

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Применение дисперсионного анализа для исследования свойств промышленных наночастиц никеля

УДК 546.74-022.532:544.77.023.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Карепина Елизавета Евгеньевна		20.06.2017

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. НМНТ	Годымчук Анна Юрьевна	к.т.н., доцент		20.06.2017

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. менеджмента	Черепанова Наталья Владимировна.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ЭБЖ	Раденков Тимофей Александрович			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Наноматериалов и нанотехнологий	Хасанов Олег Леонидович	Д.т.н., профессор		

Томск – 2017 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт кибернетики
Направление подготовки Прикладная математика и информатика
Кафедра Прикладной математики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ Хасанов О.Л.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5Б	Карепиной Елизавете Евгеньевне

Тема работы:

Срок сдачи студентом выполненной работы: 07.06.2017

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<ol style="list-style-type: none">1) Литературные источники (базы данных www.springer.com, www.sciencedirect.com, www.elibrary.ru, www.kodex.ru).2) Экспериментальные данные, полученные в лаборатории кафедры наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета, кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСИС» и кафедры биохимии и окружающей среды Монреальского университета.3) Наноразмерные порошки никеля, полученные с помощью электрического взрыва проводников
---------------------------------	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"> 1) провести литературный обзор, включающий получение, применение и (эко)токсичность наночастиц никеля, а также виды, свойства и метода анализа дисперсных систем; 2) определить фазовый состав, морфологию и размер нанопорошков никеля с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота; 3) разработать методики пробоподготовки для проведения дисперсионного анализа с помощью лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц в суспензиях с разной концентрацией наночастиц; 4) установить влияние pH дисперсионной среды и концентрации наночастиц на дисперсионные и электрокинетические свойства и степень растворения нанопорошков в водных суспензиях
Перечень графического материала	Микрофотографии нанопорошков, гистограммы распределения частиц по размерам в водных суспензиях с разной концентрацией наночастиц, графики изменения дисперсионных и электрокинетических свойств нанопорошков в водных суспензиях.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Литературный обзор	Годымчук А.Ю., доцент
Экспериментальная часть	Годымчук А.Ю., доцент
Результаты и их обсуждение	Годымчук А.Ю., доцент
Ресурсоэффективность и	Черепанова Н.В., доцент
Социальная ответственность	Раденков Т.А., ассистент
Английский язык	Квашнина О.С., доцент

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

На русском языке пишутся разделы: Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Ресурсоэффективность и финансовый менеджмент, Социальная ответственность

На английском языке пишутся разделы: Результаты и их обсуждение

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	27.02.2017г.
---	--------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Годымчук А.Ю.	к.т.н., доцент		27.02.2017г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Карепина Е.Е.		27.02.2017г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (магистратура)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
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

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 112 с., 18 рис., 20 табл., 228 источник, 1 прил.

Ключевые слова: нанопорошки, наночастицы никеля, суспензии наночастиц, электронная микроскопия, дисперсность, распределение частиц по размерам, средний размер частиц, лазерная дифракция, динамическое рассеяние света, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионообменная резина, агрегация наночастиц, кислотность дисперсионной среды, растворимость наночастиц.

Объектами исследования являются нанопорошки никеля, полученные методом электрического взрыва проводника.

Цель работы: разработка методик дисперсионного анализа нанопорошков в водных суспензиях разной концентрации.

В работе проведено исследование влияния концентрации суспензии и pH дисперсионной среды на дисперсионные и электрокинетические свойства и степень растворения промышленных нанопорошков никеля в водных суспензиях с применением методов электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, лазерной дифракции, динамического рассеяния света, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц и фотоколориметрии.

В результате предложены методики проведения дисперсионного анализа никелевых наночастиц в широком диапазоне концентраций (0,02-200 мг/л) с использованием трех различных методов: лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц. Показано влияние кислотности среды и концентрации наночастиц на степень диспергирования, степень растворения и электрокинетическую устойчивость суспензий наночастиц.

Степень внедрения: разработанные методики дисперсионного анализа наночастиц никеля используются в рамках выполнения НИР «Оценка влияния промышленных металлических нанопорошков на морфометрические параметры и всхожесть высших растений», выполняемой между кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИ ТПУ и кафедрой экологии, природопользования и экологической инженерии НИ ТГУ, НИР «Разработка методов дисперсионного анализа наноматериалов», выполняемой между кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИ ТПУ и кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС.

Область применения: диагностика и тестирование дисперсионных, электрокинетических и физико-химических свойств никель-содержащих металлических

наночастиц с размером 20...300 нм с помощью методов лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц для токсикологии и порошковых технологий.

Экономическая значимость работы заключается в разработке методик экспрессного анализа разноконцентрированных водных суспензий никель-содержащих наночастиц.

В будущем планируется совместно с токсикологами установить зависимости между размером, степенью растворения и токсичностью никелевых порошков разного размера.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	9
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ	11
1.1. Нанопорошки	11
1.1.1. Производство и применение нанопорошков никеля	11
1.1.2. Токсичность наноразмерных частиц	13
1.1.3. Влияние физико-химических свойств наночастиц на их токсичность	14
1.2. Дисперсные системы	16
1.2.1. Классификация и свойства дисперсных систем	16
1.2.2. Дисперсионный анализ дисперсных систем	18
1.2.3. Влияние абиотических факторов на дисперсность наночастиц	21
1.3. Постановка цели и задач исследования	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	23
2.1. Объект исследования – нанопорошок никеля	23
2.2. Анализ состава и свойств сухих порошков	23
2.3. Приготовление суспензий наночастиц	25
2.4. Дисперсионный анализ суспензий	26
2.5. Определение степени растворения наночастиц	29
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	31
3.1. Характеристика сухого нанопорошка	31
3.2. Влияние pH и концентрации наночастиц на распределение частиц по размерам	32
3.3. Влияние pH и концентрации наночастиц на средний размер частиц суспензии	34
3.4. Влияние кислотности среды на дзета-потенциал	35
3.5. Растворимость нанопорошков никеля в зависимости от концентрации	35
ВЫВОДЫ	37
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	38
СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ	51
РАЗДЕЛ «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»	62
РАЗДЕЛ «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»	81
Приложение A Results and their discussion	95

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивно развивающееся производство и применение нанопорошков создает условия для выделения наночастиц в окружающую среду и контакта с человеком. Поэтому определение (эко)токсичности постоянно создаваемых наноматериалов является одной из важных задач. В отличие от традиционной токсикологии в нанотоксикологии в настоящее время для измерения токсичной дозы вещества используют три подхода: «массовый» (масса частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, мкг/кг, мг/кг), «численный» (число частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, число частиц/см³, число частиц/кг), и «поверхностный» (поверхность частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, м²/г) [1]. Несмотря на то, что в случае рассмотрения отдельного вида наноматериала необходимо выбрать адекватный подход, до сих пор наиболее важным параметром в нанотоксикологии является дисперсность наночастиц.

В силу большого разнообразия наночастиц, до сих пор недостаточно данных по дисперсионным свойствам попадающих в окружающую среду промышленных частиц, позволяющих прогнозировать и определять их потенциальное воздействие на гидросферу и ее организмы. Поэтому задача разработки методик, позволяющих определять дисперсионные и физико-химические свойства промышленных нанопорошков в водных средах является актуальной.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка методик дисперсионного анализа нанопорошков в водных суспензиях разной концентрации для определения влияния абиотических факторов на агрегативную устойчивость наночастиц.

Научная новизна работы заключается в определении зависимостей влияния кислотно-основных условий и концентрации наночастиц на степень диспергирования и физико-химические свойства высокодисперсных систем на основе промышленных металлических частиц.

Полученные данные можно использовать для диагностики дисперсионных, электрокинетических и физико-химических свойств никель-содержащих металлических наночастиц с размером 20...300 нм с помощью методов лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц для токсикологии и порошковых технологий.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Наночастицы (НЧ) – изолированные твёрдофазные объекты, имеющие отчётливо выраженную границу с окружающей средой. Размеры наночастицы в одном из трех измерений составляют 1 до 100 нм.

Нанопорошок (НП) – ансамбль наночастиц. Твердое порошкообразное вещество, содержащее наноразмерные объекты их агрегаты или агломераты, либо их смесь.

Лазерная дифракция (ЛД) – метод определения распределения частиц по размерам, основанный на измерении углового распределения интенсивности света рассеянного при прохождении луча лазера через образец, диспергированный в жидкой среде. Метод позволяет определить полидисперсность образца в виде кривой распределения размеров в диапазоне от 10 нм.

Метод БЭТ – метод определения удельной поверхности порошковых материалов, в основе которого лежит измерение количества адсорбируемого газа (например, жидкого азота при температуре 77 К) поверхностью частиц.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – метод изучения тонких образцов с помощью пучка ускоренных до больших энергий электронов, проходящих через объект, представляющий собой тонкую пленку. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь объект, попадают в систему магнитных линз, которые на экране или фотопленке формируют светлопольное или темнопольное изображения внутренней структуры.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – метод анализа структуры поверхности твердого объекта с помощью электронного микроскопа. Метод заключается в анализе отраженного электронного изображения. Методом сканирующей электронной микроскопии можно исследовать свойства и структуру поверхности образца и получать информацию о свойствах подповерхностных структур глубиной до нескольких микрон.

Рентгенофазовый анализ (РФА) – метод определения фазового состава кристаллических тел, основанный на анализе дифракционного рассеяния рентгеновских волн на кристаллической решетке различных элементов и их фаз.

Метод динамического рассеяния света (ДРС) – метод основанный на анализе спектра света, рассеянного на границе раздела фаз частица/жидкость. ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается гидродинамический радиус наночастиц

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – метод, позволяющий определять металлические наночастицы в очень низких концентрациях. Метод основан на сигналах, которые генерируют атомизированные или ионизированные частицы сильно разбавленной суспензии. Каждый сигнал соответствует единственной частице. О присутствии в суспензии растворенного вещества говорит наличие постоянного сигнала (шума) на протяжении всего измерения. Таким образом, сбор данных включает в себя поиск границы между сигналом частиц и сигналом растворенного вещества, и после этого – непосредственный анализ сигналов частиц.

Электровзрыв проводников ЭВП – метод получения микро- и нанодисперсных металлических, нитридных, карбидных и оксидных порошков путем взрыва электрического проводника

Дисперсность - характеристика размера частиц, взвешенных в дисперсных системах. Дисперсность показывает какое число частиц возможно вплотную уложить в одном кубическом метре. Дисперсность обратно пропорциональна размеру частиц.

Никель (Ni) – элемент 10-й группы, 4-ого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер элемента – 52. Простое вещество Ni (никель) – это пластичный и ковкий металл серебристо-белого цвета, принадлежит группе переходных металлов. Является химически малоактивным.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

1.1. Нанопорошки

1.1.1. Производство и применение нанопорошков никеля

Нанопорошки являются разновидностью наноматериалов и в настоящее время производятся в наибольшем количестве промышленностью. Нанопорошок – это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (наночастиц или их агрегатов) с размерами от 1 до 100 нм во всех трех измерениях [2]. Согласно терминологии ISO к термину «нанопорошки» относятся порошки, у которых не менее 505 частиц имеют нанометровый диапазон [3].

Промышленное производство и применение нанопорошков стремительно растет с каждым годом [4]. От всего объема производства металлических частиц нанопорошки никеля занимают лидирующую позицию [5]. Прирост производства ежегодно составляет до 50%. На мировой рынок наночастицы порошки никеля поставляются US Research Nanomaterials (США) [6], CVMR Corporation (Канада) [7], NaBond (Китай) [8], Hunter Chemical LLC (США) [9]. В России никелевые нанопорошки производят компании Плазмотерм (г. Москва) [10], «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) [11], а также различными лабораториями университетов в небольших количествах в исследовательских целях.

Выбор метода получения наноматериалов обуславливается областью их применения и набором потенциальных свойств продукта. К подобным свойствам относят гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности, которые колеблются в зависимости от способа получения в очень широких пределах. Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические и механические [12]. К физическим относятся испарение и конденсация: в вакууме / в инертном газе (Ni, Cu, Zn, Al, Be, Y₂O₃, MgO, SiC, ZrO₂) или в реакционном газе (TiN, AlN, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃) и высокоэнергетическое разрушение: измельчение (Ni, Cu, Zn, Al, Be, Y₂O₃, MgO, SiC, ZrO₂), детонационная обработка (BN, SiC, TiC, Fe, алмаз), электрический взрыв (Ni, Al, Cd, Al₂O₃, TiO₂). К химическим методам относятся синтез: плазмохимический (W, TiN, SiC, ZrO₂, Ti(C,N)), лазерный (Si₃N₄, SiC), термический (Ni, Cu, Fe, Mo, BN, TiC, WC-Co), растворный (BN, SiC, TiB₂, Mo₂C), криохимический (Ag, Pb, Mg, Cd), самораспространяющийся высокотемпературный (AlN, SiC, MoSi₂), механохимический (TiN, TiC, NiAl, Fe-Cu, W-Cu), электрохимический (WC, CeO₂, ZrO₂) и

термическое разложение: концентрированных прекурсоров (Ni, Fe, Co, SiC, ZrO₂, NbN) или газообразных прекурсоров (BN, TiB₂, ZrB₂)

Физические методы производства отличаются большим масштабом, в то время как химические методы характеризуются возможностью получать порошки более высокой чистоты.

Никелевые частицы возможно получать с помощью различных методов, таких, например, как химическое осаждение в водной или органической среде, микроэмульсионный метод, гидротермальные техники, электрические методы, восстановление металлических солей, УЗ-спрей пиролиз, осаждение нейтральных органометаллических прекурсоров. Ниже рассмотрены наиболее распространенные методы синтеза наночастиц металлического никеля.

Электровзрыв металлических проволок. Электрическим взрывом проводников называют явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока очень большой плотности. Под действием импульса тока проволока разрушается на мельчайшие частички и пар. Разлетаясь с большой скоростью, продукты разрушения быстро охлаждаются, и образуется нанодисперсный порошок. Эти нанопорошки находятся в аморфном состоянии. Продуктами разрушения проводника являются пары и мельчайшие частицы металла, которые в определенных условиях могут взаимодействовать с окружающей средой, образуя различные химические соединения. В зависимости от рода газа, окружающего проводник, можно получать порошки металлов, сплавов, порошки химических соединений или порошки композиционных составов [13]. Для дезактивации поверхности металла осуществляется процесс пассивации нанопорошков. Это позволяет защитить нанопорошки металла от воздействия коррозии [14]. Метод ЭВП позволяет получить порошки с размером в диапазоне 10 до 200 нм [15-17].

Спрей пиролиз или пиролиз аэрозолей — метод получения высокодисперсных порошков, основанный на термическом разложении аэрозоля раствора, содержащего катионы синтезируемого материала в стехиометрическом соотношении. Аэрозоль исходного раствора, обычно создаваемый при помощи ультразвукового диспергатора, током газа-носителя транспортируется через горячую зону печи, температура которой поддерживается выше температуры термического разложения солевых компонентов раствора. Образующийся продукт разложения улавливается различными фильтрами. Производительность процесса определяется преимущественно мощностью используемого ультразвукового устройства и в лабораторных условиях обычно невелика (несколько граммов конечного продукта в час). Продуктом синтеза являются высокодисперсные,

обычно нанокристаллические образцы различной степени кристалличности и, в случае многокомпонентных систем, различного фазового состава [18-19].

Метод получения наноструктурированных порошков методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей сравнительно прост в аппаратном оформлении и не требует значительных затрат на оборудование. Данный метод позволяет получать микросферы диаметром от 0,5 до 10 мкм, которые состоят из наночастиц, размер которых не превышает 30 нм.

Наночастицы никеля нашли применения в самых различных областях промышленности, науки и техники. Наночастицы никеля применяются в для создания магнитных запоминающих устройств, магнитных жидкостей, проводящих паст, магнитных мишеней для доставки лекарств, катализа, ракетного топлива, добавок активаторов и добавок для спекания [20-23]

Кроме того, никелевые наночастицы используются для производства катализаторов [24-28], батарей [29.], топливных ячеек [30], чернил [31], антимикробных добавок [32.], адсорбентов [33], электрохимических [34] и биологических [35] сенсоров.

1.1.2. Токсичность наноразмерных частиц

Прямым следствием роста производства является увеличение количества источников выделения наночастиц в воздух рабочей зоны [36], окружающую среду и, следовательно, потенциальное взаимодействие частиц с естественной биотой [37-38] и организмами различной степени организации.

Так, в различных работах продемонстрирована высокая цитотоксичность металлических частиц по отношению к одноклеточным на примере различных металлов: Cu [39], Ag [40], Al [41], Ni [43].

Токсичность металлических наночастиц также была продемонстрирована и на более высокоорганизованных живых системах. Так, в работе [44.] показан экотоксический эффект фуллеренов C60 по отношению к *Daphnia magna*. Подобный же эффект наблюдался на примере цинковых наночастиц [45]. Кроме того, частицы цинка и его оксида продемонстрировали токсичное воздействие на морские водоросли *Skeletonema costatum* и *Thalassiosira pseudonana*, ракообразных *Elasmopus gairax*, а также рыбах *Oryzias melastigma* [46]. При этом цинк-содержащие наночастицы относят к классу чрезвычайно токсичных загрязнителей гидросферы [47-48].

В работе [49] продемонстрировано 100% подавление рост раковых клеток под действием, серебряных наночастиц. В [50] была отмечена их же токсичность по

отношению к *Poecilia reticulata Fishes* и *Ceriodaphnia cornuta Crustaceans*. Данный эффект подтверждается работой [51] на примере эмбрионов Zebrafish (*Danio rerio*).

Работа [52.] демонстрирует возможность токсического эффекта наночастиц на системы всех уровней организации на примере (такие как вирусы (Rift Valley Fever Virus), бактерии (*Escherichia coli* DH5 α (грам положительные) и *Staphylococcus aureus* (грам отрицательные)), грибы (*Candida albicans* and *Fusarium oxysporum*), водоросли (microalgae *Rhodomonas* sp), животные (Dendritic (murine)) и человеческие клетки (HeLa)). Токсичность по отношению к человеческим клеткам также подтверждена [53-54] на примерах кератиноцитов, [55], фибросаркомы человека и клеткам карциномы кожи человека, [56] аденокарциномы толстой кишки человека, [57], эпителиальных клеток кишечника человека, [58] опухолевых клеток человека и [59] человеческих сперматозоидов.

Никелевые комплексы обладают высокоселективным цитотоксическим действием на раковые клеточные линии [60], наночастицы NiO широко используются как антиоксиданты [61]. Оксидные частицы никеля характеризуются высокой антимикробной активностью [62].

В работе [63] показано, что никелевые частицы токсичны по отношению к паразитам. Никелевые частицы демонстрируют апоптоз в клетках эпидермиса мышей [64], обладают цитотоксическим эффектом по отношению к раковым клеткам лейкемии [65]. В работе [66] показано негативное влияние никелевых частиц на *Zebrafish*. В работе [67-68] продемонстрирован токсический эффект на эпителиальные клетки человеческих легких.

Повреждение ДНК может происходить в результате металл-индуцированной генерации кислородных радикалов [69-70].

1.1.3. Влияние физико-химических свойств наночастиц на их токсичность

В литературе появляется все больше данных о влиянии самых разных факторов на экотоксичность наночастиц. Рассмотрено влияние следующих параметров: как форма [71-72], состав [73-74], заряд [75], степень агломерации [76]. Токсические свойства наночастиц также связаны с их сорбционной активностью, т.к. сорбционная активность поверхности определяет как поведение частиц в растворе (влияет на дисперсность, агломерацию, растворение, каталитическую активность), так и на поглощение и доставку, различных токсикантов в тестируемые организмы, а, следовательно, на реализацию разных механизмов токсичности.

Все перечисленные факторы будут определять как расположение наночастицы в организме человека, так и тип биологической реакции, возникающей в ответ на появление

иностранного объекта. Разными учеными проводятся исследования зависимости токсичности наноматериала от того или иного параметра, однако для разработки стандартных методик требуется сравнительный анализ экспериментальных данных и подходов представителей различных научно-исследовательских институтов и лабораторий.

Размер частиц в нано(эко)токсикологии является одним из самых исследуемых и важнейших параметров, определяющих поведение наночастиц в водных средах [77-81]. В литературе есть примеры, демонстрирующие взаимосвязь токсичности и размера твердых частиц. Например, сравнение воздействия микро- (5 мкм) и наночастиц (50 нм) глинозема (Al_2O_3) на микроводоросли *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. показало, что наночастицы в большей степени проникают в клетки и оказывают разрушающее воздействие, особенно при воздействии квантов света [82]. Показано, что наночастицы Al_2O_3 , накапливаясь в организмах беспозвоночных *Daphnia magna* [45] вызывают дисфункцию организмов (10 мг/л) или их гибель (162 мг/л) ($\text{LD}_{50} = 162.4$ мг/л).

Показано, что ионы ZnO обладают большим токсическим эффектом по сравнению с наноразмерными частицами аналогичного состава [83]. По мере увеличения размера отмечено, что в целом наноразмерный ZnO был более токсичен для водорослей, чем (макроразмерный) ZnO , но относительно менее токсичен по отношению к ракообразным и рыбам. Токсичность наноразмерного ZnO может быть, главным образом, обусловлена выделенными в процессе растворения Zn^{2+} ионами. [84]. При сравнении частиц металлического цинка показано, что наноразмерные частицы обладают более выраженным токсическим эффектом по сравнению с микроразмерными по отношению к взрослым особям мышей [85].

Критический эффект размера связан, что при попадании в водные среды реальные инженерные наночастицы могут вести себя непредсказуемо: могут как агрегировать [86-88], так и образовывать стабильные [89-91] коллоидные и истинные [92-93] растворы.

Помимо размера и растворимости частиц, огромное влияние на токсическое действие оказывает кислотность среды, поскольку она является одним из ключевых параметров, определяющих сорбционную активность поверхности и тем самым – дальнейшее поведение в суспензии [94]. В то же время кислотность среды является критическим параметром для жизнедеятельности всех гидробионтов [95]. В работе [96] показано, что изменение pH определяет токсические свойства квантовых точек CdTe/CdS . Другими авторами показано, что при низких значениях pH (5,5 по сравнению с 7,0 и 9,5) положительно заряженные наночастицы способны к большей внутриклеточной аккумуляции и оказывают более сильное токсическое действие на отрицательно

заряженные клетки бактерий. Это явление наблюдалось в гораздо меньшей степени при pH 7,0 и pH 9,5. Однако добавление электролитов (NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄) привело к постепенному снижению наночастиц TiO₂ при pH 5,5 и увеличение этого эффекта при pH 9,5 [97]. В присутствии электролитов показана обратная зависимость стабильности суспензий и pH – с увеличением кислотности среды стабильность водных суспензий и их диспергируемость возрастает [98].

1.2. Дисперсные системы

1.2.1. Классификация и свойства дисперсных систем

Дисперсными называют системы, состоящие из вещества, раздробленного до частиц большей или меньшей величины и распределенного в другом веществе. Измельченное вещество называют дисперсной фазой. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой [99].

Наиболее общепризнанная классификация дисперсных систем была предложена В. Оствальдом [100]. Данная классификация основана на агрегатных состояниях дисперсной и дисперсионной фазы и включает в себя: газообразная / газообразная (Г/Г: не образуют дисперсные системы); жидкая / газообразная (Ж/Г: аэрозоли: туманы, облака); твёрдая / газообразная (Т/Г: аэрозоли (пыли, дымы), порошки); газообразная / жидкая (Г/Ж: газовые эмульсии и пены); жидкая / жидкая (Ж/Ж: эмульсии: нефть, крем, молоко); твёрдая / жидкая (Т/Ж: суспензии и золи: пульпа, ил, взвесь, паста); газообразная / твёрдая (Г/Т: пористые тела: поролон, пемза); жидкая / твёрдая (Ж/Т: капиллярные системы: жидкость в пористых телах, грунт, почва); твёрдая / твёрдая (Т/Т: твёрдые гетерогенные системы: сплавы, бетон, ситаллы, композиционные материалы).

В основу другой классификации дисперсных систем положены размеры частиц дисперсной фазы: Грубодисперсная система ($10^{-7} - 10^{-5}$) и коллоидно-дисперсная система ($10^{-9} - 10^{-7}$).

Еще одна классификация основана на термодинамической устойчивости относительно распада на твёрдую и жидкую фазы и включает в себя лиофобные (средство твердой фазы с жидкой меньше, чем сродство между молекулами жидкости) и лиофильные системы (средство твёрдого с жидким больше, чем между молекулами жидкости). Первые образуются из пересыщенных систем или в результате дробления внешними воздействиями более крупных частиц и являются термодинамически

неустойчивыми к укрупнению и слипанию. Лиофильные системы образуются самопроизвольно и, следовательно, термодинамически устойчивы [101].

Агрегация – это самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты). Агрегация частиц может быть гомогенной (коагуляция частиц одного типа) и гетерогенной (взаимодействие частиц разной структуры и разных фаз) [102].

Важнейшей характеристикой коллоидных систем является их агрегативная устойчивость – способность сохранять свой дисперсный состав. Эта характеристика может быть определена через измерение изменения распределения частиц по размерам или кинетики седиментации (осаждения) частиц, если укрупнение сопровождается образованием достаточно крупных (способных оседать) агрегатов или агломератов.

С термодинамической точки зрения агрегативная неустойчивость коллоидных систем провоцируется положительной свободной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности. Так как все системы, обладающие свободной избыточной энергией, неустойчивы, это обуславливает способность коллоидных систем агрегировать. Однако, термодинамическое толкование не позволяет всесторонне описать процесс, поскольку только на его основе нельзя определить механизм и скорость, то есть кинетику процесса.

Согласно кинетическим представлениям, устойчивость коллоидной системы определяется вероятностью того, что сталкивающиеся частицы будут иметь кинетическую энергию меньшую, чем энергия отталкивания.

Неустойчивость коллоидной системы, то есть скорость её агрегации, определяется наличием сил притяжения между частицами, вероятностью столкновений частиц, вероятностью удобной для слипания ориентации частиц, а также вероятностью наличия у сталкивающихся частиц некоторой избыточной энергии E_a (энергии активации), необходимой для преодоления сил отталкивания.

Силы притяжения имеют различную природу: электростатическое притяжение заряженных частиц, ковалентные связи между поверхностными молекулами соседних частиц, донорно-акцепторные и ван-дер-ваальсовы силы между поверхностными молекулами соседних частиц, а также силы электромагнитных флуктуаций вакуума (силы Казимира), которые возрастают при сближении частиц [101].

Силами отталкивания могут являться электростатические силы одноименно заряженных частиц. Заряд, одинаковый для всех частиц, возникает в результате избирательной адсорбции межфазной поверхностью одного из ионов электролита, присутствующего в системе, с образованием двойного электрического слоя - ДЭС.

Уменьшение электростатического отталкивания частиц в лиозолях может произойти в результате введения в них растворов электролитов [103]. Другой причиной отталкивания является образование на поверхности частиц сольватной оболочки из молекул среды. Подобная оболочка возникает также в результате адсорбции дисперсной фазой молекул или ионов третьего компонента (стабилизатора) системы.

1.2.2. Дисперсионный анализ дисперсных систем

В силу большого разнообразия наночастиц, до сих пор недостаточно данных по дисперсионным свойствам попадающих в окружающую среду промышленных частиц, позволяющих прогнозировать и определять их потенциальное воздействие на гидросферу и ее организмы.

При определении размеров частиц разными исследователями использованы такие методы, как просвечивающая электронная микроскопия [104-105], оптическая спектроскопия [106-104], атомно-силовая микроскопия [107], фотонная корреляционная спектроскопия [108]. При этом методически для получения воспроизводимых результатов перечисленные методы требуют приготовления/отбора аликвот суспензий наночастиц с достаточно высокой концентрацией [109], не охватывая разбавленные низкоконцентрированные суспензии, содержащие наночастицы (менее 100 мкг/л).

В таблице 1.1 представлены наиболее часто используемые методы, позволяющие оценивать дисперсность материалов в жидкой среде.

Таблица 1.1. – Методы исследования наноматериалов

Метод	Аббре-виатура	Диапазон размеров	Минимальная концентрация	Аналитическая информация
Лазерная дифракция	LD	от 17 нм до 2,5 мкм	от 0,1 мг/л до 20%	Распределение частиц по размерам
Динамическое рассеяние света	DLS	от 0,3 нм до 10 мкм	от 0,1 мкг/л до 40 %	Распределение частиц по размерам Гидродинамический радиус Дзета-потенциал Электрофоретическая подвижность
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой по методу единичных частиц	SP ICPMS	от 20 до 1000 нм	от 1 до 1000 мг/л	Распределение частиц по размерам Массовая концентрация Количественная концентрация Количество растворенного вещества

Метод лазерной дифракции [110-112] основан на использовании явления рассеяния света твердотельной или жидкой частицей, наблюдаемое при освещении их лазерным излучением. Это явление лежит в основе дисперсионного анализа дисперсных систем наночастиц и их агломератов в жидкой среде методом лазерной дифракции. Она основана на зависимости угла рассеяния света от размеров частиц. Метод позволяет определить полидисперсность образца в виде кривой распределения размеров в диапазоне от 10 нм. Этот метод успешно используется для получения кривых распределения твердых наночастиц в гидросфере, однако его выполнение затруднено для исследования многофазных частиц.

Лазерный свет, проходя через плоскопараллельную кювету с образцом, рассеивается под различными углами в зависимости от размеров отдельных частиц пробы. Дифракция от частиц одинакового размера происходит под одинаковым углом, а интенсивность рассеянного света показывает относительное количество этих частиц. Угловое распределение и соответствующие интенсивности света измеряются многоэлементным фоточувствительным детектором.

Метод динамического рассеяния света основан на анализе спектра рассеянного света, называют методом динамического рассеяния света (ДРС). В литературе встречаются и другие названия этого метода, например, фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС). В англоязычной литературе данный метод называют Dynamic Light Scattering (DLS). ДРС – это метод, использующий явление рассеяния света, и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. Метод отличается высоким быстродействием и точностью [113- 114.].

ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается гидродинамический радиус наночастиц.

Метод динамического рассеяния света используется также для измерения скоростей потоков жидкостей и газов. Традиционно, этот вариант метода носит название лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА). В частности, данная конфигурация метода

ДРС используется для измерения электрофоретической подвижности наночастиц, откуда рассчитывается их дзета-потенциал.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц рассматривается в литературе в качестве перспективных методов исследования наночастиц (*Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP ICP-MS*), позволяющий определять металлические наночастицы в очень низких концентрациях (табл.1.1). От своих предшественников данная технология отличается быстротой, эффективностью и большим объемом предоставляемой информации, включающей в себя концентрацию наночастиц в образце, размер частиц и их распределение [115]. Еще одним достоинством SP ICP-MS является обнаружение одновременно ионов и твердых наночастиц [116 - 117], т.к. с помощью этой техники можно различить сигналы частиц и сигналы растворенного вещества.

В общем случае исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под воздействием высокой температуры (7000–8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Сбор данных в SP ICPMS основан на сигналах, которые генерируют атомизированные или ионизированные частицы сильно разбавленной суспензии. Каждый сигнал соответствует единственной частице. О присутствии в суспензии растворенного вещества говорит наличие постоянного сигнала (шума) на протяжении всего измерения. Таким образом, сбор данных включает в себя поиск границы между сигналом частиц и сигналом растворенного вещества, и после этого – непосредственный анализ сигналов частиц.

Однако данный метод не лишен аналитических трудностей. Одна из них возникает, когда в суспензии много растворенного вещества и присутствуют маленькие частицы. В этом случае сигнал растворенного вещества слишком высокий и заглушает сигналы маленьких частиц. Для решения этой проблемы в ряде работ было предложено использовать ионообменную резину для удаления растворенного вещества

В настоящий момент преимущества SP ICP MS с использованием ионообменной резины была продемонстрирована для наночастиц серебра [118], кроме того, в недавних работах также отмечена эффективность для наночастиц ZnO. Однако свойства и рабочий диапазон любого оборудования зависит от широкого спектра условий, поэтому метод необходимо отрабатывать для каждого конкретного образца.

1.2.3. Влияние абиотических факторов на дисперсность наночастиц

Различные факторы среды оказывают влияние на кинетику агрегации частиц. Одним из ключевым параметром, определяющим агрегацию наночастиц является кислотность окружающей водной дисперсионной среды.

В работе показано, что с помощью изменения кислотности среды можно стимулировать процессы агрегации или дезагрегации [119]. Показано, что средний размер наночастиц серебра увеличивается при повышении кислотности [120], а золотых наночастиц и частиц TiO_2 – уменьшается [121, 122]. В целом, литература демонстрирует неоднозначные данные по влиянию кислотности на распределение частиц по размерам и их средний размер, что делает изучение этого фактора для различных частиц важной задачей.

Другой важной характеристикой является природа и концентрация содержащихся электролитов [123-125]. Известно, что природа и тип электролита могут оказывать сильное воздействие на дисперсность и электрокинетические свойств частиц и агрегатов в водной среде [126]. Однако экспериментальные данные по агрегации промышленных наночастиц крайне скудно представлены в литературе. В работе [127] показано, что существенное агрегирующее действие Na^+ наблюдается при концентрации электролита 100 мМ (увеличение размера частиц в 3-3,5 раз). Другими авторами было продемонстрировано, что катионы Ca^{2+} усиливают в большей степени седиментацию наночастиц Cu и ZnO , чем ионы Na^+ [128-129].

Помимо этого, важной характеристикой среды, влияющей на агрегацию наночастиц, является присутствие органического вещества, которое может, как способствовать агрегации, так и препятствовать ей. Так, различными авторами показано, что карбоновые кислоты [130-131], сахараиды [132], спирты [133] и другие нетоксичные органические вещества [134] могут быть эффективными стабилизаторами.

1.3. Постановка цели и задач исследования.

Стремительный рост объемов производства и потребления нанопорошков способствует увеличению количества источников выделения наночастиц в окружающую среду. Не смотря на то, что данные о хронической токсичности наноматериалов в литературе отсутствуют, антропогенные наноразмерные частицы однозначно рассматриваются специалистами как загрязнители, характеризующиеся высокой токсичностью по отношению к человеку [135-139] и естественной биоте в целом [140-142].

Литературный обзор показал, что среди всех параметров наночастиц (состав, заряд, форма) дисперсность (распределение частиц по размерам, средний размер) частиц и кислотность дисперсионной среды для разбавленных суспензий являются ключевыми параметрами в нано(эко)токсикологии. Однако, данных о методиках определения дисперсности для многих видов наноматериалов до сих пор не достаточно.

Целью выпускной квалификационной работы являлась разработка методик дисперсионного анализа нанопорошков в водных суспензиях разной концентрации .

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**.

- 1) Провести литературный обзор, включающий получение, применение и (эко)токсичность наночастиц никеля, а также виды, свойства и метода анализа дисперсных систем.
- 2) Определить фазовый состав, морфологию и размер нанопорошков никеля с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и метода низкотемпературной адсорбции азота.
- 3) Разработать методики пробоподготовки для проведения дисперсионного анализа с помощью лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц в суспензиях с разной концентрацией наночастиц.
- 4) Установить влияние рН дисперсионной среды и концентрации наночастиц на дисперсионные и электрокинетические свойства и степень растворения нанопорошков в водных суспензиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объект исследования – нанопорошок никеля

В работе исследовали нанопорошок никеля, полученный с помощью электрического взрыва металлической проволоки в среде аргона при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр цинкового проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Для стабилизации нанопорошков на частицы наносили оксидную пленку малыми порциями воздуха. Производитель – ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, Россия.

Согласно данным производителя в составе нанопорошка металлический Ni - не менее 99,8 мас.%, среднеарифметический размер частиц – 70.....80 нм, удельная поверхность – 4,5...6,0 м²/г.

2.2 Анализ состава и свойств сухих порошков

Рентгенофазовый анализ. Одним из современных методов определения фазового состава кристаллических тел является метод рентгенофазового анализа (РФА). В основе РФА лежит физическое явление – дифракция. В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решётке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. [143]. Для выполнения качественного и количественного фазового анализа используется современная рентгеновская аппаратура – рентгеновские дифрактометры, что позволяет проводить анализ быстро и с большой точностью.

Фазовый анализ исследуемых образцов определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD – 7000S (Япония) в Наноцентре ТПУ, г. Томск. Основные параметры съемки: CuK_β – излучение; величина высокого напряжения 40 кВ, ток через трубку 30 мА; скорость движения счетчика 1,5 град/мин; интервал между штрихами отметчика 1 град; размеры вертикальных щелей у трубки и счетчика 0,15 мм; анализ проводился в интервале 10...120 град.

Сканирующая электронная микроскопия. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовалась для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением. В основе СЭМ лежит принцип взаимодействия

электронного пучка с исследуемым объектом [144], в результате возникающее излучение регистрируется и преобразовывается в электрические сигналы. Метод позволяет определять морфологию поверхности с разрешением до 10 нм.

Определение микроструктурных характеристик поверхности нанопорошков производилось с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия) со спектрометрами Нано-Центра ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов. Максимальное разрешение микроскопа 1 нм. Перед съемкой на порошок, нанесенный тонким слоем на проводящий скотч, напыляли пленку углерода; съемку проводили при ускоряющем напряжении 0,1...20 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия. В методе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) объект, представляющий собой тонкую пленку (толщина $\sim 0,01$ мкм), подвергается действию пучка электронов, ускоренных до больших энергий (50-200 кэВ), в вакууме ($\sim 10^{-6}$ Па). Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь объект, попадают в систему магнитных линз, которые на экране или фотопленке формируют светлопольное или темнопольное изображения внутренней структуры. При этом разрешение зависит от природы и способа подготовки объекта [145]. Основными достоинствами этого метода являются высокое разрешение, возможность проведения количественных измерений параметров тонкой структуры и относительная легкость визуального восприятия сложной реальной структуры материала в пределах анализируемого объема.

Использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100F, JEOL, Япония. Микроскоп может работать в двух основных режимах: в режиме дифракции и в режиме изображения. В режиме изображения возможны получения светлопольных (СП) и темнопольных (ТП) изображений, с помощью которых проводят морфологический анализ, определяют всевозможные количественные и качественные характеристики элементов структуры. Сопоставление светлопольных и темнопольных изображений дает возможность выявить особенности структуры и при необходимости эти области подвергаются кристаллографическому анализу.

Метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) Наиболее часто используемый метод определения удельной поверхности порошковых материалов — метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера), в основе которого лежит измерение количества адсорбируемого газа (например, жидкого азота, 77 К) поверхностью частиц.

Удельную поверхность исследуемых порошков определяли с помощью БЭТ-анализатора: анализатор удельной поверхности и пористости динамического типа; станция термотренировки образцов «Sorbi»; «SorbiPrep» МЭТА (Россия) в Наноцентре

ТПУ, г. Томск. Диапазон измерения удельной поверхности 0.1...2000 м²/г. Ошибка измерения составляла 0,02 м²/г. Измерение проводилось два раза. Расчет среднеповерхностного размера частиц проводили по формуле:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}} \quad (2.1)$$

2.3. Приготовление суспензий наночастиц

Приготовление суспензий наночастиц в работе для каждого используемого метода включало свои особенности.

Метод лазерной дифракции. Для приготовления суспензий использовали дистиллированную воду (Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Медико, Россия) при температуре 25 °С. pH растворов задавалась с помощью кислотно-основного титрования 1%-ными растворами HNO₃ и NaOH. Значение pH готовых раствора фиксировали с помощью универсального pH-метра «pH-410» (Аквилон Россия).

Суспензии для анализа готовились непосредственно в конусообразной чаше прибора. Для этого в чашу заливали 250 мл раствора заданной кислотности, а затем к нему засыпали навеску (50 мг) нанопорошка никеля, взвешенную на аналитических весах Acculab ALC-210D4, Германия, с точностью до 0,0001 г). Полученная суспензия в течение 1 минуты обрабатывалась ультразвуком (40 Вт) и затем подвергалась измерению в течение 60 минут с интервалом в каждый 5 минут при непрерывном лопастном перемешивании. Исследованные суспензии утилизировали. Концентрация частиц в суспензии составила 200 мг/л.

Метод динамического рассеяния света. Для приготовления суспензий использовали дистиллированную воду (дистиллятор марки Gesellschaft Labortechnik mbH, D-30938) при температуре 25°C. pH растворов задавалась с помощью кислотно-основного титрования 1 %-ными растворами HNO₃ и NaOH. Значение pH готовых раствора фиксировали с помощью универсального pH-метра «Эксперт-001» (ООО «Электроникс-Эксперт», Россия).

Исходная (сток-суспензия) исследуемых наночастиц имела концентрацию 20 мг/л. Суспензии готовили путем добавления сухой навески порошка (весы AND GR-202) к дистиллированной воде в стеклянной посуде при температуре 25°C и перемешивались с помощью ультразвукового перемешивания (марка, мощность 200 Вт). Для измерений использовали суспензию с концентрацией наночастиц 2 мг/л. Для этого в 9 мл приготовленного раствора с заданным значением pH вливали 1 мл свежеприготовленного

стока. Измерение проводили в течение 2 часов, после этого суспензии утилизировали и для исследования не использовали.

Метод SP ICPMS. В качестве основы для приготовления суспензий и растворов использовали деионизированную воду (Millipore, Billerica, MA, USA, $R > 18 \text{ M}\Omega \text{ см}$).

Для изучения влияния кислотности среды на дисперсность суспензий наночастиц никеля в MilliQ создавали разный уровень $\text{pH} = 4 \dots 9$. pH выравнивалась с помощью кислотно-основного титрования 1%-ными растворами HNO_3 (65%, Fisher Scientific, TraceSELECT Ultra, Waltham, MA USA) и NaOH (98%, Sigma–Aldrich, SigmaUltra, St Louis, MO, USA) при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки (600 об/с, размер магнитного элемента 6 x 25 мм, форма цилиндрическая). После достижения нужного значения pH растворы непрерывно перемешивались не менее 8 часов до достижения некоторого равновесия в системе. При необходимости применялось дополнительное титрование. Растворы использовались для эксперимента в течение 2 часов. Концентрация суспензий достигалась ступенчатым разбавлением и составляла 0,02 мг/л

2.4. Дисперсионный анализ суспензий

Метод лазерной дифракции (ЛД). Измерения проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны $\lambda=375 \text{ нм}$.

При проведении анализа навеска порошка помещалась в ванну смесителя, заполненного раствором. Из смесителя суспензия наночастиц поставлялась в проточную измерительную ячейку. Кинетика агрегации оценивалась в течение 120 мин. Средний размер частиц фиксировался каждые 2 минуты.

Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)}, \quad (2.2)$$

где d_{cp} – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Метод динамического рассеяния света (ДРС).

Агрегативная устойчивость лиозолей и суспензий оценивалась по изменению дисперсионных и электрокинетических параметров частиц в жидкой дисперсионной среде с помощью лазерного анализатора частиц Malvern на приборе Zetasizer Nano (Malvern, США) при температуре 25 °С (гелий-неоновый лазер, мощность лазера 4 мВт, длина волны 633 нм). Для измерения размеров частиц использовали прямоугольную кювету из полистирола с крышкой; для измерения электрокинетических параметров применяли универсальную капиллярную U-образную кювету из полистирола., принцип действия которого основан на рассеянии света, позволяющего определять дисперсионные (гидродинамический радиус, объемное и количественное распределение частиц по размерам) и электрокинетические (дзета-потенциал, электрофоретическая подвижность частиц, электропроводность) лиофобных суспензий с дисперсной фазой размером от 0.6 нм до 10 мкм. При проведении дисперсионного анализа результатом измерения являлись кривые объемного распределения частиц по размерам, по которым рассчитывали средний размер частиц по формуле 2.2.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу динамического рассеяния света (SP ICP-MS).

Исследование суспензий проводилось на приборе Perkin Elmer NexION® 350X Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) с использованием программного обеспечения NanoApplication Module within Syngistix™. Система ввода образца состоит из кварцевой циклонической ячейки ввода, тип C0.5, концентрический, стеклянный, с отверстием инжектора 2 мм. Эффективность распылителя была определена с помощью расчета корреляции между определенными и распыленными наночастицами известного размера и концентрации (nAu, 60 nm, citrate stabilized, NIST, RM 8013, 50 mg/l). Эффективность распылителя определяется путем расчета корреляции между обнаружен и атмосферный NPS с известным размером и концентрацией (NAU, 60 nm, цитрат стабилизировалась, NIST, RM 8013, 50 мг / л).

Данные собирались в режиме быстрого сканирования с использованием программного обеспечения NanoApplication Module within Syngistix. Полученные данные обрабатывались вручную, как описано в [118]. Каждое измерение повторялось 3 раза. В каждом измерении снимали 99000 точек данных. Время задержки составило 3 мс, установочное время 0.1 мс, время съемки образца 60 с.

Применение ионообменной резины для SP ICP-MS. В эксперименте использовали ионообменную резину (Chelex 100, sodium form, 50-100 mesh (dry), Sigma-Aldrich), которая располагалась между помпой и распылителем внутри стеклянной колонки, длина колонки составила 12 см, внутренний диаметр 8 мм. Перед использованием, ионообменная колонка промывалась 1М раствором HNO_3 , затем ополаскивалась MilliQ до достижения нейтрального значения pH, после этого резину переводили в Na^+ форму с помощью 0.1М раствора NaOH, и затем повторно промывали с помощью MilliQ до достижения нейтрального значения pH.

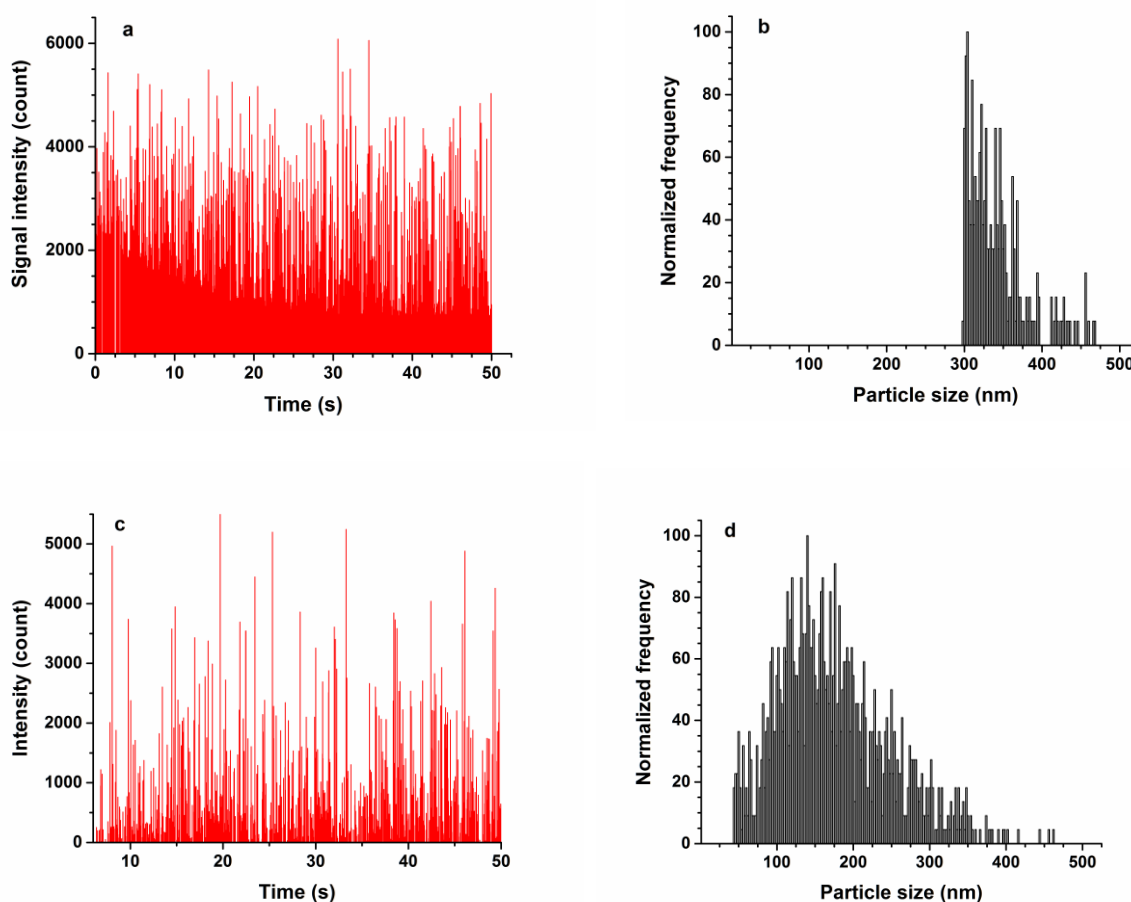


Рисунок 2.1. Результаты исследования суспензии наночастиц Ni SP ICP-MS без использования ионообменной резины: спектрограмма изменения сигнала интенсивности во времени (слева) и распределение частиц по размерам (справа). Суспензия (концентрация 20 $\mu\text{g/l}$) приготовлена на основе MilliQ с pH=4. Средний размер частиц составил 228 нм

Без применения ионнообменной резины на сигналах интенсивности виден постоянный фоновый сигнал, соответствующий высокому содержанию растворенного вещества в исследуемой суспензии (рис.4, слева). Среди сигналов, соответствующих

растворенному веществу, невозможно выделить сигналы, соответствующие низкоразмерной фракции суспензии. В результате без ионообменной резины получается распределение частиц по размерам обрезанное с левой стороны и учитывающее только крупные частицы и агрегаты, сигналы которых [118]. Высокая степень растворения наночастиц никеля (в течение 24 часов 100% растворение) показано в работе [146].

2.5. Определение степени растворения наночастиц

В работе определяли степень растворения наночастиц в концентрированных (концентрация частиц 100...500 мг/л) и разбавленных суспензиях (концентрация частиц 0,2 мг/л).

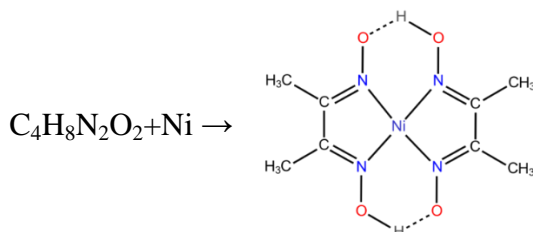
Определение степени растворения в концентрированных суспензиях. Для определения степени растворения порошков в стеклянных емкостях готовили суспензии с концентрацией наночастиц 100...500 мг/л на путем смешивания дистиллированной воды (Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Медико, Россия) и навески нанопорошка никеля (аналитические весы Acculab ALC-210D4, Германия, $\pm 0,0001$ г). Затем обрабатывали суспензию в течение 120 минут ультразвуком (40 Вт) при комнатной температуре. После чего суспензии центрифугировали на центрифуге Centrifuge 5702 (Eppendorf, Германия) при скорости 400 об/мин в течение 30 минут для осаждения твердых частиц. Раствор, отделённый от наночастиц, разбавляли в 20, 40, 60, 80 и 100 раз для суспензий с концентрацией частиц 100, 200, 300, 400 и 500 мг/л, соответственно.

В осветленном растворе определяли концентрацию ионов Ni^{2+} и рассчитывали степень растворения D по формуле:

$$D, \text{wt}\% = \frac{C_{\text{раств. Ni}}}{C_{\text{исх. Ni}}} * 100\%, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{исх. Ni}}$ – концентрация наночастиц в исходной суспензии; $C_{\text{раств. Ni}}$ – концентрация ионов никеля в осветленном растворе.

Концентрацию ионов Ni^{2+} в растворе определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре PD-303 Apel, Япония. Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя.



Стандартный раствор, содержащий ионы никеля (500 мг/л), готовили путем растворения 239 мг $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды. Стандартный раствор хранили не более 1 мес. Рабочий раствор (50 мг/л) готовили путем разбавления 1 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл, получают концентрацию ионов $\text{Ni}(\text{II})$. Рабочий раствор хранили не более 7 дней. Для проведения анализа к 5мл пробы (раствор, содержащий ионы Ni^{2+}) полученной разведенной суспензии добавляется по 5 мл растворов: 20% раствора тартрата калия-натрия, 5% раствора гидроксида натрия, 5% раствора гидросульфата аммония, 1% спиртового раствора диметилглиоксима.

Через 10 минут измеряли значение оптической плотности при $I_{\text{max}}=470$ нм. По измеренному значению оптической плотности из калибровочного графика определяли концентрацию ионов $\text{Ni}(\text{II})$ (рис.2.2).

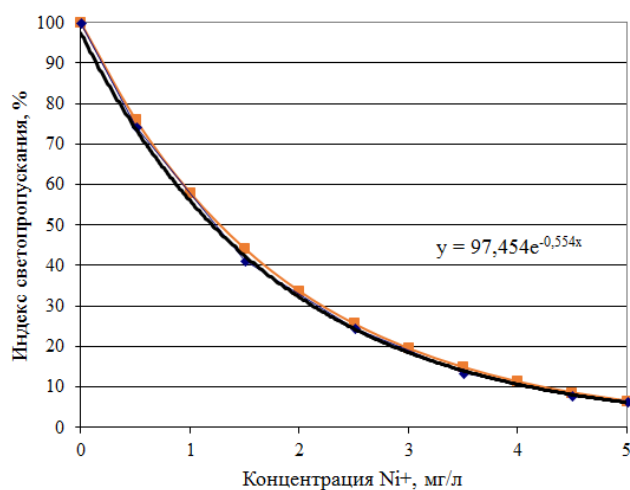


Рисунок 2.2. – Характерный калибровочный график

Определение степени растворения в разбавленных суспензиях. Для эксперимента была подготовлена суспензия с концентрацией 0,02 мг/л согласно методике, описанной в (п.п. 1.3 и определяли концентрацию наночастиц/агрегатов методом SP ICP-MS с применением ионообменной резины, позволяющей удалить ионы растворенного вещества из суспензии [118, 147]. Далее, степень растворения рассчитывалась по формуле:

$$D, wt\% = \frac{C_{\text{частиц}} - C_{\text{частиц}}^{\text{ИОР}}}{C_{\text{частиц}}} * 100\%, \quad (2.4)$$

где $C_{\text{частиц}}$ – концентрация наночастиц в исходной суспензии; $C_{\text{частиц}}^{\text{ИОР}}$ – концентрация наночастиц в суспензии после использования ионообменной резины (ИОР).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

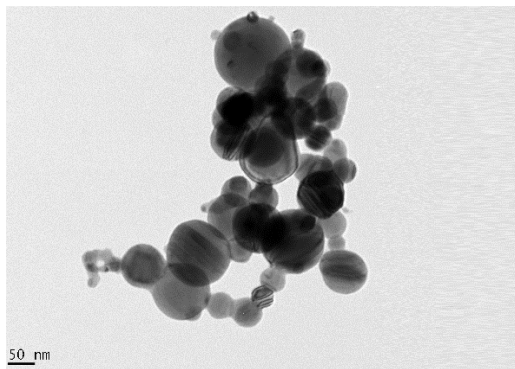
Целью выпускной квалификационной работы являлась разработка методик дисперсионного анализа нанопорошков в водных суспензиях разной концентрации, для чего, в первую очередь, необходимо было охарактеризовать объект исследования.

3.1. Характеристика сухого нанопорошка.

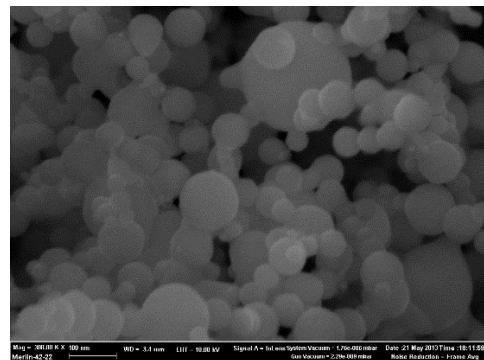
В таблице 3.1 приведены состав, морфология и дисперсность исследуемого нанопорошка никеля (НП Ni). Полученные с помощью ПЭМ и СЭМ данные о дисперсности частиц (рис.3.1 и 3.2) согласуются между собой и с данными производителя. Большее значение диаметра частиц, рассчитанного из данных метода БЭТ, связано с адсорбцией молекул азота на неровной поверхности частиц при измерении. Электронномикроскопическое изучение образцов показало, что исследуемые частицы подвержены сильной агрегации (рис.2.1).

Таблица 3.1 – Характеристика нанопорошка никеля

Метод исследования	Форма частиц	Распределение частиц по размерам, нм	Средний размер частиц, нм	Средний размер агрегатов, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Фазовый состав, мас. %
СЭМ	сферическая	30.....180	77,5	29,9		
ПЭМ	сферическая	30.....270	72,4	11,2		
БЭТ			102		6,61	
РФА						Ni – 95 NiO – 5



а)



б)

Рисунок 3.1. Микрофотографии нанопорошка никеля, полученные с помощью ПЭМ(а) и СЭМ (б).

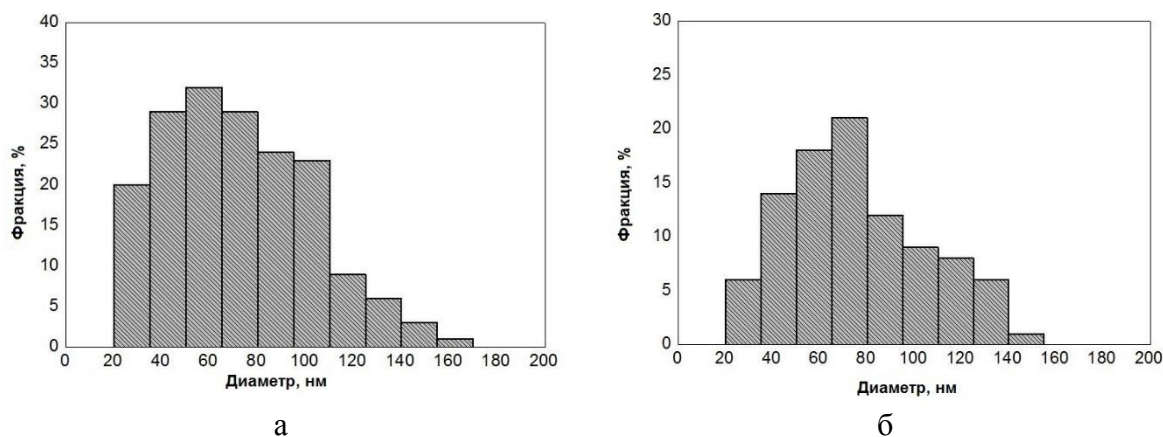


Рисунок 3.2. Распределение частиц по размерам, полученные после анализа изображений ПЭМ (а) и СЭМ (б) .

3.2. Влияние pH и концентрации наночастиц на распределение частиц по размерам.

Согласно полученным экспериментальным данным, частицы нанопорошка Ni образуют неустойчивые дисперсные системы в водной среде, при этом степень агрегации частиц неоднозначно зависит от концентрации суспензии.

Показано, что при образовании водных суспензий независимо от концентрации, а, соответственно, и метода определения дисперсности, а также величины pH среды распределение частиц Ni по размерам имеет одномодальный характер. Однако можно наблюдать смещение моды и изменение формы распределения частиц. В целом, при увеличении pH основной пик распределения смещается вправо в область больших размеров, в тоже время само распределение становится более пологим, с неявно выраженной модой.

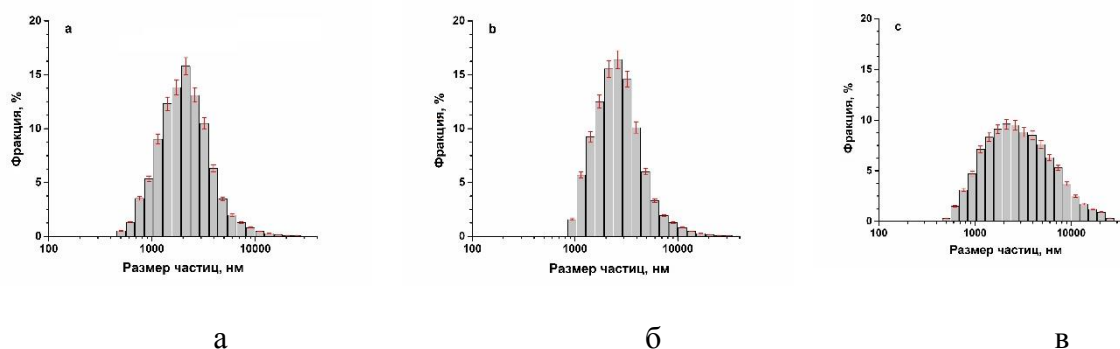


Рис.3.3. Распределение частиц Ni по размерам в суспензии с концентрацией 200 мг/л а) pH 4; б) pH 7; в) pH 9

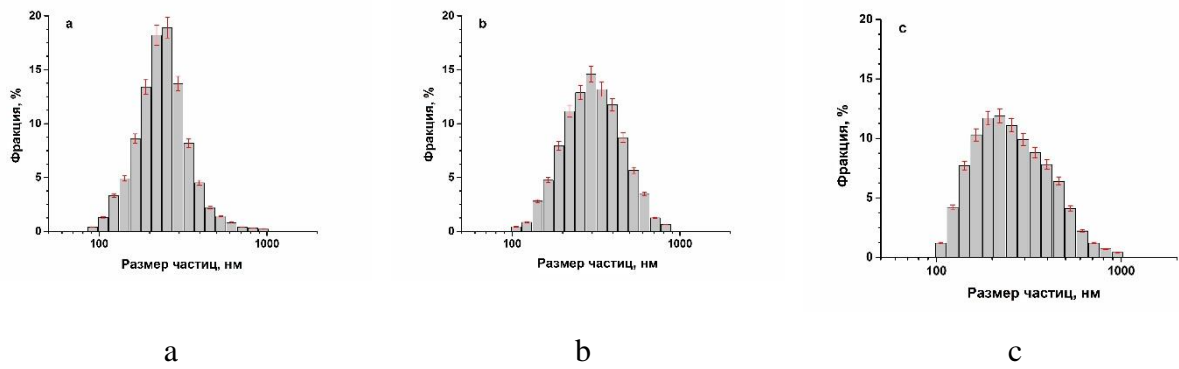


Рис.3.4. Распределение частиц Ni по размерам в суспензии с концентрацией 2 мг/л
а) рН 4; б) рН 7; в) рН 9

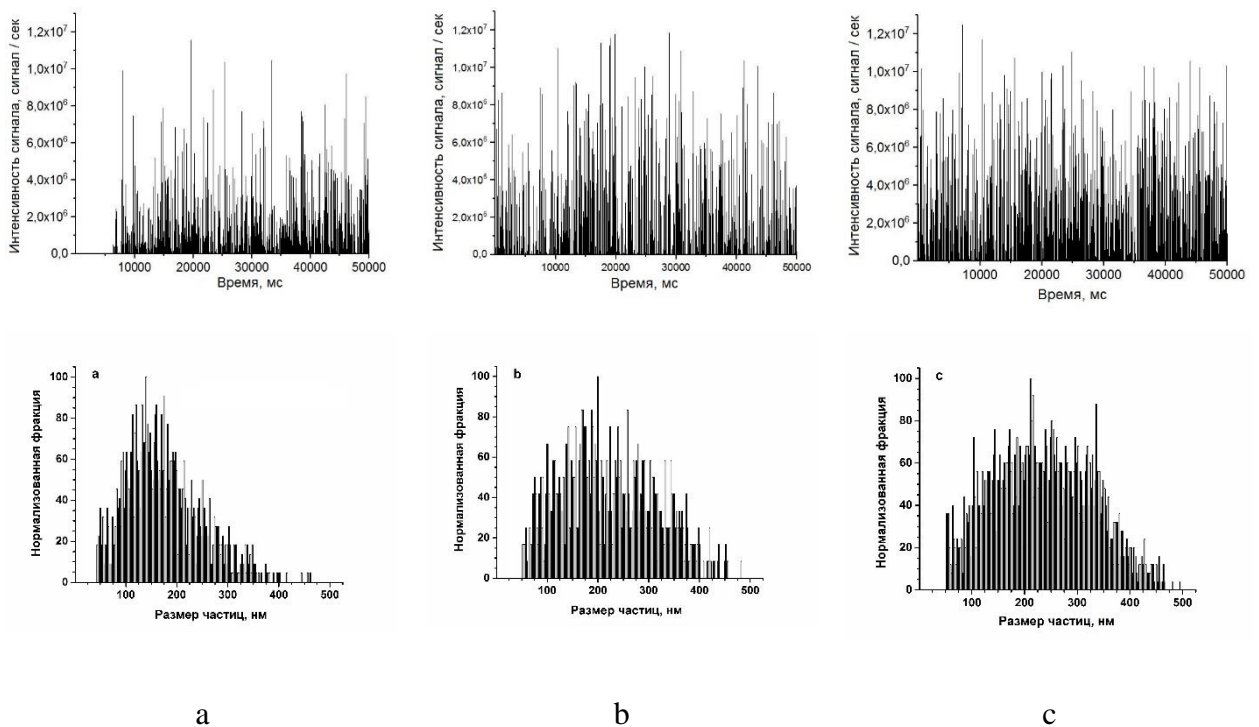


Рис.3.5. SP ICP-MS спектрограмма (сверху) и распределение частиц по размерам (снизу)
частиц Ni по размерам в суспензии с концентрацией 0,02 мг/л
а) рН 4; б) рН 7; в) рН 9

Однако концентрация и рН оказывают влияние на распределение образующихся в воде агрегатов по размерам. Так, при рН=7 распределение агрегатов составляет 220 нм ...46 мкм, 106 ... 936 нм, и 43...532 нм в суспензиях с концентрацией частиц 200, 2 и 0.02 мг/л, соответственно (рис. 3.3 – 3.5). Очевидно, что с уменьшением концентрации интервал размеров агрегатов уменьшается. Очевидно, что используемой УЗ-обработки недостаточно, чтобы диспергировать порошок при данной концентрации.

3.3. Влияние pH и концентрации наночастиц на средний размер частиц суспензии.

Показано, что исходная величина pH суспензии имеет слабое влияние на средний размер частиц в суспензии, но это влияние уменьшается с разбавлением суспензий.

Заметно, что в 200 мг/л суспензии при pH=5...8 средний размер частиц практически не меняется; в сильно кислой среде (pH=4) размер уменьшается на 6 %, а в щелочной среде (pH=9) – увеличивается на 6,6% (рис.). Для более разбавленных суспензий характерна одна зависимость: при переходе от pH=5 к pH=4 зафиксировано 5,3% и 4,8% уменьшение размера частиц с концентрацией суспензии 2 и 0,02 мг/л, соответственно.(рис.). При остальных значениях pH размер колеблется в пределах ошибки. Уменьшение размеров никелевых частиц в сильно кислой среде может быть связано с его повышенной степенью растворения.

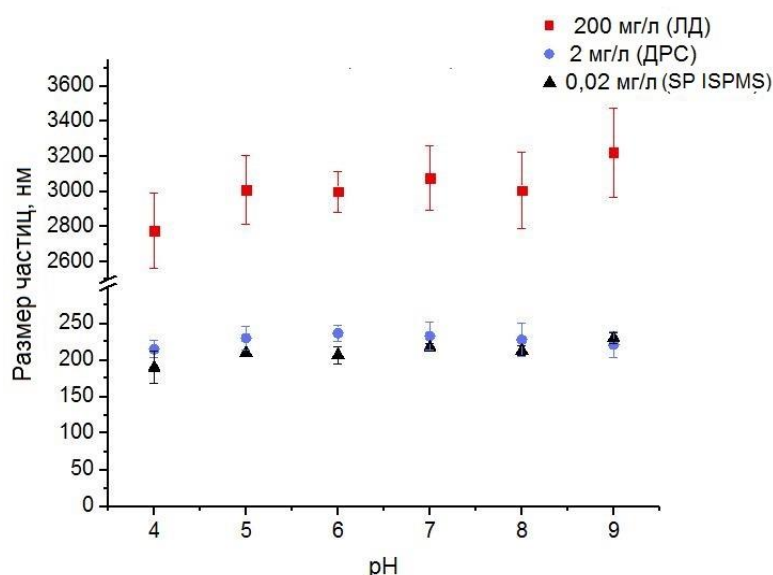


Рис.3.6. Изменение среднего размера частиц Ni в водных суспензиях с разным pH (двукратное измерение): концентрация частиц 200 мг/л – метод ЛД, концентрация частиц 2 мг/л – метод ДРС, концентрация частиц 0.02 мг/л – метод SP ICPMS .

В то же время показано, что 100-кратное уменьшение концентрации частиц никеля в водной суспензии носит нелинейный характер. Установлено, что для суспензий с концентрацией ниже 2 мг/л агрегативная устойчивость суспензий не зависит от концентрации. Так, средний размер частиц в водной суспензии с pH=7 составил 3152, 232 и 214 нм, в суспензиях с концентрацией частиц 200, 2 и 0.02 мг/л, соответственно.

3.4. Влияние кислотности среды на дзета-потенциал

Исследование электрокинетических свойств частиц в суспензии с концентрацией 2 мг/л позволило установить, что увеличение рН дисперсионной среды оказывает влияние на величину ζ -потенциала наночастиц. Так, с помощью метода динамического рассеяния света установлено, что при рН=4 для исследуемых никелевых частиц характерно изоэлектрическое состояние ($-0,28 \pm 1,12$ мВ, рис. __), в котором для суспензий характерна наименьшая электрокинетическая стабильность. При увеличении рН от 4 до 9 величина ζ -потенциала увеличивается до $(-10,11 \pm 1,05$ мВ.. Анализ экспериментальных результатов показал, что влияние рН усиливается при переходе из области оснований в область кислот.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при переходе из кислот в область оснований устойчивость суспензий нанопорошков никеля усиливается, однако, агрегативная устойчивость практически не меняется, что подтверждают данные, представленные на рис.3.7.

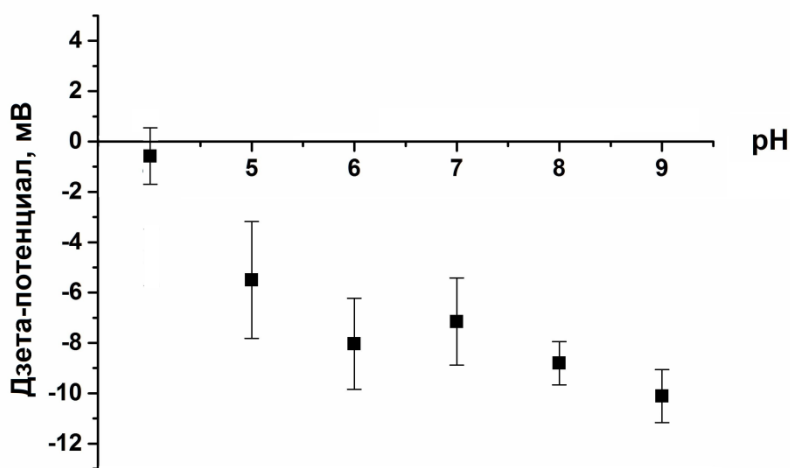


Рис 3.7. Изменение ζ -потенциала никелевых частиц в водных суспензиях с разным значением рН (двукратные измерения, концентрация суспензии – 2 мг/л, метод динамического рассеяния света).

3.5. Растворимость нанопорошков никеля в зависимости от концентрации.

Экспериментально показано, что степень растворения исследуемых наночастиц зависит от исходной концентрации суспензии. Так, для суспензий с концентрацией 100...500 мг/л степень растворения не превышает 1,5 % (табл.3.3), при этом в целом с увеличением концентрации степень растворения уменьшается (табл.3.2). Согласно

экспериментальным результатам, степень растворения наночастиц в течение 0, 10, 30 и 60 минут составляет «0...0,1... 0,2...0,7 %», соответственно.

Длительная пробоподготовка суспензий (до двух часов) приводит к увеличению степени растворения. И, по всей видимости, образец будет продолжать растворяться при более длительном УЗ воздействии.

Таблица 3.2. Степень растворения в высококонцентрированных суспензиях никеля при pH=7, измеренная через 120 минут

	Концентрация наночастиц, мг/л				
	100	200	300	400	500
Степень растворения, %	1,4 ± 0,3	1,1 ± 0,4	1,2 ± 0,5	0,9 ± 0,3	0,95 ± 0,4

Таблица 3.3. Изменение степени растворения наночастиц никеля в суспензии с концентрацией 200 мг/л

	Время ультразвуковой обработки, мин				
	0	10	30	60	120
Степень растворения, %	0	0,1 ± 0,02	0,2 ± 0,04	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,3

Для суспензий с низкой концентрацией (0,02 мг/л) степень растворения варьируется от 63 до 82 % в зависимости от кислотности среды (табл.3.4.)

Таблица 3.4. Степень растворения наночастиц в суспензии с концентрацией 0,02 мг/л при различном pH

	pH=4	pH=7	pH=9
Концентрация наночастиц в суспензии после использования ионообменной резины, мкг/л.	4,26 ± 0,53	3,69 ± 0,26	7,38 ± 0,94
Степень растворения, %	78 ± 2,5	82 ± 3,3	63 ± 4,1

ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные работы позволили сделать следующие выводы.

1. На примере наноразмерного порошка никеля со средним размером частиц 77 /72 / 102 нм, согласно методам ПЭМ/СЭМ/БЭТ, образующего при хранении агрегаты с размером 11..29 мкм показано образование неустойчивых дисперсных систем в водной среде, агрегация и растворимость которых зависит от концентрации частиц и кислотности дисперсионной среды.
2. С помощью методов лазерной дифракции, динамического рассеяния света и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показано влияние концентрации суспензии на средний размер частиц в воде, который составляет 3152, 232 и 214 нм, в суспензиях с концентрацией частиц 200, 2 и 0.02 мг/л, соответственно.
3. Продемонстрировано, что кислотность дисперсионной среды в диапазоне рН=5...9 незначительно влияет на средний размер частиц в суспензии одной концентрации (размер колеблется в пределах ошибки), при этом в сильнокислой среде для всех исследуемых суспензий при рН=4 размер частиц уменьшается на 6.6, 5.3 и 4.8 %, соответственно для суспензий с концентрацией 200, 2 и 0.02 мг/л.
4. С помощью метода динамического рассеяния света установлено, что увеличение рН дисперсионной среды приводит к линейному росту заряда наночастиц: в суспензии с концентрацией 2 мг/л при рН=4...5...6...7...8...9 ζ -потенциал исследуемых частиц составляет -0,28...-5,49...-8,03...-7,15...-8,81...-10,1 мВ.
5. Экспериментально показано, что разбавление суспензии в 10000 раз приводит к увеличению степени растворения в среднем в 75 раз: например, в суспензии с концентрацией 200 и 0,02 мг/л степень растворения составляет 1 и 82 %, соответственно, при рН=7.
6. На примере суспензии с концентрацией 200 мг/л показано, что продолжительная ультразвуковая обработка системы интенсифицирует растворение никелевых наночастиц: степень растворения наночастиц при УЗ-обработке в течение 10, 30, 60 и 120 минут составила 0,1 – 0,2 – 0,7 – 1,1 %», соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.R. Boverhof, R.M. David Nanomaterial characterization: considerations and needs for hazard assessment and safety evaluation // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2010. – Vol.396(3). – P.953-961.
2. G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster Nanotoxicology: An Emerging Discipline Involving from Studies of Ultrafine Particles // *Environ. Health Perspect.* – 2005. - Vol.113 (7). – P.823-839.
3. What is a "nanomaterial"? European Commission breaks new ground with a common definition [Электронный ресурс]: European Commission - Press release. – 2011. – Режим доступа: http://europa.eu/rapid/pressrelease_IP-11-1202_en.htm?locale=en, свободный.
4. R.J.Aitken, M.Q.Chaudhry, A.B.A.Boxall, M.Hull Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // *Occupational Medicine: Oxford Journals.Medicine & Health*. – 2006. – Vol. 56. – P.300–306.
5. Нанопорошки: описание и объемы производства [Электронный ресурс]: Abercade consulting. Аналитика. Нанотехнологии и материаловедение. – 2008. – Режим доступа: <http://abercade.ru/research/analysis/67.html>, свободный.
6. Официальный сайт US Research Nanomaterials [Электронный ресурс]: US Research Nanomaterials. – Режим доступа: <http://www.us-nano.com/home>, свободный
7. Официальный сайт CVMR Corporation [Электронный ресурс]: CVMR Corporation. – Режим доступа: <http://www.cvmr.ca>, свободный]
8. Официальный сайт NaBond [Электронный ресурс]: NaBond. – Режим доступа: <http://www.nabond.com/default.htm>, свободный
9. Официальный сайт Hunter Chemical LLC [Электронный ресурс]: Hunter Chemical LLC. – Режим доступа: <http://www.hunterchem.com/index.html>, свободный
10. Официальный сайт Плазмотерм [Электронный ресурс]: Плазмотерм. – Режим доступа: <http://plasmotherm.ru/>, свободный
11. Официальный сайт Передовые порошковые технологии [Электронный ресурс]: ООО "ПЕРЕДОВЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ" – Режим доступа: <http://www.nanosized-powders.com/>, свободный
12. Ю.С. Карабасов Новые материалы. Классическое издание: учеб.пособие / под ред. Ю.С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002. — 763 с.
13. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие/ А.П.Ильин и др. - Томск, ТПУ, 2012. - 196 с.

14. Технологии синтеза нанопорошков [Электронный ресурс]: ООО "ПЕРЕДОВЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ" – Режим доступа: <http://www.nanosized-powders.com/technology/>, свободный
15. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций. - Уральский государственный университет им. А.М. Горького. –2007.
16. W. Kim, J. Park, C. Suh, H. Chang, J. Lee Fabrication of alloy nanopowders by the electrical explosion of electrodeposited wires // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61 – P. 4259–4261.
17. Y.S. Kwon, V.V. An, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov Properties of powders produced by electrical explosions of copper–nickel alloy wires // *Materials Letters*. – 2007. –Vol. 61 – P. 3247–3250.
18. W. Wang, Y. Itoh, I. W. Lenggoro, K. Okuyama Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – V. 111 – P.69–76.
19. Jung K.Y., Lee J. H., Koo H. Y., Kang Y. C., Park S.B. Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology // *Materials Science and Engineering B* – 2007. – Vol. 137 – P. 10–19.
20. Günter Reiss, Andreas Hütten Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage // *Nature Materials*. – 2005. – Vol.4. – P.725 – 726.
21. Azin Khodaei, Malihe Hasannasab, Narges Amousoltani, Ahmad Kermanpur Characterization of pure Ni ultrafine/nanoparticles synthesized by electromagnetic levitational gas condensation method // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol.74. – P.212–217.
22. E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.-J. Noh, J.-H. Park, C. J. Bae, J.-G. Park, T. Hyeon Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the suzuki coupling reaction // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol.17(4). – P.429–434.
23. M. Ghasemi, W. R. Wan Daud, M. Rahimnejad, M. Rezayi, A. Fatemi, Y. Jafari, M.R. Somalu, A. Manzour Copper-phthalocyanine and nickel nanoparticles as novel cathode catalysts in microbial fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38 – P. 9533–9540.
24. K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety // *Toxicological Sciences*. – 2006. –Vol.92 – P.5–22

25. L. Wu, X. Zhang, Z. Tao A mild and recyclable nano-sized nickel catalyst for the Stille reaction in water // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – Vol. 2 – P. 707–710.
26. Sardar Ali, Mohammed J. Al-Marri, Ahmed G. Abdelmoneim, Anand Kumar, Mahmoud M. Khader Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming // *International journal of hydrogen energy*. – 2016. – Vol.41 – P. 22876 – 22885.
27. J.M. Khurana, S. Yadav Highly Monodispersed PEG-stabilized Ni Nanoparticles: Proficient Catalyst for the Synthesis of Biologically Important Spiropyran // *Australian Journal of Chemistry*. – 2012. - Vol. 65. – P.314–319.
28. W. Li, J. Zhu, J.Qi Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis // *Journal of fuel chemistry and technology*. – 2007. – Vol. 35(2) – P. 176–180.
29. A. Khalil, B.S. Lalia, R. Hashaikeh Nickel oxide nanocrystals as a lithium-ion battery anode: structure-performance relationship // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol.51(14). – P.6624–6638
30. M. Ghasemi, W. R. Wan Daud, M. Rahimnejad, M. Rezayi, A. Fatemi, Y. Jafari, M.R. Somalu, A. Manzour Copper-phthalocyanine and nickel nanoparticles as novel cathode catalysts in microbial fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38 – P. 9533-9540.
31. W.J. Tseng, C.N. Chen Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks // *Journal of Materials Science*. - 2006. – Vol.41(4). – P.1213–1219.
32. S. Singh, N. Verma Fabrication of Ni nanoparticles-dispersed carbon micro-nanofibers as the electrodes of a microbial fuel cell for bio-energy production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol.40(2). – P.1145–1153.
33. Chitra Jeyaraj Pandian, Rameshthangam Palanivel, Solairaj Dhananasekaran Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2015.- Vol.23 – P.1307–1315.
34. A. Ali, Ensafi, Najmeh Ahmadi, Behzad Rezaei Nickel nanoparticles supported on porous silicon flour, application as a non-enzymatic electrochemical glucose sensor // *Sensors and Actuators B*. – 2017. - Vol.239. -P.807–815.
35. P. Kalita, J. Singh, M. Kumar Singh, P.R. Solanki, G. Sumana, B.D. Malhotra Ring like self-assembled Ni nanoparticles based biosensor for food toxin detection // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol.100.
36. Derk Brouwer Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces // *Toxicology*. - 2010. - Vol.269. - P.120–127.

37. C.M. Whiteley, M. Dalla Valle, K.C. Jones, A.J. Sweetman Challenges in assessing release, exposure and fate of silver nanoparticles within the UK environment // *Environ Sci Process Impacts*. – 2013. – Vol.15(11). – P.2050-8.
38. M.E. Quadros, L.C. Marr Environmental and human health risks of aerosolized silver nanoparticles // *J Air Waste Manag Assoc*. – 2010. – Vol.60(7). – P.770-81.
39. T. Wang, X. Long, Y. Cheng, Z. Liu, S. Yan The potential toxicity of copper nanoparticles and copper sulphate on juvenile *Epinephelus coioides* // *Aquatic Toxicology*. - 2014. - Vol. 152. - P. 96–104.
40. F. Ribeiro, J. Alberto Gallego-Urrea, K. Jurkschat, A. Crossley, M. Hassellövb, C. Taylorc, A. M.V.M. Soaresa, S. Loureiro Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio* // *Science of The Total Environment*. - 2014. - Vol. 466–467. - P.232–241.
41. E. Demir, F. Turna, G. Vales, B.Kaya, A. Creus, R.Marcos In vivo genotoxicity assessment of titanium, zirconium and aluminium nanoparticles, and their microparticulated forms, in *Drosophila*// *Chemosphere*. - 2013. - Vol. 93. - P.2304–2310.
42. N. Rebecca Brun, M. Lenza, B. Wehrli, K. Fent Comparative effects of zinc oxide nanoparticles and dissolved zinc on zebrafish embryos and eleuthero-embryos: Importance of zinc ions // *Science of The Total Environment*. - 2014. - Vol. 476–477. - P.657–666.
43. I. Joško, P. Oleszczuk Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles phytotoxicity // *Chemosphere*. - 2013. - Vol. 92. -P. 91–99.
44. S.B. Lovern, R.D. Klaper *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium nanoparticles and fullerene (C₆₀) nanoparticles // *Environmental Toxicology Chemistry*. – 2006. – V.25. – P.1132-1137.
45. X. Zhu, L. Zhu, Y. Chen, S. Tian Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna* // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – V.11. – P.67-75.
46. S.W.Y. Wong, P.T.Y. Leung, A.B. Djurišić, K.M.Y. Leung Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol.396. – P.609-618.
47. O. Bondarenko, K. Juganson, A. Ivask, K. Kasemets, M. Mortimer, A. Kahru Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review // *Archives of Toxicology*. – 2013.- Vol.87(7). – P.1181-200.
48. C. Blaise, F. Gagne', JF. Fe'rrard, P. Eullaffroy Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms // *Environ Toxicology*. – 2008. – Vol.23(5). – P.591-598.

49. R. Ramachandran, C. Krishnaraj, A. Subramaniyan Sivakumar, P. Prasannakumar, V.K. Abhay Kumar, Kwan Seob Shim, Chul-Gyu Song, Soon-Il Yun Anticancer activity of biologically synthesized silver and gold nanoparticles on mouse myoblast cancer cells and their toxicity against embryonic zebrafish // *Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 73. – P.674–683.
50. R. Ishwarya, B. Vaseeharan, S. Shanthi, S. Ramesh, P. Manogari, K. Dhanalakshmi, S.Vijayakumar, G. Benelli Green Green Synthesized Silver Nanoparticles: Toxicity Against *Poecilia reticulata* Fishes and *Ceriodaphnia cornuta* Crustaceans // *Journal of Cluster Science* January. – 2017. – Vol.28(1). – P.519–52.
51. Dina A. Mosselhy, Wei He, Dan Li, Yaping Meng, Qingling Feng Silver nanoparticles: in vivo toxicity in zebrafish embryos and a comparison to silver nitrate // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – Vol.18.
52. R. Vazquez-Muñoz, B. Borrego, K. Juárez-Moreno, M. García-García, J. D. Mota Morales, Nina Bogdanchikova, Alejandro Huerta-Saquero Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter? // *Toxicology Letters*. – 2017. – Vol. 276. – P.11–20.
53. M.E. Samberg, S.J. Oldenburg, N.A. Monteiro-Riviere Evaluation of silver nano-particle toxicity in skin in vivo and keratinocytes in vitro // *Environ Health Perspect*. – 2010. – Vol.118. – P. 407–413.
54. P. Orłowski, K. Soliwoda, E. Tomaszewska, K. Bien, A. Fruba, M. Gniadek, O. Labeledz, Z. Nowak, G.Celichowski, J. Grobelny, M. Krzyzowska Toxicity of tannic acid-modified silver nanoparticles in keratinocytes: potential for immunomodulatory applications // *Toxicology in Vitro*. – 2016. – Vol.35. – P.43-54.
55. S Arora, J Jain, JM Rajwade, KM Paknikar Cellular responses induced by silver nanoparticles: in vitro studies // *Toxicol Lett*. - 2008. – Vol.179. – P.93–100.
56. P Gopinath, SK Gogoi, P Sanpui, A Paul, A Chattopadhyay, SS Ghosh Signaling gene cascade in silver nanoparticle induced apoptosis // *Colloids Surf B: Biointerfaces*. – 2010. – Vol.77. – P.240–245.
57. K.C. Nguyen, L. Richards, A. Massarsky, T. W. Moon, A. F. Tayabali Toxicological evaluation of representative silver nanoparticles in macrophages and epithelial cells // *Toxicology in Vitro*. – 2016. – Vol.33. – P. 163–173.
58. A. Barbasza, M. Oćwiejab, M. Romanc Toxicity of silver nanoparticles towards tumoral human cell lines U-937 and HL-60 *Colloids and Surfaces // Biointerfaces*. – 2017. – Vol.156. – P.397–404/

59. E. Wang, Y. Huang, Q. Du, Y. Sun Silver nanoparticle induced toxicity to human sperm by increasing ROS(reactive oxygen species) production and DNA damage *Environmental // Toxicology and Pharmacology*. – 2017. – Vol.52. – P.193-199/
60. B.D. Wang, Z. Yang, J. Hai, Q. Wang, Z.N. Chen Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA binding Ni(II) complex with the 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde thiosemicarbazone // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694 – P. 4069-4075.
61. J.P. Saikia, S. Paul, B.K Konwar., S.K. Samdarshi Nickel oxide nanoparticles: A novel antioxidant // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 78 – P. 146–148.
62. J., Hrenovic, J. Milenkovic, N. Daneu, R.M. Kepcija, N. Rajic N. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles supported onto natural clinoptilolite // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88 – P. 1103-1107.
63. G. Rajakumar, A. Rahuman, K. Velayutham, J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Elango, C. Kamaraj et al. Novel and simple approach using synthesized nickel nanoparticles to control blood-sucking parasites // *Veterinary Parasitology*. – 2013. – Vol.191.(3-4) - P. 332-339.
64. J. Zhao, L. Bowman, X. Zhang, X. Shi, B. Jiang, V. Castranova, M. Ding Metallic nickel nano- and fine particles induce JB6 cell apoptosis through a caspase-8/AIF mediated cytochrome c- independent. // *J. Nanobiotechnology*. – 2009. – Vol.7 – P.2–14.
65. D. Guo, C. Wu, X. Li, H. Jiang, X. Wang, B. Chen In vitro cellular uptake and cytotoxic effect of functionalized nickel nanoparticles on leukemia cancer cells // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – Vol.8 – P. 2301–2307.
66. C. Ispas, D. Andreescu, A. Patel, D.V. Goia, S. Andreescu, K.N. Wallace Toxicity and developmental defects of different sizes and shape nickel nanoparticles in zebrafish. // *Environmental Science & Technology* – 2009. – V.43 – P. 6349–6356.
67. K. Salnikow, T. Davidson, Q. Zhan, L.C. Chen, W. Su, M. Costa The involvement of hypoxia-inducible transcription factor-1-dependent pathway in nickel carcinogenesis // *Cancer Research*. – 2003. – Vol.63 (13) – P.3524–3530.
68. S. Park, Y.K. Lee, M. Jung, K.H. Kim, N. Chung Cellular toxicity of various inhalable nanoparticles on human alveolar epithelial cells // *Inhalation Toxicology*. – 2007. – Vol.9 – P.59–65
69. S.Nagata Apoptotic DNA fragmentation // *Experimental Cell Research*. – 2000. – Vol.256 (1) – P. 12–18.
70. K.S. Cameron, V. Buchner, P.B. Tchounwou Exploring the molecular mechanisms of nickel-induced genotoxicity and carcinogenicity: a literature review // *Reviews on Environmental Health*. – 2011. – Vol.26 (2) – P.81–92.

71. J. Wang, G. Zhou, C. Chan et al. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration // *The journal of physical chemistry. Toxicology letters.* – 2007. – Vol. 168. – P. 176–185.
72. A. Yamamoto, R. Yamamoto, M. Sumita, T. Hanawa Cytotoxicity evaluation of ceramic particles of different sizes and shapes // *Journal of Biomedical Materials Research.* – 2004. – Vol. 68A. – P. 244-256.
73. J. Kreuter Nanoparticulate systems for brain delivery of drugs // *Adv. Drug Del. Rev.* – 2004. – Vol. 47. – P. 65–81.
74. J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pflucker, E. Gartner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, V. Wendel, H. Gers-Barlag, K.P. Wittern Distribution of sunscreens on skin // *Advanced Drug Delivery.* – 2002. – Vol. 54. – P. 157–163/
75. C.M. Goodman, C.D. McCusker, T. Yilmaz, V.M. Rotello Toxicity of gold nanoparticles functionalized with cationic and anionic side chains // *Bioconjugate Chemistry.* –2004. – Vol. 15. – P. 897–900.
76. D. Kwon, S.H. Lee, J. Kim, T.H. Yoon Dispersion, fractionation and characterization of sub-100nm P25 TiO₂ nanoparticles in aqueous media // *Toxicology and Environmental Health Sciences.* – 2010, Vol.2(1). – P.78-85] и состав [X. Zhu, L. Zhu Y., Tian S. Chen Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna* // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2009. – Vol.11. – P.67-75.
77. N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek Cytotoxicity of Nanoparticles // *Small-journal.* – 2008. – Vol. 4. – P. 26-49.
78. T. Silva, L. R. Pokhrel, B. Dubey, T. M. Tolaymat, K. J. Maier, X. Liu Particle size, surface charge and concentration dependent ecotoxicity of three organo-coated silver nanoparticles: Comparison between general linear model-predicted and observed toxicity // *Science of The Total Environment.* – 2014. – Vol.(468–469). – P.968–976
79. H. Ma, P. L. Williams, S. A. Diamond Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles – A review // *Environmental Pollution.* – 2013. – Vol.172. – P.76–85
80. B. Balusamy, Y.G. Kandhasamy, A. Senthamizhan, G. Chandrasekaran, M.S. Subramanian, K.S. Tirukalikundram Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles // *Journal of Rare Earths.* – 2012. –Vol.30(12). – P.1298–1302
81. S Lopes, F Ribeiro, J Wojnarowicz, W Łojkowski, K Jurkschat, A Crossley, AM Soares, S. Loureiro Zinc oxide nanoparticles toxicity to *Daphnia magna*: size-dependent effects and dissolution // *Environmental Toxicology and Chemistry.* – 2014. – Vol.33(1). - P.190-8.

82. S.I. Mohammed, S. Pakrashi, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee Studies on toxicity of aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles to microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. // *Journal of nanoparticle research*. – 2011. – Vol.13(8). – P. 3287-3299.
83. P.L. Kool, M.D. Ortiz, van Gestel C.A.M.. Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl₂ to *Folsomia candida* (Collembola) in relation to bioavailability in soil // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – P. 2713-2719.
84. W. Stella, Y. Wong, Priscilla T.Y. Leung, A. B. Djurišić, Kenneth M. Y. Leung. Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 396(2) – P. 609-618.
85. B. Wang, W.-Y. Feng, T.-C. Wang, G. Jia, M. Wang, J.-W. Shi, F. Zhang, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice // *Toxicology Letters*. – 2006. – Vol.161. – P.115-123.
86. D. Li, R.B. Kaner Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred // *Journal of the American Chemical Society*. - 2006. - Vol.128. - P.968-975.
87. E. M. Hotze, T. Phenrat, G. V. Lowry Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment // *Journal of Environmental Quality*. – 2010. – Vol.39. – P.1909–1924.
88. A. Brunelli, G. Pojana, S. Callegaro, A. Marcomini Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles (n-TiO₂) in synthetic and real waters // *J Nanopart Res*. – 2013. – Vol.15(6). – P.1–10.
89. K. Akhil, Preethy Chandran, S. Sudheer Khan Influence of humic acid on the stability and bacterial toxicity of zinc oxide nanoparticles in water // *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. – 2015. – Vol.153. – P.289–295
90. A. A. Keller, H. Wang, D.Zhou, H.S. Lenihan, G. Cherr, B. J. Cardinale, R. Miller, Z. Ji Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices // *Environ. Sci. Technol*. – 2010. – Vol.44(6). – P.1962–1967 Mojca Pavlin, Vladimir B. Bregar Stability Of Nanoparticle Suspensions In Different Biologically Relevant Media // *Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures*. – 2012. - Vol.7(4). - P. 1389-1400
91. M.O. Fatehah, H.A. Aziz, S. Stoll Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects // *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. – 2014. - Vol.3(1). – P.75-84.
92. S.K. Misraa, A. Dybowska, D. Berhanu, S.N. Luoma, E. Valsami-Jones. The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies // *Science of The Total Environment*. - 2012. - Vol. 438. - P. 225–232

93. N. Odzak, D. Kistler, R. Behra, L. Sigg Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media // *Environmental Pollution*. - 2014. – Vol.191. – P.132-138.
94. А.В. Киселев, Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986. - 360 с.
95. S.J. Ormerod, K.R. Wade The role of acidity in the ecology of Welsh lakes and streams // *Acid Waters in Wales. Monographiae Biologicae*. – 1990. – Vol.66. – P.93-119.
96. R. Domingos, D. Simon, C. Hauser, K.J. Wilkinson Bioaccumulation and Effects of CdTe/CdS Quantum Dots on *Chlamydomonas reinhardtii* - Nanoparticles or the Free Ions? // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – Vol. 45. – P.7664–7669.
97. C. Pagnouta, S. Jominia, M. Dadhwala, C. Cailletc, F. Thomas, P.Baudaa Role of electrostatic interactions in the toxicity of titanium dioxide nanoparticles toward *Escherichia coli* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2012. – Vol. 92. – P.315-321.
98. К.-О. Choi, N.P. Aditya, S. Ko Effect of aqueous pH and electrolyte concentration on structure, stability and flow behavior of non-ionic surfactant based solid lipid nanoparticles // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 147. – P. 239-244.
99. В.Е. Липатников, В.М. Казаков Физическая и коллоидная химия: учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1981. – 231 с.
100. Д.И. Рыжонков Наноматериалы: учебное пособие. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 369 с.
101. А.Ю. Годымчук, Экология наноматериалов: учебное пособие / А.Ю. Годымчук, Г.Г. Савельев, А.П. Зыкова; под ред. Л.Н. Патрикеева и А.А. Ревинной. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.—272 с.
102. R. D. Handy, F. von der Kammer, J. R. Lead, M. Hasselov, R. Owen, M. Crane The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // *Ecotoxicology*. – 2008. – Vol.17. – P.287-314.
103. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
104. B. Devika Chithrani, Arezou A. Ghazani, and Warren C. W. Chan, 'Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells' // *Nano Letters*. – 2006. – Vol.6. – P.662-68.
105. Y. Cheng, F. Wang, C. Fang, J. Su, L. Yang Preparation and characterization of size and morphology controllable silver nanoparticles by citrate and tannic acid combined reduction at a low temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol.658. – P.684-68.
106. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J.Aveyard, D. G. Fernig Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Uv–Vis Spectra // *Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol.79. – P.4215-21.

107. R. F. Domingos, M. A. Baalousha, Yo. Ju-Nam, M. Marcia Reid, N. Tufenkji, Jamie R. Lead, Gary G. Leppard, Kevin J. Wilkinson Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes // *Environmental Science & Technology*. – 2009. -Vol.43 – P.7277-84.
108. B. Arica Yegin, A. Lamprecht, Lipid Nanocapsule Size Analysis by Hydrodynamic Chromatography and Photon Correlation Spectroscopy // *International Journal of Pharmaceutics*.- 2006. – Vol.320. – P.165-70.
109. F. Laborda, E. Bolea, G. Cepria, M.T. Gomez, M.S. Jimenez, J. Perez-Arategui, J. R. Castillo Detection characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples // *Analytica Chimica Acta*.- 2015. - 1-23 doi:10.1016/j.aca.2015.11.008.
110. K.E. Coblenz, J.R. Henkel, B.J. Sigel, Technical Note: The Use of Laser Diffraction Particle Size Analyzers for Inference on Infauna-Sediment Relationships // *Estuaries and Coasts*. - 2015. - Vol.38. - P. 699.
111. S. Meretz, T. Linke, E. Schulz, A. Hampe, M. Hentschel, M.. Diameter Measurement of Small Fibers – Laser Diffraction and Scanning Electron-Microscopy Technique Results do not Differ Systematically // *Journal of Materials Science Letters* - 1992. - Vol. 11. - P. 1471
112. G. Eshel, G.J. Levy, U. Mingelgrin, M.J. Singer Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis // *Soil Science Society of America Journal*. - 2004. - 68(3). - P. 736-743.
113. H. Kato, M. Suzuki, K. Fujita, M. Horie, S. Endoh, Y. Yoshida, H. Iwahashi, K. Takahashi, A. Nakamura, S. Kinugasa Reliable Size Determination of Nanoparticles Using Dynamic Light Scattering Method for in Vitro Toxicology Assessment // *Toxicology in Vitro*. – 2009. – Vol.23. – P.927-34.
114. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol.107. – P.668-77.
115. F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis // *Anal. Chem.* – 2014. – Vol.86(5). – P.2270–2278.
116. D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins, J. F. Ranville, Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. - 2012. - Vol. 27. – P. 1131-1142.

117. J. Tuoriniemi, G. Cornelis, M. Hassellöv Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles // *Anal Chem.* – 2012.- Vol.84(9). – P.965-72.
118. M. Hadioui, C. Peyrot, K. J. Wilkinson Improvements to Single Particle ICPMS by the Online Coupling of Ion Exchange Resins // *Anal Chem.* – 2014. – Vol.86(10). – P.4668-74.
119. G. Li, T. Wang, S. Bhosale, Y. Zhang, Jürgen-Hinrich Fuhrhop Completely reversible aggregation of nanoparticles by varying the pH *Colloid Polym Sci* (2003) 281: 1099. doi:10.1007/s00396-003-0882-5 –
120. M. K. Alqadi, O. A. Abo Noqtah, F. Y. Alzoubi, J. Alzoubi, K. Aljarrah. pH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction // *Materials Science-Poland.* – 2014. – Vol.32(1). – P.107–111].
121. M. Collado-González, V. Fernández Espín, M. G. Montalbán, R. Pamies, José G. Hernández Cifre, F. Guillermo D. Baños, G. Villora, J. García de la Torre Aggregation behaviour of gold nanoparticles in presence of chitosan // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2015. - Vol.17.
122. Di Lina, S. D. Storyb, S. L. Walkerb, Q. Huanga, W. Lianga, P. Caia, Role of pH and ionic strength in the aggregation of TiO₂ nanoparticles in the presence of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis* // *Environmental Pollution.* – 2017. - Vol. 228. - P.35–42
123. M. Farre , K. Gajda-Schranz , L. Kantiani, D. Barcelo Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 2009. – Vol.393. – P.81-95.
124. Karen Van Hoecke, Karel A.C. De Schamphelaere, Paul Van der Meeren, Guy Smagghe, Colin R. Janssen Aggregation and ecotoxicity of CeO₂ nanoparticles in synthetic and natural waters with variable pH, organic matter concentration and ionic strength // *Environmental Pollution.* - 2011. – Vol.159. – P.970-976.
125. Nelson Akaiqhe, Sean W. Depner, Sarbajit Banerjee, Mary Sohn Transport and deposition of Suwannee River Humic Acid/Natural Organic Matter formed silver nanoparticles on silica matrices: The influence of solution pH and ionic strength // *Chemosphere.* – 2013. – Vol.92. – P.406–412.
126. K.S. Birdi Handbook of Surface and Colloid Chemistry CRC Press: 2008, - 756 p.
127. T. Rahman Transport of aluminum oxide nanoparticles in saturated sand: Effects of ionic strength, flow rate, and nanoparticle concentration // *Sci. Tot. Env.* – 2013. – Vol.463–464. – P.565–571.

128. X. Jiang, M. Tong, R. Lu, H. Kim. Transport and deposition of ZnO nanoparticles in saturated porous media // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – Vol.401. – P.29–37.
129. D. Wang, M. Paradelo, S.A. Bradfordc, Willie J.G.M. Peijnenburg, Lingyang Chua, Dongmei Zhoua Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: Effects of solution ionic strength and composition // *Wat. Res.* – 2011. – Vol.45. – P.5905-5915.
130. H. Namazi, F. Fathi, A. Dadkhah Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles // *Scientia Iranica C.* – 2011. – Vol.18(3). – P.439-445.
131. P.C. Morais, R.L. Santos, A.C.M. Pimenta, R.B. Azevedo, E.C.D. Lima Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol.515. – P.266-270
132. J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima Facile “Green” Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of b-d-Glucose-Stabilized Au Nanocrystals // *Chemical European Journal.* – 2006. – Vol.12. – P.2131-2138.
133. F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, S. Khodja, M. Tazerout, Y. Ouerdane, Z. Hadjoub Effects of stabilizer ratio on photoluminescence properties of sol-gel ZnO nano-structured thin films // *Journal of Luminescence.* - 2015. - Vol. 158. - P. 32–37.
134. A. Fukuoka, P.L. Dhepe Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles // *The Chemical Record.* – 2009. – Vol.9. – P.224-235.
135. J.S. Kasprzak, F.W. Sunderman Jr., K. Salnikow Nickel carcinogenesis // *Mutation Research.* – 2003. – V. 533 – P. 67–97;
136. J. Zhao, X. Shi, V., Ding Castranova, M. Occupational toxicology of nickel and nickel compounds // *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology.* – 2009. – V.28 (3) – P. 177–208.
137. R. Bajpai, M. Waseem, J.L. Kaw Pulmonary response to cadmium and nickel coated fly ash // *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology.* – 1994. – V.13 (4) – P. 251–257.
138. S. Lanone, F. Rogerieux, J.Geys, A. Dupont, E. Maillot-Marechal, J. Boczkowski, Ghislaine Lacroix, P. Hoet Comparative toxicity of 24 manufactured nanoparticles in human alveolar epithelial and macrophage cell lines // *Particle and Fibre Toxicology.* – 2009. – Vol.6.
139. X.Cai, A. Lee, Z. Ji, C. Huang, C. Hyun Chang, X. Wang, Yu-Pei Liao, T. Xia, R.Li, Reduction of pulmonary toxicity of metal oxide nanoparticles by phosphonate-based surface passivation // *Particle and Fibre Toxicology .* – 2017. – Vol.14.

140. P. Oleszczuk, I. Joško, E. Skwarek Surfactants decrease the toxicity of ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles to *Daphnia magna* // *Ecotoxicology*. – 2015. – Vol.24(9). – P.1923–1932
141. I. Joško, P. Oleszczuk, E. Skwarek The bioavailability and toxicity of ZnO and Ni nanoparticles and their bulk counterparts in different sediments // *Journal of Soils and Sediments*. – 2016. – Vol.16(6). – P.1798–1808
142. L.Heckmann, M. B. Hovgaard, D. S. Sutherland, H. Autrup, F. Besenbacher, J. J. Scott-Fordsmand Limit-test toxicity screening of selected inorganic nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*. // *Ecotoxicology* . – 2011. - Vol. 20 (1). - P.226-233..
143. И.А. Курзина, А.Ю. Годымчук, А.А. Качаев Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Отрасли наноиндустрии. Области применения наноматериалов». – Томск: ТПУ. – 2010.
144. Введение в физику поверхности: Пер. с англ. / Оура Кендзиро, Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. - М. Наука, 2006. - 490 с.
145. Г. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
146. D.Abzhanova, A. Godymchuk, A. Gusev, D. Kuznetsov, Solubility of Nickel Nanoparticles in Simulated Body Fluids // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol.880. – P.248-252.
147. D. Kołodyńska, J. Krukowska-Bąk, J. Kazmierczak-Razna, R. Pietrzak Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins // *Microporous and Mesoporous Materials*.- 2017. – Vol.244. – P.127–136

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Карепиной Елизаветы Евгеньевны
магистранта 2 года обучения группы 4БМ5Б
Национального исследовательского
Томского политехнического университета

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
Публикации в ведущих российских и зарубежных научных изданиях (журналы ВАК, Web of Science, Scopus и др.)					
1.	High Physicochemical Persistence of Aluminum Nanoparticles in Synthetic Body Fluids	Печатный	Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 872. - p. 248-256	9	A.Godymchuk, D, Kuznetsov, A. Gusev
2.	Stability study of ZnO nanoparticles in aqueous solutions of carboxylate anions	Электронный	Journal of Nanoparticle Research. - 2015 - Vol. 17 - №. 3, Article number 123. - p. 1-8	8	Godymchuk A. Y., Yunda E. N. , Lyamina G. V. , Kosova N. I. , Kuznetsov D. V.
3.	Aggregation of manufactured nanoparticles in aqueous solutions of mono- and bivalent electrolytes	Электронный	Journal of Nanoparticle Research. - 2015 - Vol. 17 - №. 5, Article number 211. - p. 1-8	8	Godymchuk A. Y. , Yunda E. N. , Bozhko I. A. , Lyamina G. V. , Kuznetsov D. V. , Gusev A. A. , Kosova N. I.
4.	Dispersions of Engineered Nanoparticles in Physiological Liquids	Печатный	Advanced Materials Research. - 2015 - Vol. 1085. - p. 363-369		Godymchuk A. Y. , Yunda E. N. , Kosova N. I. , Kuznetsov D. V. , Gusev A. A. , Arzamastseva E. Y.
Публикации в ведущих российских и зарубежных научных изданиях (журналы ВАК)					
5.	К созданию бурильных машин с низким расходом воздуха	Печатный	Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2013. - Вып. S4 (1). - С. 466-470	5	Глазов А.Н.
Доклады и статьи в сборниках конференций					
6.	Electrokinetic properties of aluminum nanopowders in the citric acid solution	Печатный	Proceedings of International Conference Nanomeeting-2013: Physics, chemistry and application of nanostructure, May 28-31 2013, Minsk, Belorussia. – :Singapore: World Scientific	4	Godymchuk A., Kuznetsov D., Senatova S.

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
			Publishing Co. Pte. Ltd. – 2013. – P.434-438		
7	Изменение проводимости водных суспензий наночастиц алюминия	Печатный	Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 23–26 апреля 2013 г.. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С.908-910	3	Сенатова С.И., Годымчук А.Ю.
8	О физико-химической активности наночастиц в токсикологии	Печатный	Сборник научных трудов по результатам научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Часть 5, Россия, Тамбов, 30 мая 2013г. – Тамбов: Изд-во «ТРОО». – с.65-66	2	Годымчук А.Ю., Гусев А.А
9	Изменение состава и морфологии дисперсной фазы в суспензиях нанопорошков алюминия в физиологическом растворе	Печатный	Сборник научных трудов XIX Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», Россия, Томск, 15-19 апреля 2013 г.. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С.431-432	2	Сенатова С.И.
10	Седиментационная устойчивость оксидных наночастиц несферической формы	Печатный	Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». - Томск, Т.2. - 2013. – с. 189-192.	4	Годымчук А.Ю.
11	О растворении наночастиц алюминия в физиологических растворах	Печатный	Наука и молодежь в XXI веке: Материалы региональной студенческой научной конференции, Омск, 8-10 Ноября 2012. - Омск: ОмГТУ, 2012 - С. 37-42	5	Годымчук А. Ю.
12	Влияние размера частиц на седиментационную	Печатный	Труды конференции X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и	3	

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
	устойчивость суспензий		технология неорганических материалов", Москва: ИМЕТ РАН, 2013 - С. 248-250.		
13	Выявление физико-химических характеристик наночастиц для токсикологии	Печатный	Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов", Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013 - С. 73-74	2	
14	Роль доллара в российской и мировой экономике: поиск новых альтернатив	Печатный	Экономика России в XXI веке: сборник научных трудов X Всероссийской научно-практической конференции "Фундаментальные проблемы модернизации экономики России", Томск, 19-23 Ноября 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 69-74	5	Шатрова К.Н.
15	Preparation and characterization of low concentrated suspensions of industrial nanoparticles	Электронный	Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 986-988 - http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2015.pdf	3	Hadioui M. , Godymchuk A. Y.
16	Особенности анализа суспензий наночастиц никеля с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц	Печатный	Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 21-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 65-67	3	Годымчук А. Ю.
17	Влияние поверхностно-активных	Печатный	Современные материалы, техника и технология: материалы 4-й Международной	5	Годымчук А. Ю. , Божко И. А.

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
	веществ и кислотности среды на дисперсионные и электрокинетические свойства суспензий наночастиц разного размера		научно-практической конференции, Курск, 25-26 Декабря 2014. - Курск: Университетская книга, 2014 - С. 234-238		
18	Агрегация наночастиц в растворах разной солености	Печатный	Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 26-28 Марта 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 98-100	3	
19	Агрегативная устойчивость металлических частиц в растворах низкомолекулярных ПАВ	Электронный	Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых, Томск, 22-25 Апреля 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 947-949. - Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C21/C21.pdf	4	Годымчук А. Ю., Кузнецов Д. В., Гусев А. А.
20	Применение карбоксилат-анионов для стабилизации промышленных наночастиц в водных растворах	Электронный	Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции, Томск, 22-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 224-226 - http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2015/C08/C08.pdf	3	Гусев А. А., Годымчук А. Ю.
21	Влияние кислотности среды на размер и электрокинетические параметры наночастиц	Электронный	Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов V Всероссийской конференции студентов элитного технического образования, Томск, 25-27 Марта 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 66-69. -	4	

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
			Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C08/C08.pdf		
22	Сегнерово колесо	Электронный	Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник докладов IV Всероссийской конференции студентов Элитного технического образования, Томск, 24-27 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 191-192. - Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C08/C08.pdf	2	Калашникова Д. А., Ефанов А. А.
23	Дисперсность нано- и микрочастиц Al ₂ O ₃ в физиологических растворах	Электронный	Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник докладов IV Всероссийской конференции студентов Элитного технического образования, Томск, 24-27 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 74-77. - Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C08/C08.pdf	4	Сенатова С. И., Годымчук А. Ю.
24	Агрегация наночастиц алюминия в растворах Са-электролита разной ионной силы	Печатный	Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы всероссийской с международным участием научной конференции: в 2 т., Томск, 21-23 Ноября 2013. - Томск: ТГУ, 2013 - Т. 1 - С. 155-156	2	Годымчук А. Ю.
25	Application of polycrystalline diamond compact for equipage of core bits	Печатный	Современное общество, образование и наука: сборник научных трудов по результатам научно-практическом конференции: в 5 т., Тамбов, 31 Июля 2013. - Тамбов: Бизнес-Наука-Общество, 2013 - Т. 1 - С. 7-8	2	Morev A.A.
26	Создание базы данных "Современные буровые	Печатный	Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова	3	Башаров К. А., Морев А. А.

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
	установки для геологоразведочных скважин		студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7-11 Апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 394-396		
Тезисы докладов					
27	Degradation degree of Cu, Al, and Zn nanoparticles composition in suspensions towards toxicity assessment	Печатный	4th International Congress: Nanotechnology, Medicine & Biology "BioNanoMed 2013": Congress documentation, Krems/Austria, March 13-15, 2013. - Krems: Danube University Krems, 2013 - p. 105	1	Yunda E.N., Godymchuk A.Yu., Gusev A.A., Kuznetsov D.V.
28	Oxidation of aluminum nanopowders in aqueous suspensions with different acidity	Печатный	Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies: Programm and Abstracts of International Congress , Helsinki, October 28-31, 2012. - Helsinki: FIOH, 2012 - p. 59	1	Godymchuk A. Y., Karepina E. E.
29	Reactivity of nanoaluminium in physiological dissolution	Печатный	Abstracts of the 3rd International Conference on safe Production and Use of Nanomaterials "Nanosafe-2012", 13-15 November 2012, Grenoble, France. – 2012, Minatec: 2012. – No.P3a-3.	1	Godymchuk A.
30	Irreversible and reversible aggregation of nanoparticles in physiological solutions	Печатный	Abstracts of the 2nd International School-Conference "Applied Nanotechnology & Nanotoxicology", Lystvyanka, Russia, August 15-19, 2013. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2013. - ISBN 978-59902557-8-4. – P.126-127	2	Godymchuk A., Kuznetsov D., Senatova S., Umrikhina M.
31	Influence of nanopowders concentration and composition on the acidity of aquatic systems	Печатный	Abstracts of the 5th International Seminar "Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2011)", November 1-3 2011, Hermsdorf/Jena, Germany. – Hermsdorf: IKTS, 2011. – P.13.	1	

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
32	Стабильность водных суспензий на основе наночастиц Al ₂ O ₃	Печатный	Сборник тезисов докладов I Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», г.Томск, 16-17 апреля 2013 г. – Томск: ТПУ, 2013. – с.19	1	
33	Изменение электропроводности суспензий на основе наночастиц алюминия	Печатный	Сборник тезисов докладов I Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», г.Томск, 16-17 апреля 2013 г. – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – с.57	1	
34	Дегградация состава и морфологии алюминиевых наночастиц в физиологических растворах	Печатный	Сборник тезисов докладов I Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», г.Томск, 16-17 апреля 2013 г. – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – с.81	1	
35	Стабильность водных суспензий на основе наночастиц Al ₂ O ₃	Печатный	Сборник тезисов докладов I Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», г.Томск, 16-17 апреля 2013 г. – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – с.19	1	
36	Агрегационная устойчивость суспензий на основе Al ₂ O ₃ в зависимости от состава среды	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов I Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 16-17 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 54	1	
37	Bioaccumulation and phytotoxicity of engineered nanoparticles to plants	Печатный	Abstract Book: 2nd QNano Integrating Conference “Quality in nanosafety assessment – driving best practice and Innovation”, Prague. – 2013. –P. 118	1	A.Gusev, D. Kuznetsov, E. Kolesnikov, S.Chuprunov, S. Kondakov, A. Godymchuk

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
38	Актуальность использования ионообменной резины для изучения суспензий металлических наночастиц методом SP ICP-MS	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 26-27 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 60	1	
39	Деградация состава алюминиевых частиц в искусственных физиологических жидкостях	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 26-27 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 15	1	
40	Разработка агрегативно-устойчивых суспензий наночастиц для промышленного применения	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 26-27 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 117	1	
41	Алюминиевые наночастицы: применение и перспективы	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 22-23 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 20	1	
42	Влияние pH на стабильность суспензий наночастиц	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 45	1	
43	Влияние концентрации цитрата в растворе на агрегацию алюминиевых наночастиц	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 22 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 71	1	

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
44	Электрокинетическая характеристика суспензий алюминия в растворе лимонной кислоты	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 22-23 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 10	1	
45	Aggregation of aluminum nanoparticles in water of different salinity	Печатный	Nanotox-2014: Abstracts of the 7th International Congress on Nanotoxicology, Antalya, April 23-26, 2014. - Ankara: Gazi University, 2014 - p. 200-201	1	
46	Физико-химические свойства суспензий на основе нанопорошков алюминия	Печатный	Труды XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», г.Москва, 9-13 апреля 2012г..	1	
47	Aggregation of aluminum nanoparticles in different electrolytes	Электронный	International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies: Programme and Abstracts, Helsinki, April 12-15, 2015. - Helsinki: FIOH, 2015 - p. 54	1	Godymchuk A, Kuznetsov D., Kondakov S., Yunda E.
48	Exposure of Metal Nanoparticles to Simulated Biological Fluids: Strong Degradation or High Persistence?	Электронный	8th National Conference of Undergraduates on Innovation and Entrepreneurship: Book of Academic Works, Harbin, September 19-20, 2015. - Harbin: HUST, 2015 - p. 994-1001	8	Yunda E. N. , Godymchuk A. Y. , Kuznetsov D. V.
49	Применение ионообменной резины для разделения водных суспензий наночастиц никеля	Электронный	Химическая технология функциональных наноматериалов: сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием, Москва, 26-27 Ноября 2015. - Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015 - С. 107-108	2	Годымчук А. Ю.

№ п/п	Наименование	Форма	Выходные данные издательства	Количество листов	Соавторы
50	Preparation of stable Al ₂ O ₃ nanoparticles dispersions in aqueous solutions of carboxylate anions	Печатный	Abstracts of the International Conference on Nanoscience, nanotechnology & Advanced Materials "NANOS2015", Visakhapatnam, India, 14 - 17 December, 2015. P.39.	1	A. Godymchuk, E. Yunda, N. Kosova, D. Kuznetsov, A. Gusev
51	Слабое влияние кислотности на дисперсность никелевых наночастиц	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов , Томск, 23-24 Мая 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 7	1	
52	Концентрационный эффект при изучении агрегации наночастиц	Печатный	Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов , Томск, 23-24 Мая 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 24	1	

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ,
РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5Б	Карепиной Елизавете Евгеньевне

Институт	ИФВТ	Кафедра	Наноматериалов и нанотехнологий
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	1. <i>Стоимость нанопорошков никеля</i> 2. <i>Стоимость оборудования (прибор для ультразвуковой обработки суспензий)</i> 3. <i>Оклады участников проекта</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	1. <i>Нормы рабочего времени</i> 2. <i>Нормы использования оборудования</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	1. <i>Ставка налога отчислений во внебюджетные средства</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	1. <i>Структура работ, исполнителей, этапов работ</i>
2. <i>Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	1. <i>Планирование НИ</i> 2. <i>Подсчет бюджета</i>
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	1. <i>Определение ресурсоэффективности сравнительным методом</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Черепанова Н.В.	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Карепина Елизавета Евгеньевна		

РАЗДЕЛ «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Введение

Интенсивно развивающееся производство и применение нанопорошков создает условия для выделения наночастиц в окружающую среду и контакта с человеком. Поэтому определение (эко)токсичности постоянно создаваемых наноматериалов является одной из важных задач. В отличие от традиционной токсикологии в нанотоксикологии в настоящее время для измерения токсичной дозы вещества используют три подхода: «массовый» (масса частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, мкг/кг, мг/кг), «численный» (число частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, число частиц/см³, число частиц/кг), и «поверхностный» (поверхность частиц в рассматриваемом объеме, массе или объекте, м²/г) [1]. Несмотря на то, что в случае рассмотрения отдельного вида наноматериала необходимо выбрать адекватный подход, до сих пор наиболее важным параметром в нанотоксикологии является дисперсность наночастиц.

В силу большого разнообразия наночастиц, до сих пор недостаточно данных по дисперсионным свойствам попадающих в окружающую среду промышленных частиц, позволяющих прогнозировать и определять их потенциальное воздействие на гидросферу и ее организмы. Поэтому задача разработки методик, позволяющих определять дисперсионные и физико-химические свойства промышленных нанопорошков в водных средах является актуальной. Помимо прочего, разработанные методики позволяют затем разработать состав лиозолей со стабильными дисперсионными и электрокинетическими характеристиками, необходимыми для исследования токсичности наноматериалов в условиях *in vivo*.

На практике для предотвращения коагуляции или осаждения частиц используют диспергирование. Диспергирование твердых частиц часто достигается добавлением растворителей и поверхностно-активных веществ (стабилизаторов), ультразвуковым воздействием и длительным перемешиванием. Не смотря на недостатки, способ «Добавление растворителей и стабилизаторов» является единственным, позволяющим поддерживать дисперсность суспензий в течении всего эксперимента.

Устойчивость суспензий к агрегации оценивали по кинетике изменения электрокинетических и дисперсионных параметров частиц в жидкой дисперсионной среде. Основные работы выполнялись с привлечением лазерного анализатора частиц

«Malvern Zetasizer Nano», работающего по принципу динамического светорассеяния, позволяющего определять такие дисперсионные характеристики лиофобных суспензий с дисперсной фазой размером от 0,6 нм до 10 мкм как: объемное и количественное распределения частиц по размерам, гидродинамический радиус частиц; а также следующие электрокинетические параметры суспензий: дзета-потенциал, электропроводность и электрофоретическую подвижность частиц.

4.1. SWOT-анализ

SWOT-анализ – инструмент стратегического планирования. Сущность анализа заключается в разделении факторов внутренней и внешней среды организации по четырем категориям: сильные стороны (Strengths), слабые стороны (Weaknesses), возможности (Opportunities) и угрозы (Threats) [2].

Факторы внутренней среды объекта анализа, сильные стороны (S) и слабые стороны (W), – это параметры на которые объект способен повлиять сам. Факторы внешней среды, возможности (O) и угрозы (T), – параметры, которые могут повлиять на объект извне и при этом не контролируются объектом [3].

Матрица SWOT-анализа исследования представлена в таблице 4.1. Результаты анализа полей матрицы представлены в таблице 4.2, в таблице 4.3 представлен анализ SWOT-матрицы проекта.

Таблица 4.1 – Матрица SWOT

Сильные стороны НТИ (S)	Слабые стороны НТИ (W)
<p>S1 Наличие развитой производственной, научной, энергетической, транспортной, социальной инфраструктуры;</p> <p>S2 Наличие широкой потребительской базы;</p> <p>S3 Высокая степень надежности партнеров и соблюдение договорных обязательств в отношении потребителей;</p> <p>S4 ТПУ – один из ведущих вузов в области разработки нанотехнологий;</p> <p>S5 Высокая квалификация сотрудников и научных работников.</p>	<p>W1 Недостаточно собственных средств для реализации проекта, что не позволяет производить продукцию в нужном объеме</p>

Возможности (О)	Угрозы (Т)
<p>O1 Освоение новых направлений и разработка новых методик и технологий для нужд потребителей рынка наноиндустрии;</p> <p>O2 Развитие производства и рост объемов продукции;</p> <p>O4 Применение наночастиц в новых инновационных направлениях;</p> <p>O5 Реализация стратегии импортозамещения на российские рынки;</p> <p>O6 Развитие отношений с зарубежными производителями и потребителями;</p> <p>O7 Получения государственной поддержки в рамках программ поддержки наукоемкого бизнеса на городском, областном и федеральном уровнях.</p>	<p>T1 Высокая вероятность роста конкуренции в данной отрасли</p> <p>T2 Конкуренты обладают более развитыми технологиями и низкими издержками</p> <p>T3 Продукция маловостребована</p>

Таблица 4.2 –Анализа интерактивной SWOT-матрицы проекта

Результаты SWOT-анализа. Сильные стороны/возможности	Результаты SWOT-анализа. Слабые стороны/возможности
<p>- Проект реализуется в условиях развитой производственной, научной, энергетической, социальной инфраструктуры;</p> <p>- Для реализации основной части проекта доступны оборудование и расходные материалы высокого качества</p>	<p>- Недостаточное финансирование проекта</p>
Результаты SWOT-анализа. Сильные стороны/угрозы	Результаты SWOT-анализа. Слабые стороны/угрозы
<p>- Методика и продукция проекта имеют сравнительно низкие издержки производства по сравнению с предложенными аналогами;</p>	<p>- Недостаточные инвестиционные вливания могут стать причиной низкой конкурентоспособности проекта</p>

Результаты работы могут стать устаревшими и потерять конкурентоспособность, при появлении на рынке предложения с лучшим сочетанием стоимости и свойств материалов и технологий.

Конкуренты. Работы ведутся по снижению стоимости готового изделия, за счет изменения материалов, снижение постоянных издержек.

4.2 Разработка графика проведения научно-исследовательского проекта

Наиболее значимым этапом проекта является составление графика проведения научного исследования, предназначенного для распределения обязанностей по выполнению работ, назначение ответственных по каждому из выделенных пунктов, определения временных рамок работы.

Основным параметром графика распределения временных рамок работы является трудоемкость работы.

4.2.1 Определение трудоемкости работ проекта

Основную статью стоимости разработки или исследования в большинстве случаев образуют трудовые затраты, поэтому первым пунктом экономической оценки работы является определение трудоемкости работы каждого из участников проекта.

Трудоемкость выполнения исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях. При этом оценка носит вероятностный характер, так как зависит от множества факторов, которые трудно учесть. Методика оценки приведена в [4].

Ожидаемое значение трудоемкости работ на выбранном этапе $t_{ожі}$ оценивается по следующей формуле:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{min i} + 2t_{max i}}{5} \quad (4.1)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.; $t_{min i}$ – минимальная возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (при наиболее благоприятном стечении обстоятельств), чел.-дн.; $t_{max i}$ – максимальная возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (при наиболее неблагоприятном стечении обстоятельств), чел.-дн.

После расчета ожидаемой трудоемкости работ, можно определить продолжительность каждого этапа работы в рабочих днях T_p , учитывающую параллельное выполнение работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

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

4.2.2 График выполнения научного исследования

Для построения графика работ исследовательского проекта следует построить диаграмму Ганта, представляющую из себя горизонтальный ленточный график, на котором работы по каждому из этапов представлены отрезками, протяженными во времени с обозначением даты начала и окончания выполнения работ.

Для построения графика выполнения НИ необходимо перевести длительность каждого этапа из рабочих дней в календарные. Для этого используется формула:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -ого этапа работы в календарных днях; $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности; T_{pi} – продолжительность выполнения i -ого этапа работы в рабочих днях.

Коэффициент календарности определяется по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 118} = 1,478, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество дней в году; $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году; $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Работа над проектом включает в себя следующие этапы, которые в свою очередь, делятся на подэтапы:

1. Планирование эксперимента

- 1) Литературный обзор;
- 2) Разработка методик исследования.

2. Экспериментальная часть

- 1) Подготовка материалов и оборудования;
- 2) Проведение эксперимента.

3. Обработка результатов

- 1) Обсуждение результатов;
- 2) Выполнение графической части;
- 3) Оформление магистерской диссертации.

Результаты расчета временных показателей каждого этапа представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3– Временные показатели проведения научного исследования

	Этап работы	Трудоемкость			Исполнитель	Длительности работы	
		t_{\min} , чел.- дни	t_{\max} , чел.- дни	$t_{\text{ож}}$, чел.- дни		Рабочие дни, T_{pi}	Календарные дни, T_{ki}
1	Литературный обзор	13	16	14,5	1	14,5	20
2	Разработка методик Планирование эксперимента	25	29	27,1	2	13,5	20
3	Подготовка материалов исследования	2	5	3,4	1	3,4	5
4	Работа с оборудованием: настройка, калибровка, отработка методик	30	36	33,8	2	16,9	25
5	Эксперимент	33	40	37,9	1	37,9	56
6	Обсуждение результатов	44	49	46,5	2	23,25	34
7	Выполнение графической части	3	7	5	1	5	7
8	Оформление магистерской диссертации	15	20	17,6	2	8,8	13
Итого							180

Далее строится диаграмма Ганта, приведенная в таблице 4.4.

Работа в целом занимает 6 месяцев (180 часов).

Работы по этапам выполняют 2 сотрудника:

- 1) Доцент (Д) - руководитель работы
- 2) Магистрант (М) – исполнитель работы.

Таблица 4.4 – Календарный план выполнения научно-исследовательской работы

Этап	Длительность выполнения работ					
	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май
Литературный обзор	М					
Разработка методик		М				
Планирование экспериментальной составляющей работы		Д				
Подготовка материалов исследования			М			
Работа с оборудованием: настройка, калибровка, отработка методик			М			
			Д			
Эксперимент				М		
Обсуждение результатов					М	
					Д	
Выполнение графической части						М
Оформление магистерской диссертации						М
						Д

Анализ диаграммы Ганта позволяет рассчитать время выполнения работ по проекту, которое составляет 18 декад (с первой декады января до последней декады мая). При этом стоит учитывать вероятностную составляющую оценки трудоемкости, то есть продолжительность работ по этапам может увеличиваться или сокращаться.

Далее по диаграмме Ганта рассчитывается когвремя работы для каждого из исполнителей проекта. Занятость исполнителей представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рабочее время исполнителей проекта

Рабочее время	Доцент	Магистрант
Количество календарных дней работы	92	180
Количество нерабочих дней за период работы над проектом	30	58
Количество рабочих дней за период работы над проектом	62	122

4.3 Составление сметы научного исследования

Планирование бюджета научного исследования должно обеспечить полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. Для формирования бюджета НИ применима следующая группировка расходов:

- материальные затраты научного исследования;
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ
- полная заработная плата всех исполнителей проекта;
- затраты на отчисления во внебюджетные фонды;
- затраты командировки исполнителей проекта;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

Для данного проекта не рассчитываются материальные затраты и затраты на специальное оборудование, поскольку все необходимое для научно-исследовательской работы уже есть.

4.3.1. Материальные затраты

Материальные затраты на проведение исследования включают: исходное сырье для исследования (нанопорошок, реактивы, вода дистиллированная), лабораторную посуду и канцелярские принадлежности (табл. 4.6). Расчет затрат производится по формуле:

$$Z_m = (1 + k_t) \sum_{i=1}^m C_i * N_{расхi}, \quad (4.1)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, требуемых для выполнения исследования; $N_{расхi}$ – количество материального ресурса i -го вида, необходимого для выполнения научного исследования; C_i – цена единицы ресурса i -го; $k_t = 0,2$ – коэффициент учета транспортно-заготовительных расходов.

Таблица 4.6 – Материальные затраты на проведение НИ

Наименование	Ед.	Количество	Цена, руб	Стоимость, руб.
Нанопорошок никеля	кг	0,1	26260	2626
Химический реактив HEPES	кг	0,2	40000	8000
Азотная кислота	л	0,2	46	9,2
Каустическая сода	кг	0,2	25	5
Натриевая соль лимонной кислоты	кг	0,2	150	30
Вода дистиллированная	л	40	15	600
Лабораторный инвентарь	–	–	–	1000
Канцелярские принадлежности	–	–	–	500
ИТОГО				12770,2

4.3.2. Затраты на специальное оборудование для научных работ

В статью расходов включены затраты на приобретение экспериментального оборудования для проведения исследования, данные представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Затраты на оборудование для эксперимента

Оборудование	Количество единиц	Цена единицы, тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
рН-метр (FE20-Kit, стационарный, диапазон измерения 0-14±0,01 рН-электрод LE409, Mettler Toledo)	1	59	59
Итого			59

4.3.3. Полная заработная плата исполнителей темы

Настоящая статья расходов включает в себя основную и дополнительную заработную плату исполнителей проекта, которые непосредственно участвуют в выполнении работ исследования. Заработная плата исполнителей проекта определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ с учетом действующей системы окладов и тарифных ставок [7].

Полная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.5)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата; $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-15 % от основной).

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) исполнителя:

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

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная работника; T_p – продолжительность работ, раб. дн. (согласно таблице 4.6); $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается следующим образом:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{тс}} + Z_{\text{рк}}}{F_d}, \quad (4.7)$$

где F_d – количество рабочих дней в месяце (для 6-ти дневной рабочей недели – 26 дней, для 5-ти дневной рабочей недели – 22 дня), раб. дн.; $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $Z_{\text{рк}}$ – доплата с учетом районного коэффициента, руб. (для Томской области принята 30% от $Z_{\text{тс}}$). Расчёт основной заработной платы представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Основная заработная плата исполнителям проекта

Исполнители	$Z_{\text{тс}}$, руб.	$Z_{\text{рк}}$, руб.	$Z_{\text{м}}$, руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Доцент	23000	6900	29900	1150	62	71300
Магистрант	8000	2400	10400	400	122	48800
Итого $Z_{\text{осн}}$, руб.						120100

4.3.4. Отчисления во внебюджетные фонды

Данная статья расходов включает обязательные отчисления в органы государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС), согласно установленным нормам законодательства Российской Федерации.

Величина отчислений рассчитана по следующей формуле:

$$Z_{\text{вн}} = k_{\text{вн}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.8)$$

где $k_{\text{вн}}$ – коэффициент отчислений во внебюджетные фонды.

На 2017 год установленный размер страховых взносов составляет 27%.

Расчетные отчисления во внебюджетные фонды составили:

$$Z_{\text{вн}} = 0,27 \cdot (133063 + 18953,4) = 41 \text{ тыс. руб}$$

4.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы - затраты, сопровождающие основные расходы организации, помимо основных статей расходов. Например, к накладным расходам данного проекта отнесены: затраты на оказание полиграфических услуг и услуг связи, электроэнергия и пр. Величина накладных расходов определена по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей}) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (4.9)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент учета накладных расходов, принятый в расчете 16%.

4.3.6 Формирование бюджета затрат проекта

Рассчитанная смета научно-исследовательской работы (темы) - основа для формирования бюджета затрат проекта. Бюджет затрат проекта играет важную роль при формировании договоров с заказчиками, так как защищается научной организацией в качестве минимального предела затрат на разработку продукции.

Смета бюджета научно-исследовательского проекта представлена в таблице 4.10

Таблица 4.10 – Смета научного исследования

Наименование статьи затрат	Сумма, тыс. руб.	Доля, %
Затраты на проведение НИ	13	4,2
Специальное оборудование для экспериментальных работ	59	19,1
Заработная плата исполнителям проекта	153	49,5
Страховые отчисления	41	13,3
Накладные расходы	43	13,9
Итого	309	100,0

Вывод: общие затраты на проекта составляют 309 тысяч рублей: половина этой суммы - затраты на заработную плату, 20 % – затраты на оборудование для экспериментальных работ, остальные расходы составляют страховые отчисления и накладные расходы и затраты на проведение НИ.

4.4 Определение ресурсоэффективности проекта

Ресурсоэффективность [4] проекта проводится путем расчета интегрального критерия ресурсоэффективности:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.10)$$

где I_{pi} – интегральный критерий ресурсоэффективности; a_i – весовой коэффициент; b_i – оценка проекта по критерию в баллах. Расчеты интегрального показателя ресурсоэффективности приведены в таблице 4.11.

Оценка ресурсоэффективности проекта «Разработка методики диспергирования наночастиц для пробоподготовке в нанотоксикологии» проведена по следующим критериям:

- **Эффективность:** предложенная методика позволяет создавать суспензии, стабильные к агрегации и седиментации в течении длительного промежутка времени.
- **Конкурентоспособность:** методика имеет аналоги, однако они не подходят для анализа токсикологического воздействия наночастиц, так как используют токсичные поверхностно-активные вещества или другие виды обработки.
- **Научная ценность:** использование полученной методики диспергирования наночастиц позволяет вдвое сократить время анализа, это способствует более точному исследованию токсикологического действия наночастиц.
- **Практическая значимость:** полученную методику можно применять на этапе подготовки проб для исследования токсичности наночастиц в жидких средах, помимо этого разработанные технологии применимы в строительной промышленности при создании устойчивых суспензий наночастиц для получения лакокрасочных и строительных смесей, в фармацевтической промышленности при создании устойчивых бактерицидных суспензий.
- **Простота:** разработанный метод не требует применения дополнительного оборудования, он будет доступен и прост в массовом применении
- **Стоимость:** разработана методика, позволяющая изготовить стабильные суспензии наночастиц. При этом себестоимость продукта и анализа снижена за счет использования дешевых и доступных компонентов.

Таблица 4.11 – Оценка характеристик проекта

Критерий	Вес. коэффициент	Оценка разработки в баллах
1. Эффективность	0,25	5
2. Конкурентоспособность	0,2	4
3. Научная ценность	0,2	5
4. Практическая значимость	0,1	5
5. Простота	0,05	5
6. Стоимость	0,2	4
Итого:	1,00	

Интегральный показатель ресурсоэффективности:

$$I_{pi} = 5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,05 + 4 \cdot 0,2 = 4,6$$

Рассчитанный показатель ресурсоэффективности имеет значение 4,6, что является высокой оценкой по 5-бальной шкале, следовательно, внедрение научно-исследовательского проекта является имеет высокую эффективность.

4.5 Выводы по разделу

По данному разделу, можно сделать следующие выводы:

1. Проведен SWOT-анализ проекта, в ходе которого были выявлены и сильные и слабые стороны проекта, проведена оценка надежности проекта и проанализированы возможности проекта. Установлено, данный проект обладает следующими сильными сторонами: высокая экономичность, высокая надежность, высокая производительность.

2. Разработан график занятости исполнителей проекта в формате ленточной диаграммы Ганта, который позволяет рационально спланировать рабочее время исполнителей и оценить их производительность.

3. Составлена смета исследования, которая позволяет оценить бюджет проекта, затраты на реализацию научно-исследовательского части проекта, провести оптимизацию затрат в ходе работы.

4. Проанализирована ресурсоэффективность проекта по интегральному показателю. Оценка ресурсоэффективности проекта составила 4,6 по интегральной шкале, что демонстрирует эффективность реализации проекта.

Исходя из вышесказанного, реализация научно-исследовательского проекта позволит качественно повысить ресурсоэффективность и экономическую составляющую производства.

Список литературы

1. Boverhof D.R. Nanomaterial characterization: considerations and needs for hazard assessment and safety evaluation // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol.393. – P.953-961
2. Котлер Ф., Бергер Р., Бикхофф Н. Стратегический менеджмент по Котлеру. Лучшие приемы и методы – Альпина Паблишер, 2012. – 143 с
3. Майсак О. С. SWOT-анализ: объект, факторы, стратегии. Проблема поиска связей между факторами // *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. – 2013. – № 1 (21). – с. 151–157.
4. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 36 с

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5Б	Карепиной Елизавете Евгеньевне

Институт		Кафедра	
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Рабочее место - лаборатория кафедры наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета.</p> <p>Технологический процесс: изучение влияния абиотических факторов (кислотность, концентрация) на агрегационную устойчивость и степень растворения никелевых суспензий.</p> <p>Вредные проявления факторов производственной среды: образование аэрозолей промышленных нанопорошков металлов, потенциальные риски при работе с концентрированными и разбавленными кислотами и щелочами</p> <p>Опасные проявления факторов производственной среды: электротравмы при неправильной работе с электроприборами</p> <p>Негативное воздействие на окружающую среду: контакт наночастиц с организмом человека и естественной биотой вследствие попадания в атмо-, гидро- и литосферу при превышении ПДК</p> <p>Потенциальные чрезвычайные ситуации: пожар, взрыв</p>
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>ГОСТ 12.1.005-88; ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ; ПУЭ; ГН 2.1.6.1338-03; ГОСТ 17.1.3.06-82; ГОСТ 17.1.3.13-86; ГН 2.1.5.2280-07; ГН 2.1.7.2041-06; ГОСТ 12.4.034-85; Постановление гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г.; ГОСТ 30772-2001; ГОСТ ИСО 14644-1-2002; МР 1.2.2522-09 от 2.07.2009</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий 	<p>Физико-химическая природа вредности: порошки металлических наноматериалов способны оказывать острое токсическое действие за счет повышенной реакционной способности и малому размеру, упрощающему проникновение наночастиц внутрь организм человека и их взаимодействие с органами, тканями, клетками и органеллами.</p>

<p>нормативно-технический документ);</p> <ul style="list-style-type: none"> – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>Необходимо использование СИЗОД: латексные/виниловые/нитриловые перчатки, хлопчатобумажный халат, респиратор, защитные очки, закрытая обувь</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в том числе статическое электричество, защита от молний, источники, средства индивидуальной защиты); – пожаробезопасность, взрывобезопасность (в том числе анализ причин, профилактические мероприятия и первичные средства пожаротушения) 	<p>Механический и термический опасностей при выполнении задания при использовании необходимых реагентов и оборудования возникнуть не должно. Наиболее характерные опасности: электробезопасность при работе с весами, мешалкой, анализатором, которое предотвращается соблюдением ПУЭ Короткое замыкание предотвращается включением в сеть электропредохранителей.</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решений для обеспечения экологической безопасности (со ссылками на НТД по охране окружающей среды). 	<p>При высвобождении наночастиц в воздухе рабочей зоны, атмо-, гидро и литосферы контакт с организмом неизбежен. Защита селитебной зоны и атмосферы регламентируется ПДК согласно ГН 2.1.6.1338-03. Для предотвращения попадания частиц в гидро- и литосферу необходимо производить утилизацию согласно ГОСТ Р 52108-200 (ПДК регламентируется по ГН 2.1.5.2280-07 / ГН 2.1.7.2041-06)</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Наиболее вероятные ЧС – пожар, взрыв, утечка токсичного вещества в вытяжном шкафу (чаще – после работы с токсичными/легковоспламеняющимися веществами). Для предотвращения ЧС необходимо соблюдение правил безопасности в соответствии с внутренним кодексом охраны труда, предпринимать организационные, инженерно-технические и специальные меры защиты.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<p>Персонал лаборатории должен удовлетворять следующим требованиям: возраст не менее 18 лет; прохождение мед. освидетельствования, инструктажа по ТБ и ПБ; знание и соблюдение правил внутреннего распорядка.</p>
<p>Перечень графического материала:</p>	
<p>При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)</p>	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ЭБЖ ИНК НИ ТПУ	Раденков Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Карепина Елизавета Евгеньевна		

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Техногенная безопасность.....	81
2. Региональная безобасность	87
3. Организационные мероприятия для обеспечения безопасности.....	88
4. Особенности законодательного регулирования проектных решений	89
5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	91
Список литературы.....	93

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем разделе выпускной квалификационной работы представлены аспекты социальной ответственности, которые возлагаются на дипломника при выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских проектов.

Экспериментальные работы данного проекта реализованы в технологической лаборатории на кафедре наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета (НМНТ ТПУ).

Лаборатория кафедры НМНТ ТПУ расположена в здании корпуса № 15 ТПУ на втором этаже. Размеры помещения составляет 3x4x3 м, при общей площади 12 м², что удовлетворяет требованиям к лабораторному помещению. Пол лаборатории покрыт линолеумом, стены покрыты кафельной плиткой, потолок побелен. Используется естественное (имеется 2 окна, выходящих на восток) и искусственное освещение .

Лаборатория укомплектована следующим оборудованием:

- весы аналитические «Acculab ALC-210D4», Германия;
- рН-метр «рН-410 Аквилон», Россия;
- термостат «ТС 1/80-СПУ», Россия;
- магнитная мешалка «MS-3000 Biosan», Латвия;
- спектрофотометр «PD-303 Arpel», Япония;
- центрифуга «Centrifuge 5702 Eppendorf», Германия;
- рабочее место, оснащенное ПК;
- шкаф для хранения лабораторной посуды – 3 шт.;
- вытяжной шкаф – 2 шт.;
- шкаф для хранения химикатов – 2 шт.;
- стол с рабочей поверхностью – 4 шт.;
- раковина – 2 шт.

Методика проведения экспериментальных работ заключается в создании суспензий никелевых частиц на основе дистиллированной воды с определенным рН, доведенным 1%-м раствором азотной кислоты и гидроксидом натрия, последующим ультразвуковым перемешиванием, центрифугированием и анализом полученного образца. Основное проявление опасных/вредных факторов в лаборатории при работе над проектом обусловлено воздействием нанопорошков металлов, воздействием химических реагентов, необходимых для приготовления растворов (азотная кислота и гидроксид натрия). Помимо этого, проведение эксперимента включает в себя работу с электроприборами, приборами высокого давления, высоких температур и использование пожаро- и

взрывоопасных веществ. Аналитическая часть и обработка результатов эксперимента осуществлялась с применением персональной электронно-вычислительной машине (ПЭВМ).

РАЗДЕЛ «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

1. ТЕХНОГЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Анализ вредных факторов производственной среды

Вредные факторы производственной среды:

- Неблагоприятные условия микроклимата
- Электромагнитное излучение
- Недостаточная освещенность
- Повышенный уровень шума.
- Воздействие вредных веществ

Неблагоприятные условия микроклимата

Микроклимат производственной определяется сочетанием температуры среды, интенсивности теплового излучения и относительной влажности воздуха. Эти параметры оказывают большое влияние на самочувствие и здоровье человека, а, следовательно, и на его функциональную деятельность и надежность работы.

Согласно классификации работ по категории тяжести, основанной на подсчете общих энергозатрат организма, работа, относящаяся к инженерам-разработчикам, принадлежит к категории Ib - легкие работы. Для данной категории подобраны оптимальные значения микроклимата (табл. 5.2).

Таблица 5.1. - Требования к микроклимату производственной среды для категории Ib

Период	Категория	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный период года	Ib - легкая	21-23	40-60	не менее 0,1
Теплый период года	Ib - легкая	22-24	40-60	не менее 0,1

Используемое в проекте помещение лаборатории, соответствует приведенным нормам. В холодный период года помещение отапливается, скорость движения воздуха обеспечивается вентиляционной системой, влажность контролируется.

Рабочее пространство помещения лаборатории, его размеры и планировка определяются количеством рабочих мест, а также размещенным в нем оборудованием.

Согласно установленным нормам СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 [7] для обеспечения нормальных условий труда необходимо, чтобы на одного рабочего должно приходиться не менее 4,5 м² площади помещения, 20 м³ объема.

Выбранное для работы над проектом помещение имеет параметры:

- ширина – 3 м;
- длина – 4 м;
- высота – 3 м.

Расчетная площадь помещения составляет 12 м², расчетный объем составляет 36 м³. В экспериментальной части проекта задействованы 2 человека. Следовательно, на каждого сотрудника приходится: 6 м² площади; 18 м³ объема воздуха, что удовлетворяет нормам СанПиН.

Электромагнитное излучение

Последующий анализ и обработка данных, полученных за время эксперимента, предполагает использование ПЭВМ. Это значит, что оператор сталкивается с влиянием электромагнитных полей. Нормами СанПиН 2.2.4.1191–03 [10] установлены предельно допустимые уровни электромагнитного поля промышленной частоты (50Гц). Избыточное воздействие электромагнитного поля может стать причиной неврологических нарушений, бессонницы, привести к сбоям в работе желудочно-кишечного тракта и прочим негативным последствиям. Защита от электромагнитного излучения осуществляется с применением поглощающих или отражающих экранов.

Недостаточная освещенность

Лаборатория проекта оснащена источниками искусственного и естественного (боковое и совмещенное) освещения. Работа над проектом предполагает нагрузку на органы зрения, следовательно, необходимо обеспечить должную освещенность рабочего места.

Недостаточное освещение рабочего пространства может существенно снизить работоспособность, стать причиной ухудшения психоэмоционального состояния, способствует перегрузке ЦНС, неизбежно приводит к возникновению и развитию у работников офтальмологических заболеваний. Согласно нормативным показателям освещенности в соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 [8] и СНиП 23–05–95 [9] освещение в научно-технических лабораториях должно соответствовать параметрам, представленным в таблице 5.3..

Таблица 5.2. – Требуемые показатели освещения (естественного, искусственного и совмещенного) помещения лаборатории

Помещение	Естественное освещение КЕО, %	Совмещенное освещение КЕО, %	Искусственное освещение	
			Освещенность, лк	Коэффициент пульсации, %
Химическая лаборатория	1,2	2,1	400	не более 10%

Повышенный уровень шума

Согласно исследованиям в области здравоохранения, длительное воздействие шума на центральную нервную систему человека может стать причиной подавленного психического состояния, значительно снижает работоспособность, увеличивает риск развития болезней слухового аппарата, например, неврита слухового нерва (тугоухость).

В данном проекте этап предварительной обработки включает в себя магнитное перемешивание и ультразвуковую обработку стоковых суспензий нанопорошков. Данные операции провоцируют возникновение звуковых колебаний в рабочей зоне, которые воздействуют на работников лаборатории.

В таблице 5.4. приведены значения допустимых уровней звукового давления широкополосного непостоянного шума, согласно СН 2.2.4/2.1.8.562–96 [12] и ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ [11].

Таблица 5.3. - Допустимые уровни звукового давления

Трудовая деятельность, рабочее место	Уровень звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровень звука или эквивалентные уровни звука, дБ А	Максимальный уровень звука, дБ А
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000		
Лабораторные исследования	93	79	70	63	58	55	52	50	49	60	75

Для снижения воздействия шума, согласно СНиП 23-03-2003 [13], применяются звукоизолирующие кожухи на рабочих установках и лабораторном оборудовании.

Воздействие вредных веществ

На сегодняшний день нормативно-правовая база РФ не содержит санитарные нормы, утвержденные Госанэпнадзором, требования, правила безопасности при производстве и эксплуатации наноматериалов различных видов, при соблюдении которых, была бы обеспечена промышленная безопасность персонала [1]. Тем не менее, для минимизации рисков здоровья персонала при работе с наноматериалам необходимо знать и соблюдать некоторые правила безопасности.

При разработке методов защиты персонала от попадания наночастиц следует учесть, что: 1) наночастицы склонны к образованию агломератов, размеры которых достигают сотен микрометров. Такие частицы преимущественно ведут себя как микронные пыли в различных средах; 2) Наночастицы с размерами менее 10 нанометров по активности и мобильности проявляют себя как молекулы газа. Таким образом, для предотвращения попадания наночастиц в органы дыхания, учитывая поведение двойственных характер поведения наночастиц и их агломератов, рекомендуется использование газопылевых фильтрующие средства индивидуальной защиты.

При работе с химическими веществами важно знать не только класс опасности каждого из реактивов и элементов исследования, но и особенности их токсического воздействия на организм человека, симптомы при отравлении. Перед началом работы над проектом были изучены свойства реагентов, их токсические действия и гигиенические нормативы [2].

Работа с химическими реактивами требует внимания и осторожности. Нарушение техники безопасности при работе может по стать причиной ожогов и острых и хронических отравлений.

В работе использованы следующие химические реактивы:

Азотная кислота HNO_3 (АК). Пары АК вредны для организма человека: они вызывают раздражение дыхательных путей. Сама азотная кислота при контакте с кожей оставляет ожоги и долгозаживающие язвы. При контакте АК с кожей возникает характерное жёлтое пятно, причиной которого является ксантопротеиновая реакция. Нагрев кислоты или воздействие света инициирует процесс разложения АК с выделением высокотоксичного газа диоксида азота NO_2 (имеет бурый цвет). По степени воздействия на организм азотная кислота относится 3-му классу опасности. Предельно допустимая концентрация азотной кислоты в воздухе рабочей зоны по NO_2 составляет 2 мг/м^3 [3]

Гидроксид натрия $NaOH$ – это едкое, коррозионноактивное вещество. При попадании на кожу или на слизистые $NaOH$ вызывает серьёзный химический ожог.

Попадание гидроксида натрия в глаза вызывает атрофию зрительного нерва и может стать причиной потери зрения. В процессе работы с NaOH необходимо соблюдать технику безопасности и иметь следующие средства защиты: химические брызгозащитные очки, защитные перчатки с прорезиненной поверхностью, химически-стойкую одежду с виниловой пропиткой или прорезиненный костюм. Гидроксид натрия относится к веществам второго класса опасности. Предельно допустимая концентрация NaOH в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м³. [4]

Никель – металл, конструкционный материал, химическое вещество, микроэлемент использующийся в кроветворении, окислительно-восстановительных процессах. При этом избыточное поступление никеля представляет опасность для здоровья.

Потребность человеческого организма в никеле обеспечивается при рациональным питании, с содержанием мяса, овощей, рыбы, хлебобулочных изделий, молока, фруктов и ягод.

Повышенные концентрации никеля в организме обычно проявляются в виде аллергических реакций, повышенной возбудимости ЦНС и вегетативной нервной системы, проявления признаков анемии. Интоксикация и отравление никелем может стать причиной развития образований в легких, почках, кожном покрове, так как никель в организме влияет на процессы с ДНК и РНК.

Соединения никеля играют важную роль в кроветворных процессах, являясь катализаторами. Повышенное его содержание оказывает специфическое действие на сердечно-сосудистую систему. Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Он способен вызывать респираторные заболевания. Считается, что свободные ионы никеля (Ni²⁺) примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения.

Повышенное содержание никеля в окружающей среде приводит к появлению эндемических заболеваний, бронхиального рака. Соединения никеля относят к 1 группе канцерогенов.

Ni активирует или угнетает ряд ферментов (аргиназу, карбоксилазу, 5-нуклеозидфосфатазы и др.); влияет на дефосфорилирование аминотрифосфата. В крови человека Ni связывается преимущественно с гамма-глобулином сыворотки. В организме Ni образует комплексы с биокомплексонами. Ni имеет особое сродство к легочной ткани, в эксперименте при любом пути введения поражает ее. Оказывает влияние на кроветворение, углеводный обмен. Металлический Ni и его соединения вызывают образование опухолей у животных, а также профессиональный рак. Канцерогенное действие Ni связывают с нарушением метаболизма клеток. Соли Ni вызывают поражение

кожи человека с развитием повышенной чувствительности к металлу [5,6]. Показатели токсичности никеля приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.4. - Показатели токсичности используемых химических соединений согласно ГОСТ 12.1.005-88

Химическое соединение	Параметры токсичности		
	ПДК*, мг/м ³	Класс опасности	Агрегатное состояние
Никель (Ni)	0,5	2	П

* предельно допустимая концентрация паров вещества в воздухе рабочей зоны.

Электробезопасность

В процессе работы с оборудованием (установка Malvern Zeta Sizer, ПЭВМ) необходимо уделить внимание требованиям электробезопасности

Электробезопасность это совокупность технических средств и организационных мероприятий, для обеспечения защиты работников от вредных и опасных воздействий электрического тока, электромагнитного поля, статического электричества и электрической дуги [14].

Наиболее частыми причинами электротравм являются;

- 1) Прикосновение к металлическим корпусам неисправных электроприборов, которые находятся под напряжением, или имеют повреждения изоляции;
- 2) Прикосновение или приближение на критическое расстояние к токоведущим частям, находящимся под напряжением;
- 3) Неисправности электропроводки помещения;
- 4) Человеческий фактор: небрежность, неосторожность, неопытность, неосведомлённость пользователя.

Помещение, используемое для проекта отнесено к следующей категории, в соответствии с классом опасности поражения электрическим током [15]: помещения без повышенной опасности.

Основным средством защиты человека при работе с промышленными электроустановками является заземление корпуса. Для защиты рабочего персонала также устанавливают полы из изолирующих материалов (например, линолеум, резина, древесина и др.). Таким образом, в лаборатории должна быть обеспечена хотя бы одна из приведенных выше систем электробезопасности.

В лаборатории проекта заземлены все приборы, на полу - линолеум.

2. РЕГИОНАЛЬНАЯ БЕЗОБАСНОСТЬ

Наночастицы, благодаря малому размеру, могут проникнуть практически в любые среды и даже в организмы. Поступая из разных источников в окружающую среду, наночастицы, благодаря малому размеру, способны проникать в самые разные области нашего мира. Схема миграции наночастиц представляет собой взаимное перемещение наночастиц между средами обитания (воздух, гидросфера и литосфера), а также миграцию в различные биологические объекты (человек и наземные обитатели, растительный и животный мир водной системы, почва и отложения и т.д.).

Защита атмосферы

Наночастицы, попадая в воздух, образуют аэрозоли, устойчивые к седиментации. Эти аэрозоли проникают в биологические объекты через дыхательные пути, пищеварительный тракт, кожу и слизистые. Наночастицы из аэрозолей также поглощаются растениями (сорбция) и этим путем активно проникают в растительный мир - источник пищи практически для всех биообъектов. Наночастицы, диспергированные в воздухе, адсорбируются водами различных объектов (озёра, реки и т.п.), осаждаемые в воде наночастицы попадают в почву, в грунт, в грунтовые воды. Чтобы предотвратить попадание наноматериалов и продуктов на основе наночастиц в атмосферу необходимо использовать вентиляцию с встроенными системами фильтрации. Только тщательная фильтрация способна обеспечивать минимальное содержание наночастиц в воздухе. Эта норма установлена требованиями ПДК по ГН 2.1.6.1338-03 [16]. На предприятиях, включая лаборатории и производства, работающие в условиях высокого запыления, для создания чистого [17] помещения применяются следующие методы: очистка среды (воздушной, водной), использование средств индивидуальной защиты персонала, технический контроль предельно допустимых концентраций веществ в помещениях и вне объекта.

Защита гидросферы

Наночастицы с производства, при неправильной утилизации суспензий металлических нанопорошков могут попадать в воду, используемую для питьевых нужд. Данным путем частицы попадают в пищеварительный тракт человека. В настоящее время исследования, доказывающие данный механизм попадания частиц не проведены, а такая возможность рассматривается только на вероятностном уровне. На сегодняшний день, согласно ГОСТ 17.1.3.13-86 [18] и ГОСТ 17.1.3.06-82 [19], наночастицы не признаны потенциально опасными, следовательно, дополнительная очистка вод лабораторных стоков не требуется при соблюдении норм ПДК по ГН 2.1.5.2280-07 [20].

Защита литосферы

Наночастицы попадают в почву путем осаждения, адсорбции или адгезии из атмосферы, растворением и осаждением из гидросферы, а также из биологических объектов, например, при их разложении. Попадая в почву, наночастицы нарушают ее микробиологический состав, тем самым оказывают значительное влияние на плодородность [21]. Более того, наночастицы из почвы проникают в бентосы, которые перерабатывают ее, получая питательные вещества. Частицы из этих организмов перемещаются далее по пищевой цепочке в водоросли и к более сложным организмам животного мира. Предельно допустимая концентрация частиц в почве указана в ГН 2.1.7.2041-06 [22].

3. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Работники лаборатории должны носить средства индивидуальной защиты: халат, фартук, резиновые перчатки, защитные очки и маску, соответствующие размерам соотрудников и утвержденным стандартам.

В качестве средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) используются респираторы, противогазы, изолирующие дыхательные аппараты.

В соответствии с ГОСТ 12.4.034-85 [23] средства индивидуальной защиты органов дыхания делятся по принципу действия на: 1) изолирующие (используются в условиях неограниченного содержания вредных веществ при недостаточном содержании кислорода (менее 18%)) 2) фильтрующие (используются в условиях ограниченного содержания вредных веществ при достаточном содержании свободного кислорода в воздухе (18% и более) и).

Фильтрующие СИЗОД подразделяются по назначению на: 1) противогазовые – защита от газо- и парообразных веществ 2) противопылевые - защита от аэрозолей; 3) газопылезащитные (универсальные) - защита от газо- и парообразных веществ и аэрозолей, одновременно.

Для защиты персонала при работе с наночастицами и химическими реактивами на производстве наиболее подходящим средством СИЗОД, является третий тип фильтрующих СИЗОД – газопылезащитные СИЗОД.

Наночастицы и их агломераты проявляют двойственное поведение: поведение мелкодисперсных частиц (при размере части более 100 нм) и поведение газов и пылей (при размере частиц менее 100 нм), следовательно необходимо использовать газопылезащитные средств ИЗ для предотвращения попадания частиц в органы дыхания.

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) избегать попадания химикатов и растворов на слизистые оболочки (рта, глаз), кожу, одежду;
- 2) запрещается принимать пищу и питье в лаборатории;
- 3) запрещается курить и пользоваться открытым огнем;
- 4) своевременно проводить проверку герметичности упаковки химических реактивов, наличие этикеток на тарах;
- 5) избегать вдыхания химикатов, их паров, пыльных веществ и наночастиц;
- 6) соблюдать осторожность при работе со стеклянными тарами и хрупким оборудованием;
- 7) пользоваться специальным оборудованием при отборе проб в пипетку, не втягивать растворы в пипетку ртом;
- 8) надевать защитные очки и резиновые перчатки при работе с реактивами и добавлении сухих реактивов к пробам растворов.

Растворы, используемые в данной работе, необходимо классифицировать как химические или токсичные [24], следовательно утилизация отходов должна проводиться согласно требованиям ГОСТ Р 52108-200 [25].

4. ОСОБЕННОСТИ ЗАКОНОДАТЕЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЕКТНЫХ РЕШЕНИЙ

Разработка научных основ создания методологии оценки безопасности наноматериалов и комплексного исследования физико-химических и токсических свойств металлических наночастиц в настоящее время связана с их многообразием и с недостатком научных данных, зачастую несопоставимых между собой. Согласно Постановлению гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г. [26] наноматериалы следует относить к опасным, если достоверные данные не доказывают обратного.

Работать в лаборатории могут только совершеннолетние лица. Перед началом работы сотруднику необходимо пройти медицинское освидетельствование. Каждый сотрудник до начала работы должен пройти вводный инструктаж, ознакомиться с техникой безопасности на рабочем месте, пройти обучение безопасным приемам работы под руководством назначенных научных и инженерно-технических работников [27]. Все сотрудники лаборатории обязаны регулярно проходить медицинское освидетельствование. [28].

При работе с наночастицами сотрудники лаборатории должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, с учетом периодичности их замены. К средствам

индивидуальной защиты относятся: хлопчатобумажный халат; прорезиненный фартук с нагрудником; резиновые или латексные перчатки; прорезиненные нарукавники; респиратор или противогаз; защитные очки. В случае работы с взрыво- огнеопасными веществами костюм должен быть обработан огнезащитной пропиткой, а защитная маска или шлем должны быть изготовлены из огнезащитного материала.

Контроль за исполнением законодательной базы осуществляется Федеральной инспекцией труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации.

5. БЕЗОПАСНОСТЬ В ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

Для лабораторных работ наиболее вероятными ЧС являются пожар и взрыв.

Организационные меры, предотвращающие возникновение ЧС - это соблюдение техники безопасности и охрана труда. Помимо этого проводится планирование по предупреждению чрезвычайных ситуаций. Для химических лабораторий и лабораторий работы с наночастицами для предотвращения возникновения ЧС следует разработать (или использовать уже разработанные) и соблюдать положения техники безопасности при работе с химическими реактивами, наночастицами, химическим и лабораторным оборудованием.

Помимо выделения химических веществ, в лаборатории существует вероятность возгорания в вытяжных шкафах. Интенсивный приток воздуха из вентиляции способствует быстрому распространению пламени. Поэтому, возгорание следует ликвидировать в первые несколько секунд, иначе горение усиливается. При возникновении возгорания в вытяжных и вентиляционных устройствах следует в первую очередь отключить мотор вентилятора и закрыть вентиляционный канал.

Действия при обнаружении воспламенения в лаборатории:

- голосовой сигнал для привлечения помощи;
- удаление легко воспламеняющихся материалов и жидкостей из зоны горения
- удаление источника, воспламенения, в случае, если это возможно;
- обесточивание электропитания загоревшегося прибора и отключение электроэнергии в помещении;
- применение огнетушителя.
- Очередность действий зависит от конкретной ситуации, определяется здравым смыслом и наличием оборудования.

Использование средств индивидуальной защиты необходимо, если при возгорании в вытяжном шкафу проводилась работа с токсичными веществами, так как при отключении вентиляционной системы, в условиях повышения температуры, есть риск отравления участников ликвидации возгорания.

Для обеспечения повышения устойчивости организации к чрезвычайным ситуациям необходимо проводить следующие инженерно-технические и организационные мероприятия. К инженерно-техническим мероприятиям относятся: контроль противопожарных средств (сигнализация, средства пожаротушения), сокращение запасов

и сроков хранения взрыво-, газо-, пожароопасных веществ, дублирование источников энергоснабжения; устройство заглубленных емкостей; повышение физической устойчивости зданий, сооружений; защита наиболее ценного и уникального оборудования; защита водоисточников и контроль качества воды.

К организационным мероприятиям относятся: создание общей и локальных систем оповещения; проведение учений и тренировок; разработка плана действий при возникновении ЧС; прогнозирование возможных ЧС; обучение персонала действиям по тушению пожара; подготовка эвакуации персонала из опасных зон.

Помимо этого для уменьшения риска возникновения ЧС в химических лабораториях необходимо проводить специальные мероприятия, к которым относятся: подготовка и хранение в надлежащем состоянии средств индивидуальной защиты; реактивов для нейтрализации разлившихся жидкостей; регулярная дегазация помещения; накопление средств медицинской защиты [30]

На территории Томской области наиболее вероятные источники ЧС природного характера: шквальные ветры и ураганы; лесные пожары; половодье; эрозия почв; обильные осадки, в т.ч. сильный туман и крупный град. ГУ МЧС по Томской области – организация, ответственная за предупреждение населения о возможных ЧС и ликвидацию их последствий занимается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лернер М.И. Элетровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук : спец. 01.04.07 / М. И. Лернер ; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН; Томский политехнический университет; Научно-исследовательский институт высоких напряжений (НИИВН). — Защищена 29.05.2007 г. — Томск : Б.и., 2007. — с. 284-312
2. Квон Я.С., Ильин А.П., Рихерт С.В., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Триботехнические характеристики нанопорошков различной дисперсности, полученных из сплавов CuNi //Физика и химия обработки материалов, 2005. - т. - № 6. - с. 52-57
3. Межгосударственный стандарт ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
4. Межгосударственный стандарт ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
5. Вредные вещества в промышленности”, том 3.Химия 1977г.
6. Антоньев А. А. “Гигиена труда”1964г.СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов
7. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
8. СНиП 23–05–95. Нормы проектирования. Естественное и искусственное освещение. – М.: Минстрой России, 1995.
9. СанПиН 2.2.4.1191–03. Электромагнитные поля в производственных условиях. – М.: Минздрав России, 2003.
10. ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
11. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.
12. СНиП 23-03-2003. Защита от шума
13. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
14. Правила устройства электроустановок ПУЭ, утвержденные приказом Минэнерго РФ от 8 июля 2002 г. N 204, Раздел 1. Общие правила

15. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Минздрав России. – 2005
16. ГОСТ ИСО 14644-1-2002. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды
17. ГОСТ 17.1.3.06–82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод
18. ГОСТ 17.1.3.13–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнений
19. ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
20. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве Минздрав России. – 2006
21. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве Минздрав России. – 2006
22. ГОСТ 12.4.034-85. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка
23. ГОСТ 30772-2001: Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения
24. *ГОСТ Р 52108-2003*. Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Основные положения
25. Постановление гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г. "О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы"
26. ТК РФ. Охрана труда. Организация охраны труда. Статья 217. Служба охраны труда в организации
27. ТК РФ. Охрана труда. Требования охраны труда. Статья 213. Медицинские осмотры некоторых категорий сотрудников
28. ТК РФ. Охрана труда. Требования охраны труда. Статья 212. Обязанности работодателя по обеспечению безопасных условий и охраны труда
29. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях
30. Главное Управление МЧС по Томской области [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://70.mchs.gov.ru/>

Приложение А Results and their discussion

Раздел (3) Результаты и их обсуждение

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Карепина Елизавета Евгеньевна		

Консультант кафедры наноматериалов и нанотехнологий:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. НМНТ	Годымчук Анна Юрьевна	к.н.т., доцент		

Консультант – лингвист кафедры иностранных языков физико-технического института:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина Ольга Сергеевна			