

2. Burunkova, J.A., Arsenic trisulfide-doped silica-based porous glass / Burunkova, J.A., Alkhalil, G., Veniaminov, A.V., Csarnovics, I., Molnar, S., Kokenyesi, S. // Optics & Laser Technology. 2022. Vol. 147. P. 107658.

3. Ibrahim, M.H., A Review of Porous Glass-Ceramic Production Process, Properties and Applications / Ibrahim, M.H., Mustaffar, M.I., Ismail, S.A., Ismail, A.N. // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2169(1). P. 012042.

4. Janowski, F., Porous Glasses / Janowski, F., Enke D., // Handbook of Porous Solids. 2002. P. 1432-1542.

5. Korobatova N.M., Effect of the SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> ratio in the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> system on the characteristics of porous glasses / Korobatova N.M., Koroleva O.N. // Materialia. 2023. Vol. 27 P. 101669.

УДК 544.7

Я. Лю, А.Ю. Годымчук  
Томский политехнический университет  
(г. Томск, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ Zn**

### *Введение*

Наночастицы цинка (НЧ Zn) используются в основных отраслях промышленности, например, для улучшения механических и антикоррозионных свойств полимерных покрытий [1]. Производство, применение и утилизация НЧ могут привести к их попаданию в водоносные горизонты с последующим вредным влиянием на гидробионты [2].

Исследования показали, что на биологические свойства НЧ большое внимание оказывает их коллоидная стабильность, которая в поверхностных водах зависит от рН раствора [3] и концентрации солей [4]. Не смотря на имеющиеся публикации данных по влиянию состава среды на коллоидные свойства НЧ Zn практически отсутствуют.

Целью работы являлось показать влияние концентрации соли и рН на седиментационные свойства наночастиц цинка в водных средах.

### *Экспериментальная часть*

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

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду (рН=6,5±0,2, дистиллятор АЭ-25 МО (ОАО ТЗМОИ, Тюмень,

Россия), в которой создавали значение 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 x 10 мм). Значения pH регистрировали с помощью универсального pH-метра ST3100-F (Ohaus, США, ±0,01 pH, Ag/AgCl электрод). Воду с заданным значением pH использовали для приготовления растворов с концентрацией (ионной силой) NaCl 0,5, 5, 50 и 500 мМ. Навески NaCl взвешивали на весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность ±0,0001 г).

Чтобы приготовить суспензию, к 0,05 г навеске НЧ добавляли 50 мл раствора соли 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 исследований.

Для изучения седиментационных свойств НЧ в работе измеряли коэффициент светопропускания (T, %) в стеклянных цилиндрических кюветах на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония, 560 нм, 25±2°C) в течение 60 минут. В качестве эталона использовали дистиллированную воду (T=100%).

Относительное изменение величины T/T<sub>0</sub> (где T<sub>0</sub> – коэффициент светопропускания в начальный момент времени) можно сопоставить с изменением коэффициента адсорбции (A/A<sub>0</sub>, уд.ед.) или концентрации частиц в суспензии (C/C<sub>0</sub>, уд. ед, где C – коэффициент адсорбции в момент времени t, мин; C<sub>0</sub> – исходный коэффициент адсорбции суспензии (t=0 мин). Кинетику седиментации уточняли с помощью полуэмпирической модели скорости осаждения первого порядка, которая может использоваться для описания, зависящего от времени удаления НЧ из водной фазы [5]:

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

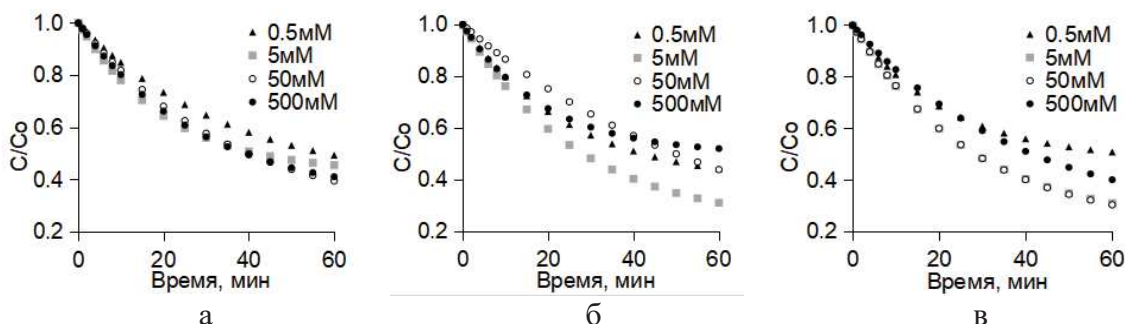
где t – время седиментации, мин; k<sub>sed</sub> – константа скорости седиментации, мин<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub> – относительная начальная концентрация частиц (или адсорбция A = -lg(Tt /100), C<sub>res</sub> – относительная остаточная концентрация через бесконечное время, основанная на данных, полученных через 60 минут.

Параметр (1-C<sub>res</sub> /C<sub>0</sub>) отражал степень осаждения частиц.

### ***Результаты и обсуждение***

Показано, что исследуемые НЧ осаждаются независимо от концентрации NaCl. Однако, концентрация соли и pH имеют важное значение для параметров осаждения. Результаты статистической обра-

ботки показали, что рН и концентрация соли не влияют на профиль кривой седиментации НЧ Zn (рис. 1а-1в).



**Рисунок 3 – Влияние концентрации NaCl на осаждение НЧ при рН 6 (а), 7 (б) и 8 (в)**

Уравнение седиментации первого порядка хорошо описывает осаждение исследуемых частиц: коэффициент детерминации  $R^2 \geq 0.9649$  ( $p < 0,05$ ) (табл. 1).

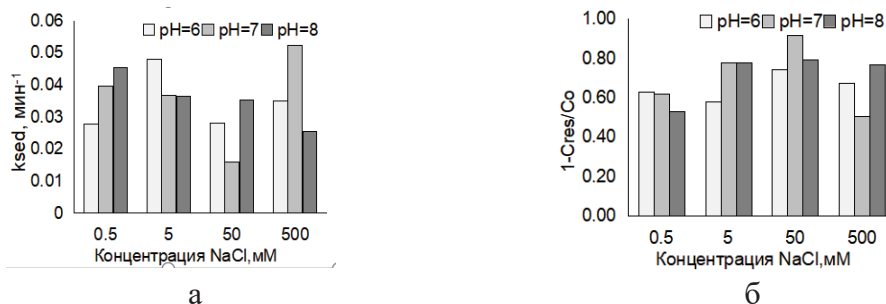
**Таблица 1 – Коэффициент аппроксимации  $R^2$  для седиментационных кривых.**

рН	Концентрация NaCl, мМ			
	0,5	5	50	500
6	0,9845	0,9963	0,9649	0,9684
7	0,9775	0,9927	0,9885	0,9692
8	0,9928	0,9892	0,9771	0,9662

В нейтральной и слабощелочной среде влияние концентрации NaCl неоднозначно. Явное влияние концентрации на скорость седиментации установлено при рН = 8: чем больше соли в растворе, тем быстрее НЧ агрегируют, образуя крупные агломераты, которые затем просто оседают. Например, в 0,5 и 500 мМ растворах константа скорости осаждения составила 0,045 и 0,025 мин<sup>-1</sup>, соответственно (рис.1а), а степень осаждения составила 52 и 76%, соответственно (рис.2б). Вероятно, с увеличением концентрации соли сжимается двойной электрический слой на частицах, снижается энергетический барьер и ослабляется отталкивание между частицами, тем самым вызывая агломерацию и ускоряя седиментацию агрегатов.

В литературе указывается, что увеличение концентрации соли приводит к значительному снижению абсолютного значения заряда частиц в суспензии, что соответствует более слабому электростатическому отталкиванию. И вероятность столкновения и сцепления между частицами с образованием агрегатов больше из-за сильного притяжения между частицами. В тоже время, при избытке ОН<sup>-</sup> ионов могут образовываться труднорастворимые гидроксиды, которые могут мешать застоявшейся жидкости у поверхности, способствуя агрегации и, соответственно, седиментации.

Также видно, что любое отклонение рН от нейтральной приводит к уменьшению стабильности суспензий. Например, в 50 мМ растворе ряду рН 6...7...8 скорость осаждения НЧ составила 0.022...0.016...0.035 мин<sup>-1</sup>, соответственно (рис. 2а).



**Рисунок 2 – Влияние концентрации NaCl на скорость осаждения  $k_{sed}$ , мин<sup>-1</sup> (а) и степень осаждения  $1-C_{res}/C_0$  (б) НЧ при разном рН**

### *Заключение*

Таким образом, с применением электровзрывных наночастиц Zn со средним размером 60 нм показано, что седиментация частиц хорошо описывается уравнением седиментации первого порядка ( $R^2 \geq 0.9649$ ). Также установлено, что в щелочной среде с увеличением концентрации NaCl от 0,5 до 500 мМ седиментация интенсифицируется – скорость седиментации и степень осаждения увеличиваются.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y., Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol.204(3). – P.237-245.
2. Abdel-Khalek A.A., Hamed A., Marie M.A. The accumulation potency of bulk and nano zinc metal and their impacts on the hematological and histological perturbations of Oreochromis niloticus. Water, Air, & Soil Pollution. – 2016. – Vol.227. – P.1-13.
3. Van Koetsem F., Verstraete S., Van der Meeren P., Du Laing G. Stability of engineered nanomaterials in complex aqueous matrices: settling behaviour of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in natural surface waters // Environmental Research. – 2015. – Vol.142. – P.207-214.
4. French R.A., Jacobson A.R., Kim B., Isley S.L., Penn R.L., Baveye P.C. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles // Environmental Science and Technology. – 2009. – Vol.43(5). – P.1354-1359.
5. 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.