

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭКОЛОГИИ

Г.Н.Била¹, В.В.Манк¹, М.В.Булева², С.П.Стоилов², И.Петканчин²
¹ – Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина
² – Институт физической химии БАН, г. София, Болгария
e-mail: Billa2003@mail.ru

Резюме: Исследованы зависимости вязкости водных растворов наночастиц SiO₂ от объемной доли твердой фазы, электрофоретическая подвижность, агрегативная устойчивость композитных частиц SiO₂ + β-FeOOH при разных концентрациях наночастиц SiO₂. Получена линейная зависимость вязкости растворов наночастиц SiO₂ от объемной доли твердой фазы. Теоретически рассчитана и экспериментально подтверждено количество сферических наночастиц SiO₂, необходимых для дестабилизации эллипсоидов β-FeOOH. С помощью ТЭМ определена структура водных растворов наночастиц SiO₂ и композитных частиц SiO₂ + β-FeOOH.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, вязкость, электрооптический эффект, осветление загрязненных вод и пищевых продуктов

PERSPECTIVE USE OF NANOPARTICLES IN FOOD INDUSTRY AND ECOLOGY

G.N.Bila¹, V.V.Mank¹, M.V.Buleva², S.P.Stoilov², I.Petkanchin²
¹ – National University of Food Technology, Kiev, Ukraine
² – Institute of Physical Chemistry BAS, Sofia, Bulgaria

Abstract: Investigated the dependence of the viscosity of aqueous solutions of nanoparticles SiO₂ on the volume fraction of solid phase, electrophoretic mobility, aggregate stability of composite particles SiO₂ + β-FeOOH at different concentrations of nanoparticles SiO₂. To obtain a linear dependences of viscosity solutions SiO₂ nanoparticles on the volume fraction of solid phase. Theoretically calculated and experimentally confirmed by the number of spherical nanoparticles SiO₂, required for the destabilization of the ellipsoids β-FeOOH. With TEM determined the structure of aqueous solutions of nanoparticles SiO₂ and composite particles SiO₂ + β-FeOOH.

Key words: nanoparticles, nanocomposites, viscosity, electrooptical effect, clarification of polluted water and food products

Введение.

Проблема качества и безопасности пищевых продуктов включает разработку новых и усовершенствование известных методик контроля. Это в свою очередь дает возможность использования предложенных методик в вопросах охраны окружающей среды, а именно извлечение и утилизация взвесей в природных системах, а также в жидких пищевых продуктах.

Известно [1-5], что большинство технологических процессов пищевой промышленности связаны с решением проблемы выведения из жидкой среды взвешенных частиц: осветление соков и других

пищевых продуктов, которые, как правило, являются моно- и полидисперсными коллоидными системами. Свойства этих систем являются отличными от других систем, в том числе систем с наночастицами и нанокompозитов. Для их исследования и выделения из смесей необходимо использование новых методов и методик.

Однако, как показывает практика, существующее на сегодняшний день количество методов и технологий не всегда является достаточным для решения таких задач. Большой интерес в этой области представляет перспективы использования наночастиц и



нанотехнологий для решения современных задач в пищевой промышленности и вопросов экологии.

Наиболее важным объектом исследований является вода, используемая во всех сферах жизни и деятельности человека. Поскольку она является основным растворителем большинства веществ в окружающей среде, ее растворы несомненно представляют интерес для многочисленных исследований.

Наличие взвешенных твердых наночастиц в водных системах влияет на их прозрачность, проникновение света в систему, адсорбцию токсических веществ, растворение компонентов поверхностных вод, а также на состав и распределение донных отложений и на скорость образования осадков. Согласно нормативным требованиям к составу и свойствам воды и водных объектов для хозяйственно-питьевого предназначения, содержащих твердые взвешенные частицы, их концентрация не должна превышать $0,25 \text{ мг/дм}^3$ [4, 5].

В оценке состояния природных водоемов, используемых для получения очищенной воды в пищевой промышленности, важным этапом является определение концентрации взвешенных наночастиц при физико-химической и биологической обработке водных растворов. Примером определения грубодисперсных примесей в водных растворах может служить общеизвестный гравиметрический метод. Для тонкодисперсных водных систем, содержащих наночастицы и наноконпозиты, необходимо усовершенствование существующих и использование новых методик их очистки, включающих вопросы, связанные с новыми направлениями в науке нанотехнологий. Современные нанотехнологии также являются неотъемлемой частью пищевых технологий и вопросов экологии. [2 – 5].

Целью настоящей работы является проведение модельных исследований поведения наночастиц SiO_2 , композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ в водных растворах с помощью вязкостного, микроэлектрофоретического метода, трансмиссионного электронного микроскопа, метода измерения мутности растворов. В работе проведены исследования зависимости вязкости наночастиц SiO_2 , композитных частиц от объемной доли твердой фазы; электрофоретической подвижности, вязкости, мутности композитных частиц от количества наночастиц SiO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Поскольку в природных водах в основном присутствуют соединения кремния и железа, в качестве исследуемых систем было предложено использовать растворы модельных наночастиц Ludox-золя SiO_2 , сфероидных частиц $\beta\text{-FeOOH}$, а также наноконпозитов $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$. β -форма гидроксида железа была получена путем гидролиза FeCl_3 в кислой среде [6,7].

Для определения вязкостных свойств растворов исследуемых наночастиц Ludox-золя SiO_2 (НЧ1) и наноконпозитов $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ (НК2) использовали модифицированную методику измерения вязкости с помощью вискозиметра Гепплера [8]. Кроме этого, систему композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ исследовали за известными методиками светорассеивания и микроэлектрофореза. Текстура растворов изучалась с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (София, Болгария).

Результаты и обсуждение.

При анализе вязкостных характеристик водных растворов НЧ1 и НК2 при различных значениях объемной доли твердой фазы, был использован вязкостный закон Эйнштейна для течения ньютоновских жидкостей, содержащих коллоидные частицы [9]:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (1)$$

где η , η_0 – вязкость золя и дисперсионной среды, α – коэффициент формы частиц; φ – объемная доля дисперсной фазы.

Данное уравнение является линейной зависимостью вязкости от объемной доли дисперсной фазы только при выполнении следующих условий:

- 1) частицы дисперсной фазы должны быть твердыми и шарообразными;
- 2) концентрация дисперсной фазы сравнительно невелика ($\varphi \approx 0,3$);
- 3) отсутствие взаимодействия между частицами;
- 4) дисперсия должна быть несжимаемой, а режим течения жидкости ламинарным;
- 5) между частицами и жидкостью не должно быть скольжения;
- 6) частицы должны быть большими в сравнении со свободным пробегом молекул, но малыми в сравнении с пространством, в котором проходит течение.

Дальнейшее развитие теории Эйнштейна преобразовалось в ее обобщение для случаев,

когда хотя бы одно из вышеперечисленных условий не выполняется [10-14].

Исследования вязкостных зависимостей исследуемых образцов различных концентраций проведены в диапазоне температур от 20 до 50° С. Полученные результаты исследований представлены на рис. 1 и 2. Для количественной характеристики качества композитных частиц введена величина R, которая характеризует количественное соотношение наночастиц SiO₂ к частицам β-FeOОН.

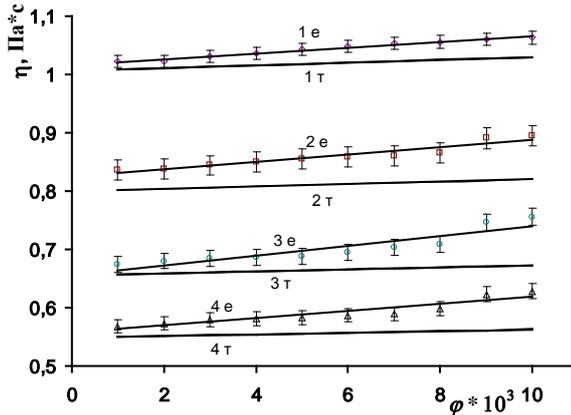


Рис.1. Зависимость вязкости золя SiO₂ от объемной доли твердой фазы: 1 – 20°; 2 – 30°; 3 – 40°; 4 – 50° С.

Из рис.1 видна линейная зависимость вязкости раствора Ludox-золя SiO₂ от объемной доли твердой фазы, предусмотренная вязкостным законом Ейнштейна в диапазоне малых концентраций при $\varphi = 0,001 - 0,01$. Экспериментальные прямые расположены несколько выше теоретических на величину, превышающую границу ошибки измерений вязкости ($\pm 0,2\%$), что может свидетельствовать о наличии граничного слоя на поверхности сферических частиц SiO₂. Толщина этого слоя, рассчитанная из уравнения [6]

$$h = a \left(\sqrt[3]{\frac{\eta_{\text{экспер.}} - \eta_0}{\eta_{\text{теор.}} - \eta_0}} - 1 \right) \quad (2)$$

для концентраций твердой фазы $\varphi = (1,2 \div 8,1) \cdot 10^{-3}$ составляет от 4,90 до 2,10 нм.

Следующим этапом изучения вязкостных зависимостей было проведено исследование поведения водных растворов композитов НК2 в том же температурном интервале. Теоретические вычисления удельной вязкости растворов не сферических композитных частиц проводили по формуле В.Куна, Г.Куна [15]:

$$\eta = (2,5 + 0,4075(p-1)^{1,508}) \varphi \quad (3)$$

при $1 < p < 15$, где $p = a/b$, a и b – длинная и короткая оси эллипсоида.

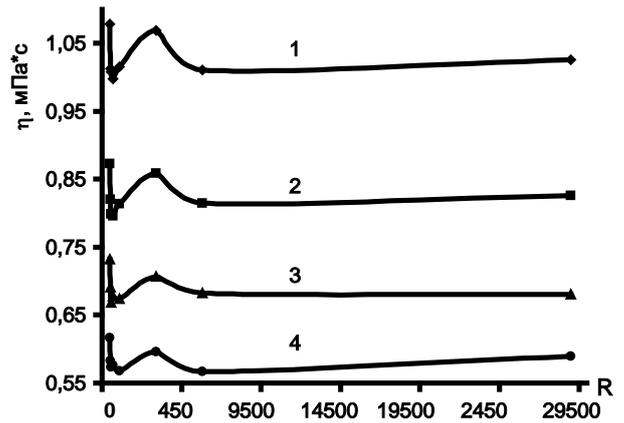


Рис.2. Зависимость вязкости растворов композитных частиц от величины R при температурах: 1 – 20°; 2 – 30°; 3 – 40°; 4 – 50° С.

Из рис.2 видно, что для системы композитных частиц при малых концентрациях SiO₂ наблюдается резкое снижение вязкости дисперсии до значения R=58:1, затем она незначительно растет до максимального значения при R=580:1. Дальнейшее увеличение числа наночастиц SiO₂ незначительно влияет на рост вязкости дисперсии.

Таким образом, можно допустить, что уменьшение вязкости дисперсий композитных частиц в диапазоне R от 1:1 до 580:1 обусловлено изменением агрегативной устойчивости системы, т.е. ее дестабилизацией при небольших значениях R. При увеличении количества наночастиц SiO₂, т.е. величины R, значение вязкости имеет стабильное значение в области больших значений R. Это свидетельствует о стабильности самой системы НК2 в области больших концентраций наночастиц SiO₂. Данные результаты также были подтверждены вычислениями количества наночастиц SiO₂, образующих монослой на одной сферической частице β-FeOОН, необходимых для ее дестабилизации. Оно составляет 580.

Постоянство вязкости в широком диапазоне соотношений R, полученное при исследовании вязкости и теоретическом вычислении количества дестабилизирующих наночастиц, может свидетельствовать об устойчивости коллоидного раствора композитных частиц. Для подтверждения этих результатов было также проведено исследование дисперсий композитных частиц методом микроэлектрофореза на микроэлектрофоретической установке (Rank Brothers – МК II). Данный метод [16] позволяет проводить исследования без необходимого подбора дисперсионной

среды, что является его преимуществом над другими методами. При исследовании использовали ячейку закрытого типа с прямоугольным профилем, где за счет электроосмоса создается перепад давления и возникает встречное течение, характеризующееся пуазейловским распределением скоростей жидкости. Размеры экспериментальной кварцевой ячейки составляли $l/d=10$; $s/d=0,194$, где l , d – длина и ширина ячейки, s – расстояние от стенок ячейки к стационарным уровням. Термостатирование проводили при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью термостата.

Исследуемый раствор композитных частиц вливали в одно из колен ячейки таким образом, чтобы вытеснить случайно образующиеся пузырьки воздуха. В качестве пробок использовали Pt-электроды, которыми закрывали колени ячейки. Напряжение, подаваемое на исследуемую систему составляло 80 В , обеспечивая возможность корректного использования получаемых времен перемещения композитных частиц в электрическом поле в пределах ошибки эксперимента $\sim 1\%$.

Результаты проведенного исследования электрофоретической подвижности композитных частиц представлены на рис. 3.

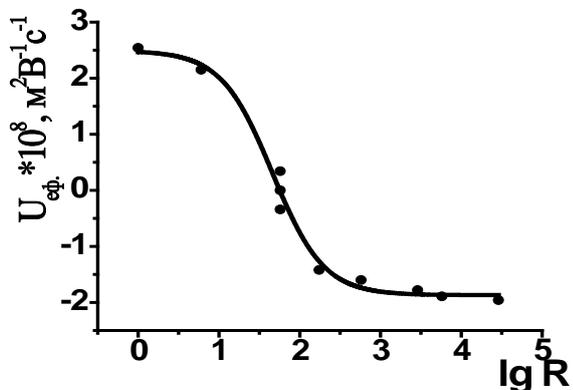


Рис.3. Зависимость электрофоретической подвижности композитных частиц от величины $\lg R$.

Результаты, полученные при измерении вязкости композитных частиц, хорошо коррелируют с результатами исследований зависимостей электрофоретической подвижности НК2 от величины $\lg R$.

Из рис. 3 видно, что кривую зависимости электрофоретической подвижности композитных частиц от величины R условно можно разделить на две области: до и после достижения изоэлектрической точки (ИЕТ). В первой области при значениях R от 0 до 58:1 наблюдается резкое снижение электрофорети-

ческой подвижности композитных частиц, и даже перезарядка поверхности. Во второй области подвижность практически не изменяется. В изоэлектрической точке наблюдается минимальное значение вязкости.

Таким образом, это подтверждает раннее сделанные выводы о начальной дестабилизации композитной системы в пределах малых значений величины R за счет адсорбции наночастиц SiO_2 и дальнейшей ее стабилизации при более высоких значениях R .

Кроме количественной оценки поведения композитной системы частиц проведено ее качественное поведение с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) (София, Болгария).

Следует отметить необходимые условия подготовки исследуемых композитных частиц: $\text{pH } 5,5$; ионная сила раствора $I=1 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, постоянная концентрация частиц $\beta\text{-FeOOH}$.

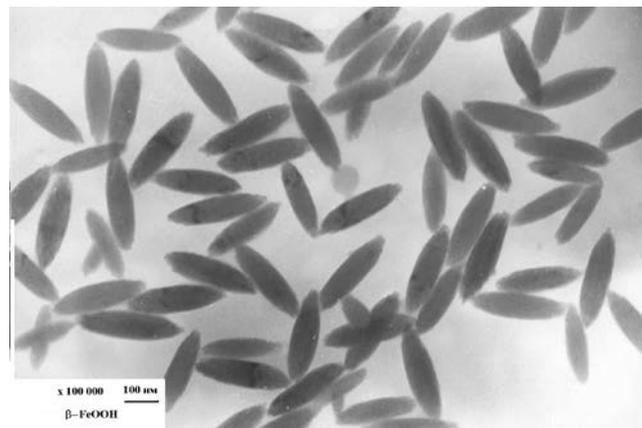


Рис. 4. Внешний вид частиц $\beta\text{-FeOOH}$ в водном растворе ($\times 100000$).

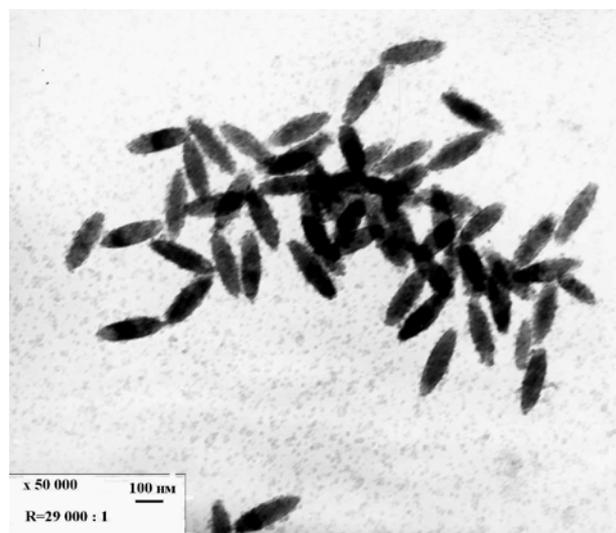


Рис. 5. Внешний вид композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ в водном растворе ($\times 50000$).

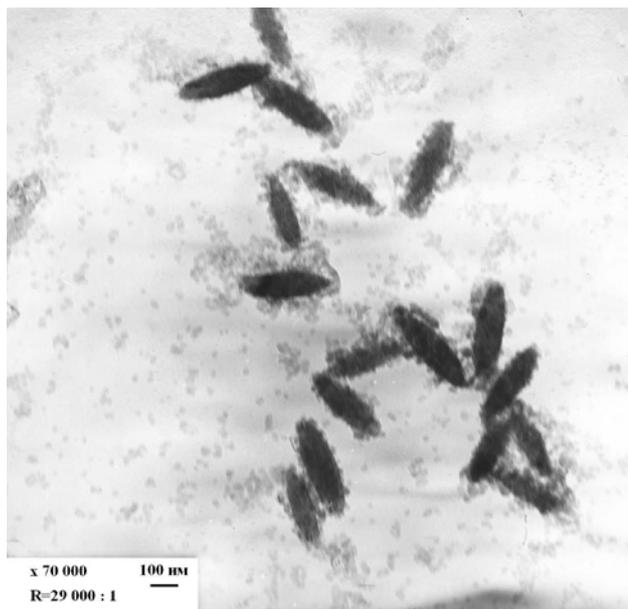


Рис. 6. Внешний вид композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ в водном растворе (x 70000).

Как известно из литературы [17–21], в зависимости от условий проведения гидролиза хлорида железа можно получить α - или β -формы оксигидроксида железа (FeOOH). На рис. 4 показан внешний вид частиц β - формы гидроксида железа, которые имеют правильную сфероидальную форму, что также коррелирует с исследованиями авторов [22–24]. Размеры частиц получены путем вычисления и статистической обработки большого числа фотографий. Они составили $262 \pm 2,43$ нм по длинной оси и $68,9 \pm 0,96$ нм по короткой оси, соответственно.

На рис. 5 и 6 представлены отдельные образцы внешнего вида композитных частиц, полученных при различном их увеличении и постоянной величине $R=29000:1$. Во всех случаях наблюдается эллипсоидная форма частиц $\beta\text{-FeOOH}$ и адсорбированных на их поверхности сферических наночастиц SiO_2 . На микрофотографиях видно, как отдельные наночастицы SiO_2 , так и их агрегаты, что, возможно, является результатом не самой агрегации между частицами SiO_2 , а условиями приготовления растворов для фотосъемок. Подготовка включала в себя процесс высушивания исследуемых растворов перед проведением электронномикроскопических исследований. Следует отметить интересную особенность композитных частиц под электронным микроскопом, которая состоит в том, что при длительном наблюдении электронным облучением на частицах $\beta\text{-FeOOH}$ сначала наблюдали образование прозрачного слоя определенной толщины, который за

несколько секунд исчезал, а сама частица становилась похожей на структуру продольных каналов. Это может свидетельствовать о том, что под действием облучения, менее устойчивые наночастицы SiO_2 быстро сгорали, не оставляя при этом никаких заметных следов, в отличие от сфероидных частиц $\beta\text{-FeOOH}$.

Таким образом, учитывая все необходимые условия проведения электронномикроскопических исследований (рис.5,6) проведена качественная оценка структуры растворов НЧ1 и НЧ2: 1) частицы $\beta\text{-FeOOH}$ имеют эллипсоидную форму, а наночастицы SiO_2 – сферическую; 2) при увеличении численной концентрации наночастиц SiO_2 , наблюдается образование монослоя частицами SiO_2 на сфероидах $\beta\text{-FeOOH}$. Максимальное количество наночастиц SiO_2 , образующих монослой на одной частице $\beta\text{-FeOOH}$, составляет около 580.

Поскольку реальные объекты пищевой промышленности относятся к слабо прозрачным коллоидным растворам, то большой интерес вызывает изучение поведения мутности исследуемых модельных растворов.

В отличие от молекулярных растворов за счет существования поверхности раздела частиц с дисперсионной средой коллоидные системы являются гетерогенными. В большинстве случаев они термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Именно поэтому проблема устойчивости дисперсных систем является главной в решении вопросов стабилизации, а коагуляция отвечает важному механизму перехода к более стабильному состоянию для типичных коллоидных систем.

Изучение устойчивости и коагуляции дисперсных систем имеет практическое значение как в геологии, земледелии, так и в пищевой промышленности, биологии, медицине и др.

Кроме коагуляции, которая образуется вследствие слипания коллоидных частиц что ведет к появлению крупных агрегатов, на практике часто наблюдают процессы, связанные с слипанием разнородных частиц (гетерокоагуляция) или прилипанием частиц дисперсной системы к одноименной поверхности, введенной в систему (гетероадагуляция).

Процессы гетерокоагуляции достаточно широко используются во многих технологических процессах пищевой промышленности, для дубления, окрашивания, проклеивания бумажной массы при

производстве бумаги, в процессе получения водоотталкивающих тканей, и др.

Полученные модельные коллоидные системы, приведенные выше, являются примерами процесса гетерокоагуляции. Поведение их мутности было исследовано в течении времени хранения от 0 до 1000 год.

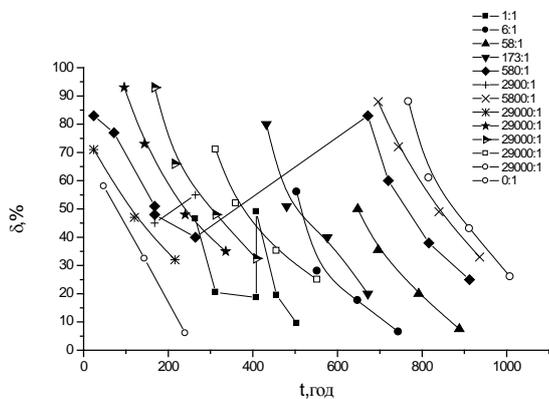


Рис. 7. Изменение мутности во времени водных растворов композитных частиц при разных значениях величины R

Из рис. 7, 8 видно, что мутность композитных частиц во всем диапазоне значений величины R снижается со временем. Это снижение указывает на изменение агрегативной устойчивости системы во времени. При значениях величины R больших от 580:1 наблюдается некоторая стабилизация системы, что также совпадает с результатами вязкостных и микрорентгенофотометрических измерений.

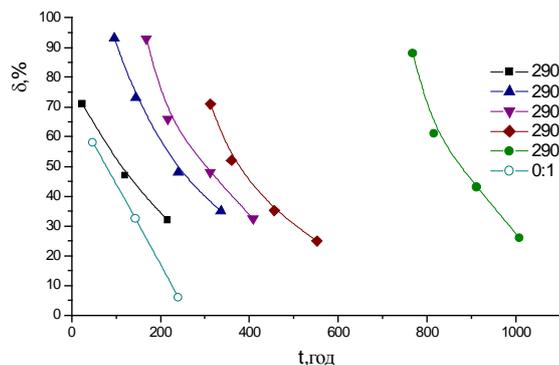


Рис. 8. Изменение мутности водных растворов композитных частиц во времени при максимальном значении величины R.

Таким образом, как показали экспериментальные исследования, при введении сферических наночастиц SiO_2 , в систему сферических частиц $\beta\text{-FeOOH}$, сначала происходит дестабилизация системы при малых значениях R, а при увеличении значений величины до $R=580:1$ наблюдается уменьшение мутности системы, что отвечает увеличению ее агрегативной устойчивости. Это позволит

использовать модельные системы для изучения свойств реальных объектов пищевой промышленности, а именно, их агрегативной устойчивости в реальных условиях технологического процесса. Например, для изучения процессов агрегации при производстве соков, очистке их от мякоти и др.

Выводы

1. С помощью проведенных вязкостных, микрорентгенофотометрических исследований модельных систем наночастиц SiO_2 , сферических частиц $\beta\text{-FeOOH}$, композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ установлены качественные и количественные характеристики этих систем.
2. Доведено, что в диапазоне малых значений величины R до 580:1 наблюдается дестабилизация системы композитных частиц $\text{SiO}_2 + \beta\text{-FeOOH}$ за счет введения в систему наночастиц SiO_2 .
3. Показана качественная характеристика исследуемых систем с помощью ТЭМ: наночастицы SiO_2 имеют сферическую форму, частицы $\beta\text{-FeOOH}$ – сфероидальную форму; а также наночастицы SiO_2 образуют монослой на поверхности сфероидальной частицы $\beta\text{-FeOOH}$.
4. Теоретически вычислено и экспериментально подтверждено количество наночастиц SiO_2 необходимое для образования монослоя и дестабилизации сфероидальной частицы $\beta\text{-FeOOH}$, которое составляет 580:1.
5. Результаты данных исследований можно рекомендовать для применения при изучении аналогичных вопросов в технологических процессах пищевой промышленности, а также агрегативных процессов при изучении вопросов экологии.

Литература

- [1] Домарецький В.А., Остапчук М.В., Українець А.І. Технологія харчових продуктів: Підручник/ За ред. д-ра техн. наук, проф. А.І.Українця. – К.: НУХТ, 2003. – 572с.
- [2] Запольський А.К., Салюк А.І. Основи екології: Підручник/ За ред. К.М. Ситника. – К.: Вища шк., 2001. – 358 с.: іл.
- [3] Вронский В.А. Прикладная экология: Учеб. пособие. – Ростов н/Д: Феникс; М.: Зева, 1997. – 576 с.
- [4] Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов // Под. ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. – М.: Брандес, Медицина, 1998. – 342 с.
- [5] А.К.Запольський, Н.А.Мішкова-Клименко, І.М.Астрелін, М.Т.Брик, П.І.Гвоздяк, Т.В.Князькова Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
- [6] Клебанов А.В., Богданова Н.Ф., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Осмоловский М.Г. Электроповерхностные характеристики (гидро)оксидов и оксидных наноструктур в растворах 1:1-зарядных электролитов. 1. Адсорбционные характеристики бемита, гетита и оксида кремния // Коллоид. журн. – 2001. – Т. 63, № 5. – С. 617–623.



- [7] Клебанов А.В., Богданова Н.Ф., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П. Электроповерхностные характеристики (гидр)оксидов и оксидных наноструктур в растворах 1:1-зарядных электролитов. 2. Электрокинетические характеристики бемита, гетита и оксида кремния // Коллоид. журн. – 2001. – Т. 63, № 5. – С. 624–628.
- [8] Алексеев О.Л., Біла Г.М. Залежність в'язкості Ludox-золю SiO_2 від об'ємної частки твердої фази // Доповіді НАН України. – 2001. – № 5. – С.124 – 128.
- [9] Einstein A. // Ann. Phys. – 1906. – V. 19. – P. 289
- [10] Хаппель Дж., Бренер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – Москва: Мир. – 1976. – 630 с.
- [11] Фриш Г.Л., Симха Р. Реология. Теория и приложение / Под ред. Ф.Эйриха. – Москва: Изд-во иностр. лит. – 1962. – 612 с.
- [12] Chong J.S., Christiansen E.B., and Baer A.D. Rheology of Concentrated Suspensions // Journal of Applied Polymer Science. – 1971. – V. 15. – P. 2007–2021.
- [13] Сырников Ю.П. Вязкость воды и понятие энергии активации // Химия и технология воды. – 1980. – Т. 2, № 6. – С. 491–494.
- [14] Гатчек Э. Вязкость жидкостей. – Москва; Ленинград: Гостехиздат. – 1932. – 214 с.
- [15] Kuhn W., Kuhn H., Helv. Chim. Acta, 28, 97. – 1945.
- [16] G.Bila, M.Buleva, I.Petkanchin, S.Stoylov Surface Electric properties of nanosized SiO_2 spherical particles adsorbed on $\beta\text{-FeOOH}$ ellipsoids //Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences.-2001, vol.54, № 11.-P.65-70.
- [17] Zocher H., Heller W. Schillerschichten als Reaktionsprodukte der langsamen Eisenchlorid – Hydrolyse. – Z. anorgan. und allgem. Chem., 1930.– Bd. 186, № 1/2. – S. 75–96.
- [18] Ellis J., Giovanoli R., Stumm W. Anion Exchange Properties of $\beta\text{-FeOOH}$ // Chimia. – 1976. – Vol. 30, № 3.– S. 194–197.
- [19] Paterson R., Rahman H. The Ion Exchange Properties of Crystalline Inorganic Oxide-Hydroxides. Part I. $\beta\text{-FeOOH}$: A Variable Capacity Anion Exchanger // Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – Vol. 94, № 1.– P. 60–69.
- [20] Paterson R., Rahman H. The Ion Exchange Properties of Crystalline Inorganic Oxide-Hydroxides. Part II. Exclusion of Perchlorate from $\beta\text{-FeOOH}$ by an Ion Sieve Mechanism // Journal of Colloid and Interface Science. – 1984.– Vol. 97, № 2.– P. 423–427.
- [21] Paterson R., Smith Ann M. The Ion Exchange Properties of Crystalline Inorganic Oxide Hydroxides. Part V. Exclusion of Iodide and Bromide from $\beta\text{-FeOOH}$ by an Ion Sieve Mechanism // Journal of Colloid and Interface Science. – 1988.– Vol. 124, № 2.– P. 581–584.
- [22] Peikov V., Petkanchin I.B., Stoylov S.P. Electro-Optical Investigation of FeOOH Suspensions // Communications of the Department of Chemistry. – 1991.– Vol. 24, № 4.– P. 536–546.
- [23] Peikov V., Petkanchin I.B. Polarized electric light scattering study of interactions in $\alpha\text{-FeOOH}$ suspensions //Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1993.– Vol. 74.– P. 223–231.
- [24] Varoqui R., Radeva Ts., Petkanchin I., Widmaier J. Application of Electro-optics to Investigate the Electrical and Hydrodynamic Properties of Colloid – Polymer Surface Layers // Colloid – Polymer Interactions, ACS Symposium. – 1993.– Vol. 121.– P. 121–136.