

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 538.9

НОВЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ЧАСТИЦ TiO_2
В ПЛАСТИКЕ

Д. Ф. Аминев, Е. Е. Онищенко, С. И. Ченцов

Методами комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции проведены исследования полистирола, содержащего белый краситель TiO_2 . Показано, что спектральные особенности излучения TiO_2 , обусловленные естественно присутствующей в TiO_2 примесью ванадия, могут быть использованы в качестве люминесцентного маркера, который позволяет определять наличие частиц TiO_2 в пластике.

Ключевые слова: диоксид титана, полистирол, фотолюминесценция.

Введение. Полистирол входит в пятерку самых распространенных пластмасс, наряду с полиэтилентерефталатом, поливинилхлоридом, полипропиленом, полиэтиленом. Объемы производства таких материалов – десятки миллионов тонн в год. Из этой группы полистирол выделяется самым низким потенциалом к переработке, что приводит к накоплению огромных объемов пластикового мусора на основе полистирола и, как следствие, к накоплению продуктов его разрушения (микропластика и нанопластика) в окружающей среде и живых организмах [1]. Доступные результаты экспериментов *in vivo* доказывают, что продукты разрушения пластика обладают токсическим действием на живые организмы, в том числе на организм человека [2]. В этой связи особую значимость приобретает развитие методов детектирования микро- и наночастиц пластика. В настоящее время для этого используется достаточно широкий арсенал методов, включая методы оптической спектроскопии, электронной микроскопии, зондовой микроскопии, термогравиметрии и т. д. [3].

TiO_2 являются основным красителем для придания белого цвета различным типам пластика. О влиянии TiO_2 на ускорение разложения органических соединений известно относительно давно [4], тогда как исследования каталитических свойств TiO_2 для

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: amdenis@yandex.ru.

ускорения разложения пластиков начались позже [5] и продолжают по сей день [6, 7]. Отдельно следует отметить, что попадание микро- и наночастиц пластика, содержащего TiO_2 , в организм может представлять опасность для живых организмов: в настоящее время идет дискуссия о токсичности частиц диоксида титана для человека и в ЕС, в частности, использование TiO_2 в качестве пищевой добавки запрещено с 2022 года.

В связи с этим важно развитие методов, позволяющих идентифицировать частицы пластика, содержащие TiO_2 . Известно, что свойства полимерной матрицы слабо влияют на излучение внедренных в них комплексов [8]. В данной работе предложен новый неразрушающий (люминесцентный) метод детектирования наличия частиц TiO_2 в используемом в быту пластике, который дает принципиальную возможность определять, присутствует ли TiO_2 в составе микро- и субмикрочастиц пластика, обнаруженных в окружающей среде или в живых организмах.

Эксперимент и результаты. Методами комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) в широком диапазоне температур исследовался образец используемого в быту белого (содержащего краситель TiO_2) полистирола. Для предварительного исследования методом КРС был использован экспресс анализатор Enspectr R532, в котором для возбуждения используется твердотельный одномодовый лазер с длиной волны 532 нм.

Полученный спектр КРС полистирола приведен на рис. 1. В спектре отчетливо видны характерные для полистирола пики: 620, 793, 1001, 1031 см^{-1} и т. д. [9]. На вставке в увеличенном масштабе приведена область спектра, которая захватывает линии, характерные для рутила: 235, 447 и 612 см^{-1} [10]. Рутил – самая распространенная полиморфная модификация TiO_2 . Как видно по спектру, линии КРС рутила очень хорошо совпадают по положению с достаточно интенсивными линиями КРС полистирола. В частности, линия рутила с максимумом интенсивности 447 см^{-1} близка по положению к линии полистирола с максимумом 439 см^{-1} , а линия рутила с максимумом 612 см^{-1} – к линии полистирола 620 см^{-1} . Таким образом, использовать столь удобный метод как изменение спектров КРС при комнатной температуре для определения наличия рутила в полистироле достаточно затруднительно.

Альтернативой КРС в данном случае является измерение спектров ФЛ, в том числе при низких температурах. Для измерения спектров ФЛ образцы полистирола и TiO_2 (рутил) помещали в проточный гелиевый криостат, работающий в диапазоне температур 5–300 К. Источником возбуждения являлся стационарный одночастотный лазер с длиной волны 472 нм. Для измерений ФЛ в видимом и ближнем ИК диапазоне ис-

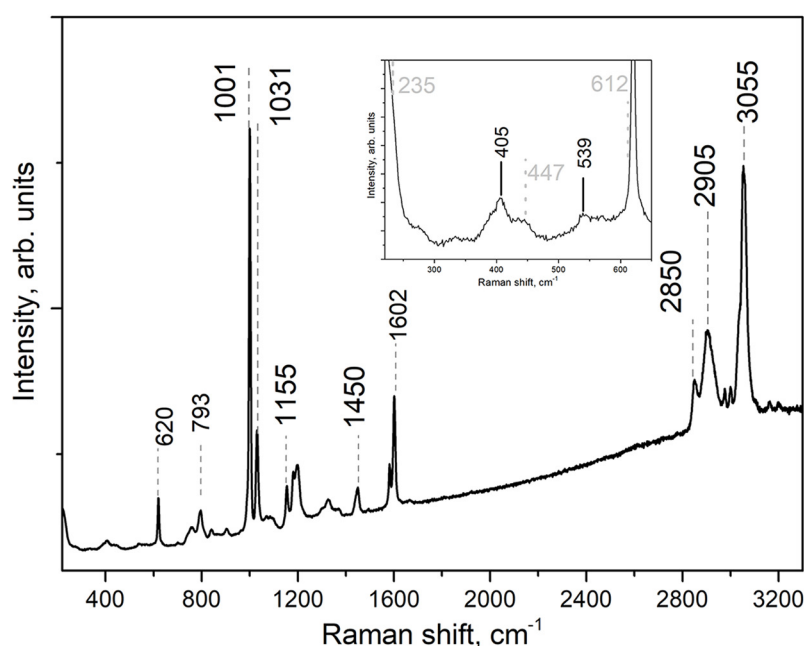


Рис. 1: Спектр КРС образца белого полистирола. На вставке отмечены положения характеристических линий КРС диоксида титана.

пользовалась установка на основе монохроматора Acton с охлаждаемой кремниевой матрицей.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ порошка TiO_2 (рутил) и белого полистирола при температуре 6 К. В спектре ФЛ TiO_2 на рис. 2 в диапазоне 1.3–1.6 эВ наблюдается ряд спектральных особенностей (бесфононная линия ФЛ в районе 1.57 эВ, ее фононные повторения и широкая полоса излучения), обусловленные дефектом, связанным с естественно присутствующей в TiO_2 примесью ванадия [11]. Наличие ряда узких линий позволяет однозначно идентифицировать данный набор спектральных особенностей как характерный для люминесценции TiO_2 , обусловленной примесью V на подрешетке Ti. Видно, что данные спектральные особенности четко проявляются также в спектрах ФЛ полистирола, содержащего TiO_2 .

На рис. 3 показаны спектры ФЛ белого полистирола при гелиевой, азотной и комнатной температурах. Можно видеть, что широкая линия не исчезает вплоть до комнатной температуры. При этом спектральные особенности (1.517 эВ и 1.574 эВ), обусловленные наличием примеси V в TiO_2 , проявляются уже при температуре жидкого азота, что даёт возможность регистрировать наличие TiO_2 без использования дорогостоящего жидкого гелия.

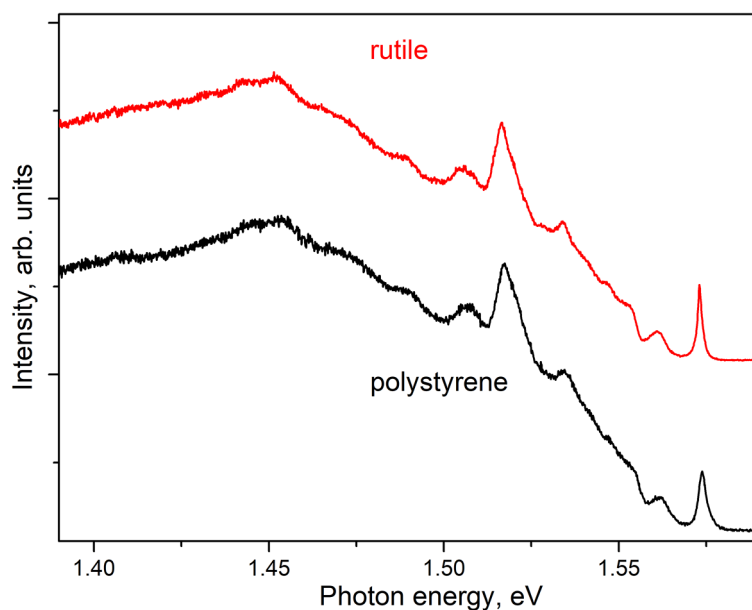


Рис. 2: Спектры ФЛ порошка TiO_2 (рутил) и белого полистирола при температуре 6 K.

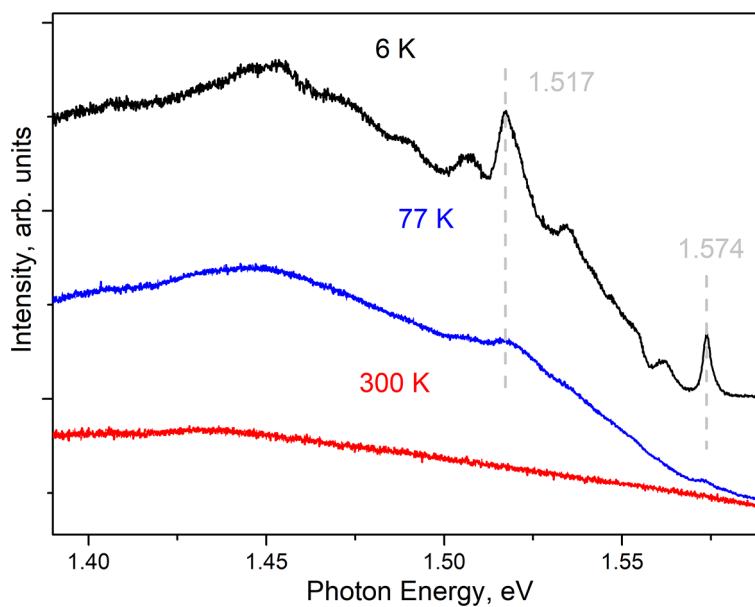


Рис. 3: Спектры ФЛ белого полистирола при 6 K, 77 K и комнатной температуре.

Выводы. В спектрах фотолюминесценции образцов белого полистирола выявлены четко регистрируемые спектральные особенности, обусловленные наличием дефекта V в частицах TiO_2 , при этом в спектрах комбинационного рассеяния света данных образ-

цов не выявлено особенностей, однозначно связанных с TiO_2 . Таким образом, показано, что данный ряд спектральных особенностей даёт принципиальную возможность регистрировать наличие в микрочастицах пластика TiO_2 люминесцентными методами с достаточно высокой чувствительностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell, et al., *Science* **304**(5672), 838 (2004). DOI: 10.1126/science.1094559.
- [2] X. Chang, Y. Xue, J. Li, et al., *Journal of Applied Toxicology* **40**(1), 4 (2020). DOI: 10.1002/jat.3915.
- [3] C. Capolungo, D. Genovese, M. Montalti, et al., *Chemistry-A European Journal* **27**, 17529 (2021). DOI:10.1002/chem.202102692.
- [4] S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Society* **99**(1), 303 (1977). DOI: 10.1021/ja00443a081.
- [5] S. Cho, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A* **143**(2–3), 221 (2001). DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00499-3.
- [6] S. Lal Dinoo, J. T. Sunil, C. Rajesh, *Monitoring & Management* **12**, 100229 (2019). DOI: 10.1016/j.enmm.2019.100229.
- [7] R. Kumar, *Adv. Sustainable Syst.* **7**(6), 2300033 (2023). DOI: 10.1002/adsu.202300033.
- [8] И. В. Тайдаков, А. Н. Лобанов, С. А. Амброзевич, А. Г. Витухновский, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(11), 25 (2012). DOI: 10.3103/S1068335612110036.
- [9] W. M. Sears, J. L. Hunt, J. R. Stevens, *Journal of Chemical Physics* **7**(4), 1639 (1982). DOI: 10.1063/1.444085.
- [10] J. F. Mammone, S. K. Sharma, M. Nicol, *Solid State Communications* **34** (10), 799 (1980). DOI: 10.1016/0038-1098(80)91055-8.
- [11] V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, D. A. Zazymkina, et al., *Journal of Luminescence* **252**, 119352 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119352.

Поступила в редакцию 28 ноября 2024 г.

После доработки 19 декабря 2024 г.

Принята к публикации 20 декабря 2024 г.