_{\text{sed}}$ ) для разного времени эксперимента (рис.1).

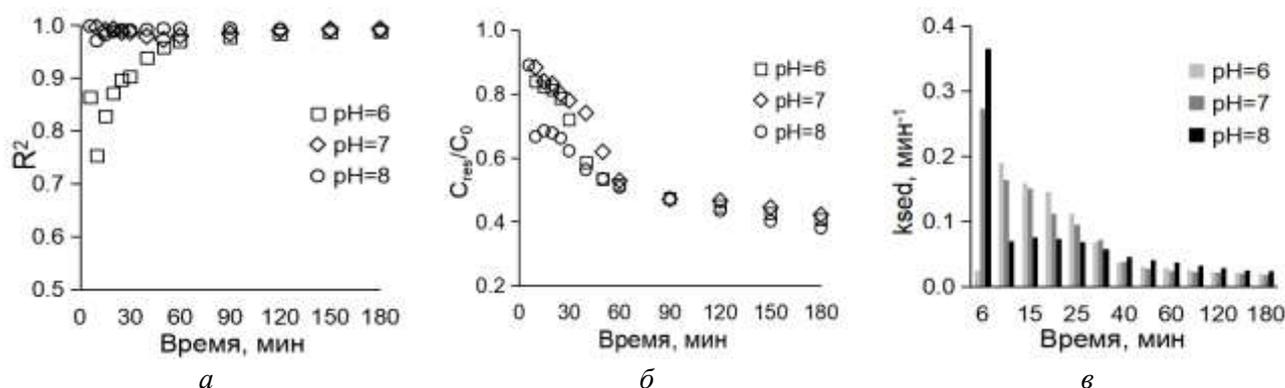


Рис. 1. Влияние времени седиментации на коэффициент детерминации  $R^2$  (а), остаточную концентрацию частиц  $C_{\text{res}}/C_0$  (б) и константу скорости осаждения  $k_{\text{sed}}$  (в) в воде при разном рН. Двухкратный эксперимент

Показано, что при времени  $<60$  мин значения  $R^2 < 0,97$ . Например, в воде при рН = 6 значения  $R^2$  составили 0,7526...0,8972...0,9690, соответственно, при времени осаждения 10...25...60 минут. При более длительном эксперименте  $R^2$  достигает 0,99 (рис. 1, а). Далее коэффициент может колебаться, но не опускались ниже 0,97. Например, при рН = 6 в воде величина  $R^2$  составила 0,9775...0,9833...0,9860...0,9874, соответственно, через 90...120...150...180 мин.

В силу того, что используемая модель по-разному описывала данные, было отмечено влияние времени на параметры седиментации. Видно, что чем дольше снимали данные, тем ниже остаточная концентрация и константа скорости. При этом в первые 60 минут наблюдалась значительное снижение параметров, а при  $>60$  минут тенденция несколько снизилась. Например, в воде с рН = 7 при времени седиментации 6...30...60...90...180 минут величина  $C_{\text{res}}/C_0$  составила 88...74...47...47...40 % (рис. 1, б), а  $k_{\text{sed}}$  0,274...0,072...0,024...0,018, соответственно (рис. 1, в). В целом, видно, что изменение параметров седиментации минимально при времени  $>120$  мин.

### Заключение

Показано, что седиментация электровзрывных наночастиц Zn в воде с физиологическим рН (6...8) хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка при времени эксперимента не менее 60 мин ( $R^2 \geq 0,9$ ). Однако, более длительный эксперимент не влияет на  $R^2$ , но влияет на параметры седиментации (остаточная концентрация в суспензии и константа скорости седиментации частиц), которые перестают уменьшаться при времени  $>120$  мин.

### Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Vimercati L., Cavone D., Caputi A., Maria 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.
6. Lead J. R., Wilkinson K. J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends // *Environmental Chemistry*. – 2006. – Vol. 3(3). – P. 159–171.
7. 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. 139–215.
8. 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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 151. – P. 145–151.
9. 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.