

Ж. Болатова, студент
(ТПУ, Томск, Россия)

А.Ю. Годымчук, доцент, к.т.н.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ю.В. Папина, студент
(НЦУ, Таюань, Тайвань)

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ

Введение

Благодаря высокой токсичности наночастиц ZnO по отношению к *Escherichia coli* [1] и *S. aureus* [2] их можно использовать для удобрения почв и контроля пестицидов в сельском хозяйстве [3]. При этом в ряде применений наночастицы удобно использовать в виде водных суспензий с контролируруемыми свойствами.

В водной среде благодаря высокой поверхностной энергии наночастицы, склонны к интенсивной агрегации, для предотвращения которой можно добавлять в систему поверхностно-активные вещества и получать устойчивые коллоиды наночастиц [4]. Литературный обзор показал, что аминокислоты могут адсорбироваться на поверхности наночастиц ZnO [5], однако, данных о совместном влиянии аминокислот на агрегативные свойства наночастиц отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы являлось определение влияния состава среды на агрегативную устойчивость суспензий в растворах низкомолекулярных аминокислот.

Экспериментальная часть

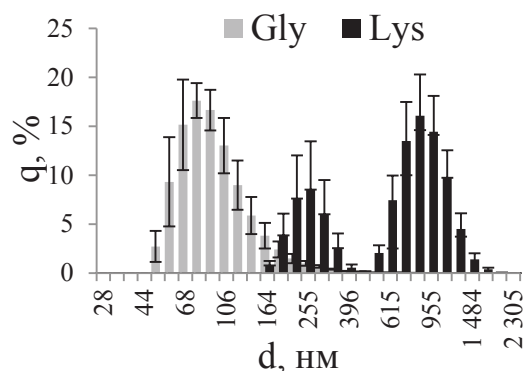
В работе исследовали наночастицы ZnO со средним размером 23 нм (данные просвечивающей электронной микроскопии, JEM-1400, Jeol, Япония), полученные плазмохимическим методом в Plasmachem Ltd. (Германия). Наночастицы выдерживали в 0,1 М растворах низкомолекулярных аминокислот (глутаминовая кислота – Glu, глицин – Gly, цистеин – Cys и лизин – Lys) и их смесей, приготовленных на основе водного 0,14 М раствора NaCl (pH = 6,5). Растворы готовили на основе дистиллированной воды (pH = 6,11±0,2, проводимость 0,2 мкС/см, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik mbH, Германия) при 22±2°C. Навеску веществ брали с помощью аналитических весов AND GR-202 (A&D CoLtd., Япония, точность ± 0,0001 г). pH растворов и суспензий доводили с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH и HNO₃. Значение pH определяли с помощью pH метра 150-МИ

(Измерительная техника, РФ). Концентрация порошка в суспензии составила 50 мг/л и была подобрана экспериментально для получения воспроизводимых данных при проведении дисперсионного анализа. После добавления частиц суспензию в течение 10 минут обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт).

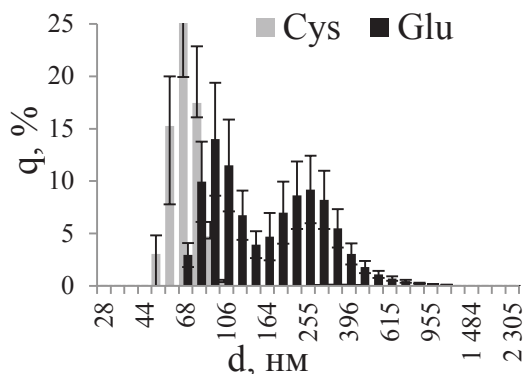
Агрегативную устойчивость суспензий оценивали через изменение ζ -потенциала, распределения частиц по размерам и среднего размера наночастиц в суспензиях с помощью метода динамического рассеяния света. В основе этого метода лежит расчет распределения по размерам ансамбля совокупности хаотично движущихся частиц (Броуновская диффузия) в растворе, облучаемых монохромным источником света (лазером), на основе измерения интенсивности рассеяния, измеряемой детектором, размещенным в некоторой точке пространства, зависящей от относительной позиции частиц в рассеивающем объеме. Измерения проводили с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США) при 25°C. Прибор оснащен He-Ne-лазером мощностью 4 мВт с длиной волны 633 нм. Измерения проводили в углу обнаружения 173°, позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную капиллярную кювету (определение ζ -потенциала) или многоразовую кювету (определение размеров). Измерения проводили не менее трех раз. Эксперимент повторяли два раза в разные дни.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным дисперсионного анализа в растворах аминокислот наночастицы образуют агрегаты с достаточно широким распределением (рис. 1 и 2). Так, для суспензий характерны следующие распределения: в Gly – 68...141 нм, в Cys – 59...91 нм, в Lys – 190...955 нм, и в Glu – 91...220 нм. При этом в глицине (рис.1а) и цистеине суспензии характеризуются мономодальным распределением (рис.1б), а в лизине (рис.1а) и глутамине – бимодальным (рис.1б). В бинарных смесях распределение частиц составляет 122...1281 нм для смеси Lys:Cys, 342...955 нм – в Lys:Glu, 458...1106 нм – в Lys:Gly и 91 ...295 нм – в Lys:Gly:Glu:Cys. Частицы образуют две фракции (Lys:Cys, рис.2б). В суспензиях с содержанием всех аминокислот на кривой распределения наблюдается один широкий пик (рис.2а), а распределение составляет 91...295 нм.

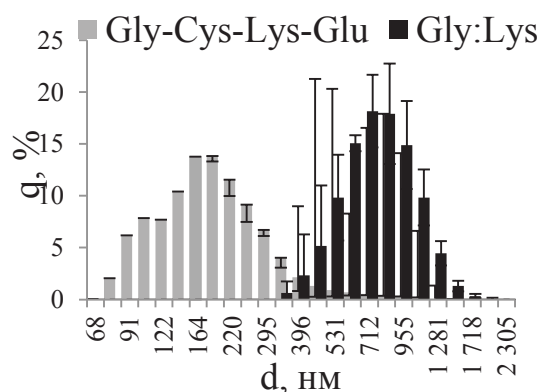


(a)

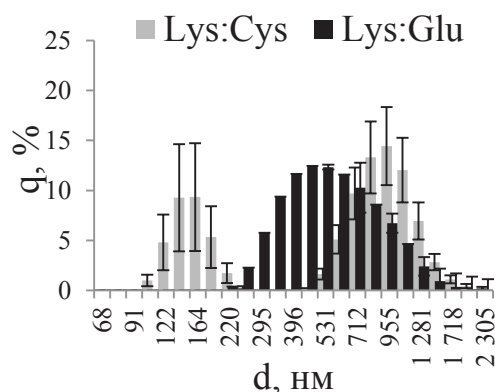


(б)

Рис.1. Распределение наночастиц ZnO по размерам в растворе аминокислот: Gly и Lys (а), Cys и Glu (б).



(a)



(б)

Рис. 2. Распределение наночастиц ZnO по размерам в растворах смеси аминокислот: Gly-Lys и Gly-Cys-Lys-Glu (а), Lys:Cys и Lys:Glu (б).

Обобщить данные дисперсионного анализа можно сравнением рассчитанного среднего значения. Установлено, что при переходе от неионогенных к ионогенным аминокислотам степень дисперсности образующихся суспензий наночастиц ZnO уменьшается: так, в ряду аминокислот Cys...Gly...Glu...Lys средний размер агрегатов составляет $48 \pm 40 \dots 103 \pm 27 \dots 193 \pm 125 \dots 697 \pm 325$ нм, соответственно. При этом коагулирующее действие лизина превалирует в бинарных смесях аминокислот. Показано, что при добавлении Lys в любой раствор в качестве второго ПАВ степень дисперсности резко падает: так, средний размер агрегатов увеличивается в Lys:Cys и Lys:Gly – в 14 раз, а в Lys:Glu – в 7 раз. Однако, при приготовлении смеси из всех аминокислот, действие нейтральных и кислотных аминокислот превалирует и размер частиц не превышает 208 ± 53 нм.

Сравнение электрокинетических свойств показало, что при заданных условиях для всех частиц характерно образование неустойчивых суспензий с отрицательным зарядом: в Cys и Gly –

-13,3 ± 1,2 ... -11,33 ± 0,55 мВ, в Glu и Lys – -10,73 ± 1,09 ... -8,74 ± 0,23. Очевидно, что кислотность аминокислоты в данном случае слабо влияет на величину заряда. В силу получения наименее устойчивых суспензий в Lys, мы добавили другие аминокислоты и получили, что в смесях Lys:Glu...Lys:Gly...Lys:Cys заряд частиц увеличивается и составляет -5,58 ± 0,2...-7,7 ± 0,7... -15,8 ± 1,1 мВ.

Таким образом, в работе показано образование неустойчивых коллоидов наночастиц ZnO со средним размером 23 нм с зарядом -6...-10 мВ, размер которых увеличивается в ряду аминокислот Cys...Gly...Glu...Lys. Максимальная степень дисперсности достигнута в растворе цистеина: размер 48 ± 41 нм, -13,3 ± 1,2 мВ. В бинарных смесях аминокислот размеры агрегатов увеличиваются в 7...14 раз, но при смешивании всех аминокислот образуются дисперсии с размером не более 250 нм и с -11 мВ.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.

ЛИТЕРАТУРА

1 Josea, A., Devia, S., Pinheiroa, D., Narayana, L. Electrochemical synthesis, photodegradation and antibacterial properties of PEG capped zinc oxide nanoparticles // Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. – 2018. – Vol.187.

2 Navale¹, G.R., Thripuranthaka, M., Late, D.J. and Shinde, S.S. Antimicrobial Activity of ZnO Nanoparticles against Pathogenic Bacteria and Fungi // Nanotechnology & Nanomedicine. – 2015. – Vol. 3.

3 Sabir, S., Arshad, M., and Chaudhari, S.K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol.2014. – P.1 – 8.

4 Zhong, Q.P., Matijević, E. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation // Journal of Materials Chemistry. – 1996. – Vol.6.

5 Irrera, S., Costa, D., Marcus, P. DFT periodic study of adsorption of glycine on the (0001) surface of zinc terminated ZnO // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2009. – Vol.903.