

УДК 544.77

DOI: 10.17223/24135542/24/2

А.А. Юдникова, А.Ю. Годымчук

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Изменение коллоидных свойств наночастиц ZnO в водных растворах гуминовых кислот¹

В настоящее время является актуальным вопрос о влиянии концентрации природной органики на коллоидные свойства наночастиц. Данная работа посвящена изучению коллоидных свойств наночастиц ZnO со средним размером 32 нм в водных суспензиях с различным содержанием гуминовых кислот с применением метода спектрофотометрии и динамического рассеяния света. Показано, что небольшие добавки гуминовых кислот (10^{-6} мг/л) не влияют на седиментационные свойства, но размер агрегатов увеличивается в 5,6 раза по сравнению с суспензией без добавления кислот. Также установлено, что в определенном концентрационном интервале при увеличении содержания гуминовых кислот скорость осаждения увеличивается, а размер и заряд агрегатов уменьшаются. Например, в ряду концентраций гуминовых кислот $10^{-6} \dots 10^{-4} \dots 10^{-2}$ мг/л размер и ζ -потенциал агрегатов наночастиц ZnO составляют 825 ... 472 ... 161 нм и +14,0 ... –5,5 ... –16,4 мВ соответственно.

Ключевые слова: *седиментация, гуминовые кислоты, наночастицы ZnO, размер, дзета-потенциал*

Введение

С развитием нанотехнологий расширяется спектр применения 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 вероятности 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 с размером 30 нм (производитель – Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.) усиливается [7], в то время как агрегация наночастиц ZnO с размером 64 нм (синтезированы в лаборатории методом

¹ Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.

химического соосаждения) при концентрации гуминовых кислот 100 мг/л ослабляется, хотя повышается их коллоидная стабильность [8]. Учитывая противоречивые данные в литературе, а также отсутствие данных при концентрации гуминовых кислот менее 1 мг/л, актуальным остается вопрос о влиянии концентрации гуминовых кислот на коллоидные свойства наночастиц разных производителей.

Цель данной работы – показать влияние концентрации гуминовых кислот на коллоидное поведение наночастиц ZnO в водных суспензиях.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны плазмохимические наноразмерные порошки ZnO производства Nanostructured and Amorphous Materials (США). Согласно данным производителя, частицы имели удельную поверхность 50 м²/г. Морфологию наночастиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (Jeol, Япония). Согласно методике 200 мкл суспензии наночастиц (2,0 мг/мл ZnO в этаноле) наносили на медную сетку и высушивали под лампой накаливания. Изображения снимали при пучке напряжением 200 кВ. Не менее 600 частиц анализировали с помощью программы ImageJ, чтобы построить интервальное статистическое распределение частиц по размерам и рассчитать средний размер частиц [9].

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 [10]. Содержание гуминовых кислот в препарате составляло $(40,8 \pm 4,1)$ 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. Значение pH для исследуемых суспензий составляло $6 \pm 0,2$. После этого в суспензии оценивали коллоидное поведение наночастиц через изучение седиментационных, дисперсионных и электрокинетических свойств.

Седиментационные свойства суспензий оценивали по изменению коэффициента адсорбции суспензии (A) во времени при пропускании света с длиной волны 440 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Россия). По полученным данным рассчитывали изменение коэффициента ΔA_{60} , которое косвенно определяло скорость осаждения частиц в суспензии, как это делают разные авторы [7, 8].

Дисперсионные и электрокинетические свойства наночастиц в суспензии оценивали по изменению численного распределения частиц по размерам и ζ -потенциала соответственно. Измерения проводили с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США), оснащенного He-Ne-лазером мощностью 4 мВт с длиной волны 633 нм, при 25°C в углу обнаружения 173°. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную капиллярную кювету. Измерения проводили не менее трех раз.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным ПЭМ наночастицы ZnO имеют преимущественно сферическую форму (рис. 1, а), а средний размер частиц составил 32 нм (рис. 1, б). Также из данных ПЭМ видно, что исследуемый нанопорошок агломерирован, средний размер агрегатов составляет 91 нм. При этом агрегаты связаны не фазовым, а коагуляционным взаимодействием (см. рис. 1, а).

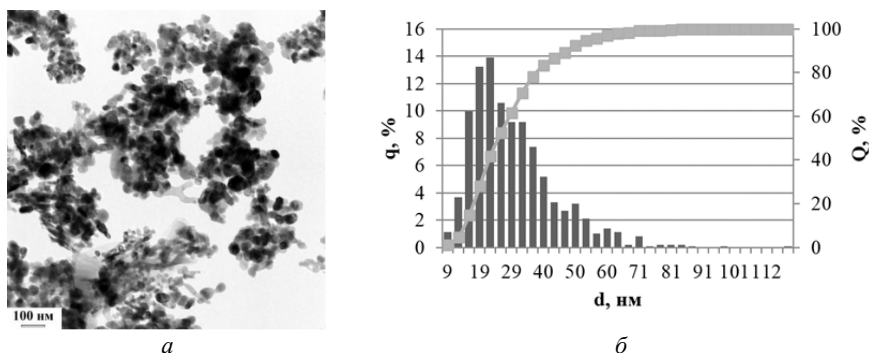


Рис.1. ПЭМ-изображение (а) и распределение наночастиц ZnO по размерам (б): q и Q – относительная и накопительная частоты

Согласно данным седиментационного анализа, независимо от концентрации гуминовых кислот наночастицы ZnO осаждались, но концентрация гуминовых кислот в суспензии повлияла на скорость осаждения частиц. Показано, что при добавлении гуминовых кислот в концентрации 10^{-6} мг/л скорость осаждения частиц уменьшается в рамках ошибки эксперимента (рис. 2). Однако при увеличении содержания кислот в выбранном диапазоне концентраций скорость осаждения частиц увеличивается в разы: например, при концентрации гуминовых кислот $10^{-6} \dots 10^{-4} \dots 10^{-3}$ мг/л величина ΔA_{60} составляет 0,05 ... 0,10 ... 0,18 уд. ед. соответственно (см. рис. 2). В суспензиях с содержанием гуминовых кислот 10^{-2} мг/л скорость осаждения опять уменьшается до первоначальной. По всей видимости, изменение коллоидных свойств происходит в диапазоне $10^{-4} \dots 10^{-2}$ мг/л.

Данные, полученные спектрофотометрическим методом, только частично согласуются с результатами дисперсионного и электрокинетического анализа суспензий (рис. 3), согласно которым изменение свойств происходит уже при концентрации кислот 10^{-6} мг/л.

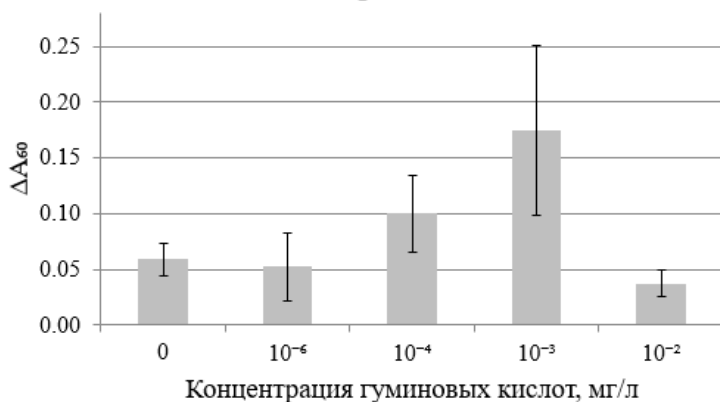


Рис. 2. Влияние концентрации гуминовых кислот на скорость осаждения наночастиц ZnO (ΔA_{60})

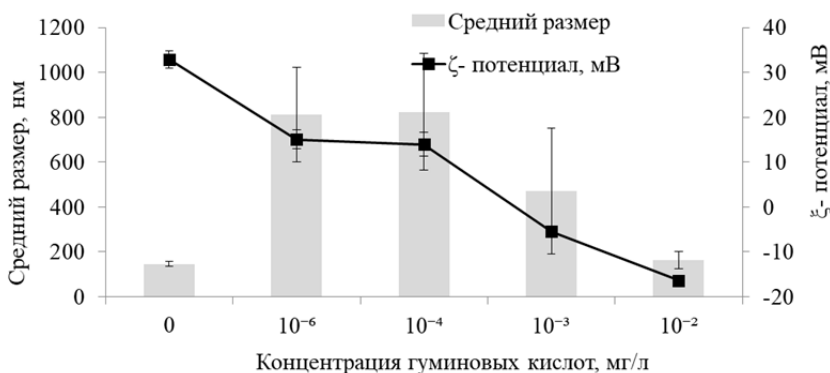


Рис. 3. Влияние концентрации гуминовых кислот на средний размер агрегатов и ζ -потенциал частиц в суспензиях

В водной суспензии без добавок наночастицы ZnO образовывали агрегаты с размером 146 нм, а их ζ -потенциал составил +33 мВ (см. рис. 3), что в принципе согласуется с данными исследований, в которых заряд в околонейтральной среде составил +17 (наночастицы ZnO 30 нм [7]) и +30 мВ (52,4 нм [11]). После добавления гуминовых кислот с содержанием 10^{-6} мг/л размер агрегатов увеличился в 5,6 раза (см. рис. 3), хотя седиментационная стабильность, как было показано, не изменилась по сравнению с чисто водной суспензией (см. рис. 2). По всей видимости, при добавлении гуминовых кислот в низких концентрациях на поверхности протекает эффективная сорбция функциональных групп, приводящая преимущественно к стерической стабилизации, за счет которой образуются коллоиды с большим размером, но с большей устойчивостью к седиментации.

При концентрации гуминовых кислот 10^{-4} мг/л величина размера и заряда наночастиц практически не меняется ($\pm 2\%$), но при увеличении кон-

центрации гуминовых кислот до 10^{-3} мг/л происходит дезагрегация частиц, несмотря на то что частицы практически нейтрально заряжены: при $\sim 10^{-3}$ мг/л поверхность близка к изоэлектрическому состоянию (ζ -потенциал $-5,5$ мВ). Благодаря малому заряду частицы, несмотря на меньший размер, способны быстро осаждаться. При содержании кислот 10^{-2} мг/л размер агрегатов достигает 161 нм, а ζ -потенциал -16 мВ, что близко к $-22 \dots -25$ мВ, полученным в [7, 11]. Учитывая высокую седиментационную устойчивость, можно сказать, что в этих условиях превалирует электростатическая стабилизация образующейся системы.

В целом видно: чем выше концентрация кислот, тем меньше размер агрегатов: например, в ряду концентраций гуминовых кислот $10^{-6} \dots 10^{-4} \dots 10^{-2}$ мг/л размер и ζ -потенциал частиц составили 825 ... 472 ... 161 нм и $+14,0 \dots -5,5 \dots -16,4$ мВ соответственно (см. рис. 3).

Полученные результаты в исследуемом концентрационном диапазоне не противоречат литературным данным и могут дополнить кривые, представленные в публикациях других авторов, согласно которым при увеличении концентрации гуминовых кислот от 1 до 9 мг/л наночастицы ZnO полусферической формы с размером 30 нм увеличивают размер и быстрее осаждаются [7].

При определенных условиях наночастицы ZnO могут быть токсичны по отношению к бактериям [12], фитопланктону [13], высшим растениям [14], клеткам приматов [15], причем размер, как показано исследователями, является ключевым фактором, определяющим уровень токсичности наночастиц. Полученные в нашей работе результаты показывают, как сильно меняются коллоидные свойства частиц даже при небольших добавках гуминовых кислот (10^{-6} мг/л). Представленные данные дают право предположить, что в среде с низким содержанием гуминовых веществ токсичность наночастиц тоже будет отличаться.

Заключение

Таким образом, на примере плазмохимических наночастиц ZnO со средним размером 32 нм было продемонстрировано, что при небольшой концентрации гуминовых кислот (10^{-6} мг/л) коллоидные свойства наночастиц меняются неоднозначно: размер агрегатов увеличивается в 5,6 раза, а скорость осаждения не меняется по сравнению с суспензией без добавления кислот. Установлено, что в определенном концентрационном интервале при увеличении концентрации гуминовых кислот скорость осаждения увеличивается, а размер и заряд агрегатов уменьшаются. Например, в ряду концентраций гуминовых кислот $10^{-6} \dots 10^{-4} \dots 10^{-2}$ мг/л размер и ζ -потенциал частиц составляют соответственно 825 ... 472 ... 161 нм и $+14,0 \dots -5,5 \dots -16,4$ мВ.

Литература

1. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // *Journal of Nano-science and Nanotechnology*. 2005. Vol. 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 nano-rods // *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 99. Art. 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. Art. 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. Art. 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. Godymchuk A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity // *Journal of Nanoparticle Research*. 2019. Vol. 21 (10). P. 208.
10. Касимова Л.В. Способ получения стимулятора роста растений : патент РФ 2213452, приоритет от 06.06.2001.
11. Hana Y., Kim D., Hwang G., Lee B., Eom I., Kim P.J., Tong M., Kim H. Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles synthesized by different methods: Influence of ionic strength and humic acid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 451. P. 7–15.
12. Xia T., Kovochich M., Liang M., Madler L., Gilbert B., Shi H.B., Yeh J.I., Zink J.I., Nel A.E. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties // *ACS Nano*. 2008. P. 2121–2134.
13. Miller R.J., Lenihan H.S., Muller E.B., Tseng N., Hanna S.K., Keller A.A. Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton // *Environmental Science and Technology*. 2010. Vol. 44. P. 7329–7334.
14. Lin D.H., Xing B.S. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth // *Environmental Pollution*. 2007. Vol. 150. P. 243–250.
15. Jeng H.A., Swanson J. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells // *Journal of Environmental Science and Health. Part A*. 2006. Vol. 41. P. 2699–2711.

Информация об авторах:

Юдникова Арина Александровна, магистрант отделения материаловедения, Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: aay25@tpu.ru

Годымчук Анна Юрьевна, кандидат технических наук, кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения, Инженерная школа новых производственных технологий, Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: godymchuk@tpu.ru

A.A. Yudnikova, A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

Change of ZnO nanoparticles colloidal behavior in aqueous solutions of humic acids

The effect of natural organic matter on the colloidal properties of nanoparticles is of great importance. In this work we examined colloidal properties of ZnO nanoparticles with average size of 32 nm in differently concentrated solutions of humic acids using spectrophotometry and dynamic light scattering. It has been shown that small additions of humic acids (10^{-6} mgL⁻¹) do not affect the sedimentation properties, but the size of the aggregates increases by 5.6 times in comparison with the suspension without the addition of acids. It has been also found that, in a certain concentration range, with the growth of humic acids content, the deposition rate increases, and the size and charge of the aggregates decrease. For example, in the solutions with concentrations of humic acids 10^{-6} ... 10^{-4} ... 10^{-2} mgL⁻¹, the size and zeta potential of particles are, respectively, 825...472...161 nm and +14.0 ...-5.5...-16.4 mV.

Key words: sedimentation, humic acids, ZnO nanoparticles, size, zeta potential

References

1. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005, 10, 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, 99, 114302.
3. Gruzintsev A.N. Yakimov E.E. Annealing effect on the luminescent properties and native defects of ZnO. *Inorganic Materials*. 2005, 41(7), 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, 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, 130, 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, 85, 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, 191, 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, 167, 136-149.
9. Godymchuk A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2019, 21(10), 208.
10. Kasimova L.V. A method of obtaining a plant growth stimulator. Patent RF 2213452, priority from 06.06.2001 (in Russian).
11. Xia T., Kovoichich M., Liang M., Madler L., Gilbert B., Shi H.B., Yeh J.I., Zink J.I., Nel A.E. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxidenanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*. 2008. 2121-2134.

12. Miller R.J., Lenihan H.S., Muller E.B., Tseng N., Hanna S.K., Keller A.A. Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton. *Environmental Science and Technology*. 2010, 44, 7329-7334.
13. Lin D.H., Xing B.S. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*. 2007, 150, 243-250.
14. Jeng H.A., Swanson J. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2006, 41, 2699-2711.

Information about the authors:

Yudnikova Arina Alexandrovna, master student, Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: aay25@tpu.ru

Godymchuk Anna Yurievna, Ph.D., Associate Professor, Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: godymchuk@tpu.ru