

УДК 544.77

**ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА НАНОЧАСТИЦЫ ZnO**А.А. Юдникова, Д.А. Ошкин

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aay25@tpu.ru

**INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON ZnO NANOPARTICLES**A.A. Yudnikova, D.A. Oshkin

Scientific Supervisors: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, 634050

E-mail: aay25@tpu.ru

***Abstract.** The effect of natural organic matter, as humic acids, on the colloidal and thereby, biological, properties of nanoparticles is of great importance. Therefore, in this work we examined aggregative properties of ZnO nanoparticles with average size of 40 nm in differently concentrated solution of humic acids. Using the spectrophotometry method, it has been shown that the sedimentation rate of ZnO nanoparticles decreases in three times compared to distilled water. It has been found that with an increase in humic acids content from  $10^{-10}$  to  $10^{-4}$  mgL<sup>-1</sup>, the sedimentation rate of the particles increases.*

**Введение.** С развитием нанотехнологий расширяется спектр применений наночастиц ZnO в косметической и лакокрасочной промышленности [1], в производстве сенсоров [2], материалов для дисплеев и солнечных батарей [3], и для доставки лекарственных препаратов [4]. Большой спрос на товары, содержащие наночастицы, привел к возможностям выделения наночастиц в окружающую среду, включая поверхностные воды [5] и, соответственно, к потенциальной угрозе для живых организмов [6].

В поверхностных водах биологическое действие наночастиц сильно зависит от их коллоидных свойств, которые в большой степени определяются концентрацией в воде органических веществ. Например, в водных растворах с увеличением концентрации гуминовых кислот до 9 мг/л агрегация наночастиц ZnO усиливается [7]. Однако в другой работе сообщается, что при концентрации гуминовых кислот 100 мг/л уменьшается размер частиц и повышается их стабильность [8]. С учетом противоречивых данных в литературе, актуальным остается вопрос о влиянии концентрации природной органики на коллоидные свойства наночастиц, что требует дополнительных экспериментальных работ.

Целью данной работы являлось показать влияние концентрации гуминовых кислот на седиментационную стабильность водных суспензий наночастиц ZnO.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны плазмохимические наноразмерные порошки ZnO производства Nanostructured&Amorphous Materials (США). Согласно данным производителей частицы имели удельную поверхность 50 м<sup>2</sup>/г. В качестве источника гуминовых кислот использовали торфяной гуминовый препарат «Гумостим», полученный перекисно-аммиачным гидролизом низинного осокового торфа месторождения «Темное» Томской

области в Сибирском НИИ сельского хозяйства и торфа [9]. Содержание гуминовых кислот в препарате составляет  $40,8 \pm 4,1$  мг/л,  $pH=6,3$ , в незначительном количестве присутствуют фульвокислоты. Растворы гуминовых кислот готовили последовательным разбавлением, итоговые концентрации гуминовых кислот составили  $10^{-10} \dots 10^{-4}$  мг/л.

В эксперименте готовили сток-суспензию с концентрацией 200 мг/л (весы ALC-110d4, Acculab, Россия, точность  $\pm 0,0001$ ). Далее 10 мл сток-суспензии добавляли к 40 мл приготовленных растворов гуминовых кислот в пластиковой емкости. Емкость с приготовленной суспензией закрывали крышкой и помещали в ультразвуковую ванну ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) на 15 мин. Седиментационные свойства суспензий оценивали по изменению коэффициента адсорбции (A) суспензии во времени при пропускании света с длиной волны 440 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Россия). По полученным данным рассчитывали изменение коэффициента  $\Delta A_{60}$ , которое косвенно определяло скорость осаждения частиц в суспензии.

**Результаты.** По полученным данным было выявлено, что наночастицы ZnO осаждаются во всех исследуемых концентрациях гуминовых кислот (ГК), что согласуется с литературными источниками. Весь процесс осаждения можно условно разделить на 3 этапа: 0...20 мин  $\Delta A_1$ , 20...40 мин  $\Delta A_2$ , 40...60 мин  $\Delta A_3$  (рис.1). При этом наибольшая скорость осаждения при добавлениях ГК наблюдается на первом этапе взаимодействия, тогда как без добавления ГК на втором (рис.1, кривая 0 мг/л). Например, при концентрации ГК  $10^{-6}$  мг/л значения  $\Delta A_1 \dots \Delta A_2 \dots \Delta A_3$ , равны соответственно 0,019...0,01...0,012 (рис.1, кривая  $10^{-6}$  мг/л), а при концентрации 0 мг/л 0,019...0,023...0,017 (рис.1, кривая 0 мг/л).

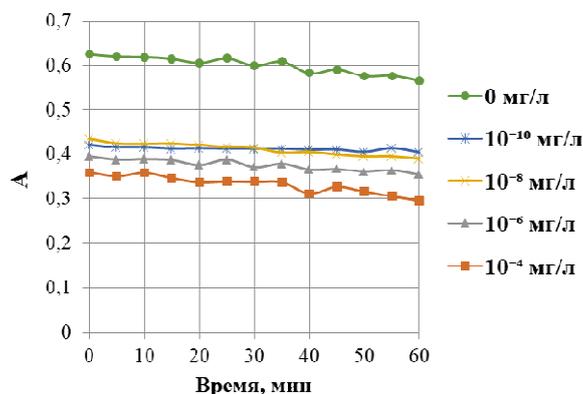


Рис. 1. Изменение коэффициента адсорбции (A) во времени в суспензиях наночастиц ZnO с разной концентрацией гуминовых кислот ( $0 \dots 10^{-4}$  мг/л)

Разница в изменении коэффициента адсорбции ( $\Delta A_{60}$ ) можно рассматривать, как скорость осветления суспензий или скорость их осаждения, как это делают разные авторы [7, 8]. В нашей работе показано, что при добавлении ГК седиментационные свойства наночастиц ZnO зависят от содержания ГК. Так, в растворах с концентрацией ГК  $10^{-10}$  мг/л скорость осаждения частиц снижается в 3,4 раза (рис. 2), а при большей концентрации может меняться не значительно. В то же время установлено, что при увеличении содержания ГК в исследуемом концентрационном диапазоне скорость осаждения частиц увеличивается. Например, при концентрации ГК  $10^{-10} \dots 10^{-8} \dots 10^{-6} \dots 10^{-4}$  мг/л величина  $\Delta A_{60}$  составляет 0,017...0,045...0,041...0,061 (рис. 2).

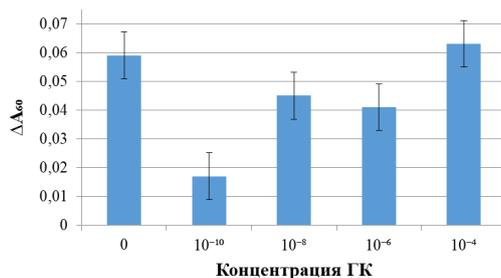


Рис. 2. Влияние концентрации гуминовых кислот на скорость осаждения ( $\Delta A_{60}$ ) наночастиц ZnO

Полученные результаты в низком концентрационном диапазоне ( $10^{-10} \dots 10^{-4}$  мг/л) не противоречат литературным данным, а дополняют кривые изменения седиментационных свойств, полученных для более высоких концентраций ГК (1...9 мг/л) при осаждении наночастиц ZnO с размером 30 нм [7].

**Заключение.** Таким образом, на примере плазмохимических наночастиц ZnO было выявлено, что при добавлении ГК в концентрации  $10^{-10} \dots 10^{-6}$  мг/л скорость осаждения частиц снижается в 3,4..1,3 раза. Также показано, что при увеличении содержания гуминовых кислот от  $10^{-10}$  до  $10^{-4}$  мг/л скорость осаждения частиц увеличивается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2005. – Vol.5(10). – P.1561-1573.
2. Yuzhen L., Lin G., Huibin X., Lu D., Chunlei Y., Jiannong W., Weikun G., Shihe Y., Ziyu W. Low temperature synthesis and optical properties of small-diameter ZnO nanorods // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol.99. – P.114302.
3. Gruzintsev A.N. Yakimov E.E. Annealing effect on the luminescent properties and native defects of ZnO // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41(7). – P. 725-729.
4. Singh T. A., Das J., Sil P. C. Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks //Advances in Colloid and Interface Science. – 2020. – C. 102317.
5. Turan N.B., Erkan H.S., Engin G.O., Bilgili M.S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity – a review // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol.130. – P.238-249.
6. Park J., Kim S., Yoo J., Lee J.-S., Park J.-W., Jung J. Effect of salinity on acute copper and zinc toxicity to Tigriopus japonicus: the difference between ions and nanoparticles // Marine Pollution Bulletin. – 2014. – Vol.85. – P.526-531.
7. Dai H., Sun T., Han T., Guo Z., Wang X. Aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles and their biotoxicity to Daphnia magna: influence of humic acid and sodium alginate // Environmental Research. – 2020. – Vol.191. – P.110086.
8. Akhil K., Klan S.S. Effect of humic acid on the toxicity of bare and capped ZnO nanoparticles on bacteria, algal and crustacean system // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol.167. – P.136-149.
9. Касимова Л.В. Способ получения стимулятора роста растений. Патент РФ 2213452, приоритет от 06.06.2001.