

АДСОРБЦИЯ ГЛИЦИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 И ZrO_2

А.А. Ракина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aar37@tpu.ru

GLYCINE ADSORPTION ON TiO_2 AND ZrO_2 NANOPARTICLES SURFACE

A.A. Rakina

Scientific adviser: PhD, A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aar37@tpu.ru

Relevance of the work is connected to the need to create aggregation-stable aqueous suspensions of nanoparticles stabilized by surfactants for various applications. In experiment we attempted to use glycine as a stabilizer for plasmachemical ZrO_2 ($22.4 \text{ m}^2/\text{g}$) and TiO_2 ($8.1 \text{ m}^2/\text{g}$) nanopowders in aqueous suspensions. Adsorption efficiency was measured by the transmittance change on the IR-spectrum of glycine dispersion medium in range 1330.64 cm^{-1} (NH_2 -group). It has been shown that the surface of TiO_2 and ZrO_2 nanopowder particles adsorb 6.29% and 5.87% of surfactant substance respectively from the 2M glycine solution for an hour at room temperature.

Развитие порошковых нанотехнологий позволит расширить поле применений неорганических наночастиц при их введении in vivo [1]. При этом принципиально важным является создание условий для контролирования поверхности и размера частиц в сложных биологических средах. В силу своей термодинамической неустойчивости, дисперсные системы на основе наночастиц склонны к коагуляции, для предотвращения которой используют адсорбцию поверхностно-активных веществ на поверхности частиц.

Целью настоящей работы было разработать методику изучения процессов адсорбции низкомолекулярного ПАВа на поверхности неорганических наночастиц. Объектами исследования были выбраны плазмохимические нанопорошки оксидов титана (TiO_2 , $22,4 \text{ м}^2/\text{г}$), и циркония (ZrO_2 , $8,1 \text{ м}^2/\text{г}$). В качестве ПАВ использовали глицин (аминоуксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, ГОСТ 5860-75, Производитель ВОО «Химпром», Волгоград), являющийся эффективным стабилизатором частиц Fe_3O_4 [2]. Суть методики заключалась в выдерживании частиц в растворе ПАВ и отделении жидкой фазы с последующим анализом с помощью ИК-спектроскопии для количественной и качественной оценки степени адсорбции глицина на поверхности нанопорошка. Для построения калибровочной кривой готовили 6 водных растворов глицина с концентрацией 0,33 ... 2 М. Растворы исследовали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 с целью получения спектров пропускания молекул в инфракрасной области спектра ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$). Полученные данные обрабатывались в программе Microsoft Excel. Построение спектров позволило установить наличие у растворов глицина интенсивных полос поглощения в областях $1411,638 \text{ см}^{-1}$ и $1330,64 \text{ см}^{-1}$ (рис.1), которые, согласно [3] можно отнести к

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

соответственно $\rho(\text{NH}_3)$ (маятниковое), $\tau(\text{NH}_2)$ (крутильное) и $\rho(\text{NH}_3)$, $\delta(\text{NH}_2)$ (ножничное) колебаниям функциональных групп.

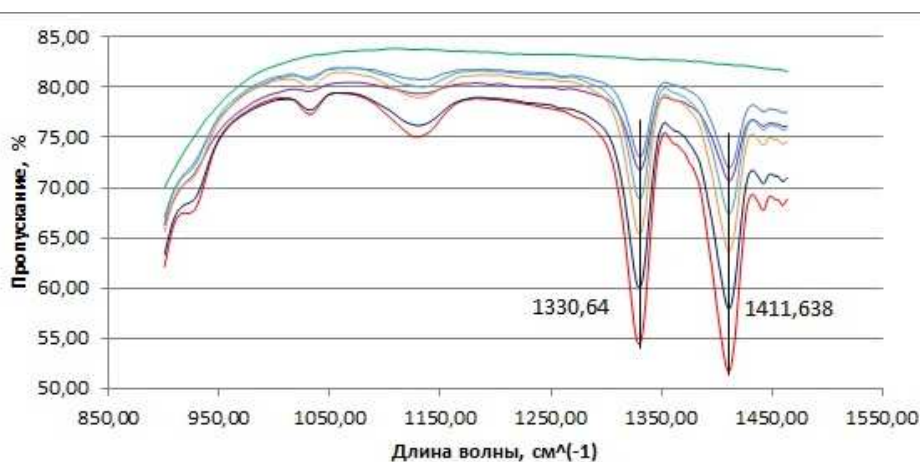


Рис. 1. Участок ИК-спектра водных растворов глицина:

уменьшение коэффициента пропускания соответствует увеличению концентрации кислоты от 0 (зеленая линия – чистая вода) до 2М (красная линия)

Суспензии нанопорошков подготавливались следующим образом: в 20 мл свежеприготовленного раствора 2 М глицина добавляли 0,5 г нанопорошка. Полученную смесь в течение часа перемешивали на магнитной мешалке (Biosan MS 3000, скорость 1200 об/мин) в открытом стакане. Далее суспензии разделили центрифугированием (настольная центрифуга ELMi CM-50 M, скорость 15 000 об/мин) в течение часа. Отобранные 3 мл супернатанта исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии вместе с чистым раствором 2М глицина. Построение спектров показало уменьшение пиков в областях 1411,638, см^{-1} и 1330,64, см^{-1} (рис.3).

По значениям коэффициента пропускания для выбранных пиков, можно выявить изменение концентрации аминокислоты в водном растворе, отделенном от нанопорошка (рис. 4). Изменение концентрации для TiO_2 составило 0,126 моль/л, а для ZrO_2 – 0,116 моль/л для пика соответствующего длине волны 1330,64 см^{-1} , что составляет 6,29% и 5,87%.

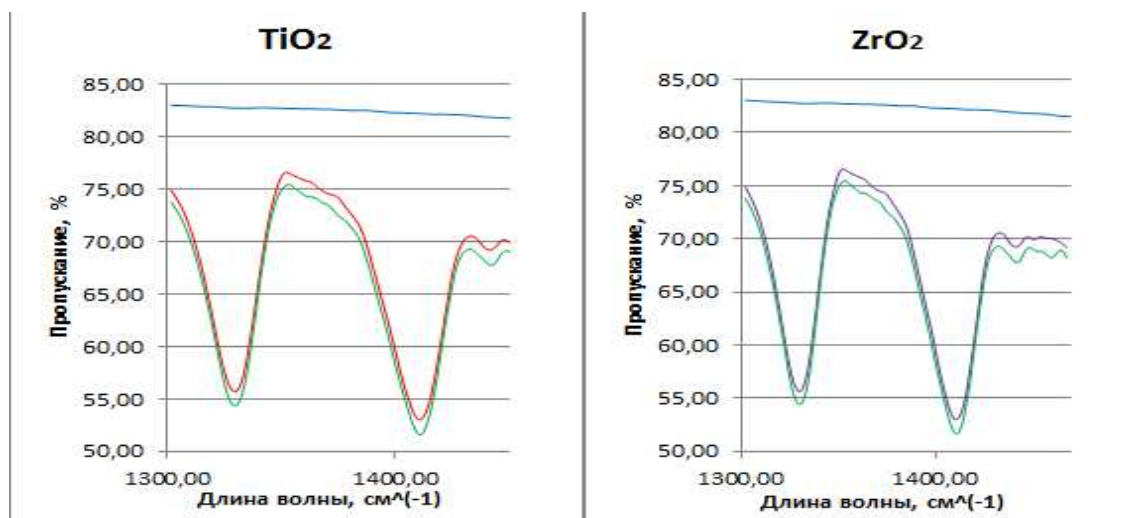


Рис.3. Участки ИК-спектров жидкой фазы суспензий нанопорошков TiO_2 (красная линия)

и ZrO_2 (лиловая линия) в сравнении со спектрами чистого 2 М (зеленая линия) и воды (синяя линия)

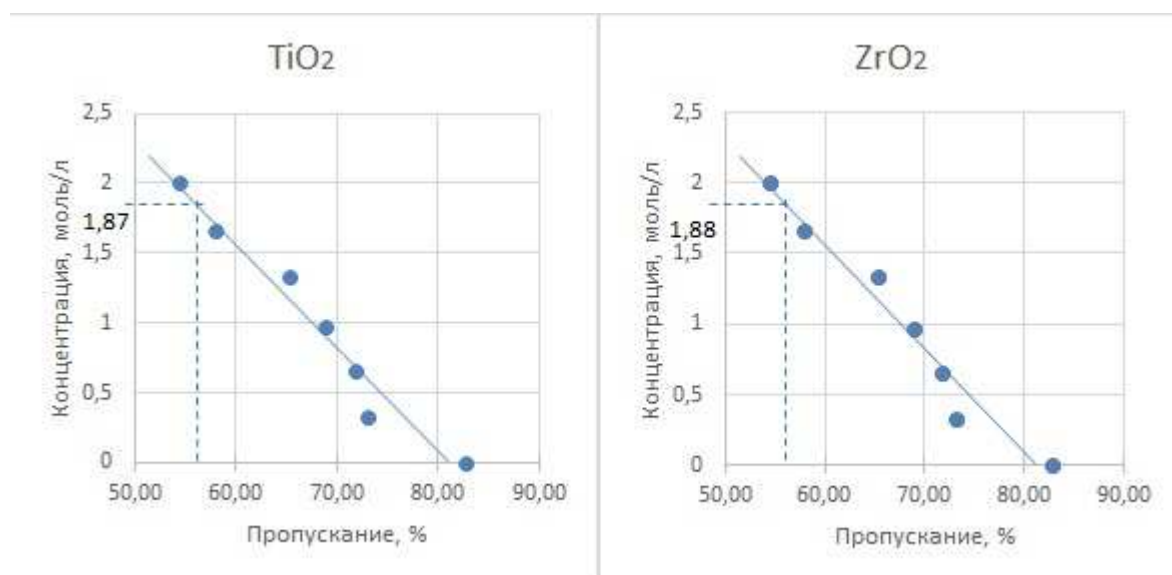


Рис.4. Калибровочные графики для определения концентрации глицина в жидкой фазе суспензий TiO_2 и ZrO_2 по пику $1330,64, \text{см}^{-1}$

Экспериментально показано, что по наличию и виду спектрального пика поглощения в области $1330,64, \text{см}^{-1}$ можно судить о наличии в водном растворе аминогрупп. Была определена зависимость высоты этого пика от концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, построен ее вид. Пусть для приготовления суспензии нанопорошка взят раствор глицина известной концентрации, тогда высоте пика соответствующего $1330,64, \text{см}^{-1}$ при соотнесении с калибровочным графиком можно судить об изменении концентрации кислоты и, следовательно, о ее адсорбции на поверхности наночастиц.

Таким образом, на примере суспензий нанопорошков TiO_2 и ZrO_2 продемонстрирован механизм разработанной в ходе эксперимента методики количественной и качественной оценки степени адсорбции глицина на поверхности нанопорошка. Показано, что аминокислотная кислота незначительно адсорбируется на поверхности выбранных нанопорошков, причем в большей степени это явление проявляется на поверхности TiO_2 .

Работы выполнены при поддержке гранта № 15-03-06528 Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jutack N., Nayoun W. Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – № 65. – P.622-648.
2. K.C. Barick, P.A. Hassan. Glycine passivated Fe_3O_4 nanoparticles for thermal therapy // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – № 369. – P. 96-102.
3. Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып.4. – С.501-512.