

Юй Шэн (Китай)

Томский политехнический университет, Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна
канд. техн. наук, доцент ТПУ

ОСАЖЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ГЛИЦИНА

Введение

Растущий интерес к поведению наночастиц в окружающей среде требует более глубокого понимания взаимодействий между наночастицами и аминокислотами [1]. Несмотря на интерес к взаимодействию НЧ с аминокислотами [2], лишь несколько работ описывают влияние аминокислот на наночастицы ZnO [3]. Наночастицы оксида цинка (ZnO) пользуются большим спросом, поскольку они широко используются в производстве резины, керамики, пластмасс и косметики [4]. И по мере того, как массовое производство производит больше наночастиц, увеличивается и количество наночастиц в окружающей среде. Когда наночастицы попадают в окружающую среду, их размер, заряд и pH могут воздействовать на клетки, ткани, водные организмы, растения и млекопитающих. Поэтому важно понимать потенциальное воздействие наночастиц на экосистемы [5].

Например, показано, что при увеличении размера частиц ZnO от 30 до 100 нм агрегация усиливается, а скорость осаждения увеличивается [6]. В другой работе показано, что при изменении pH связана с скоростью седиментации [7]. Но не смотря на важность изучения вопроса, до сих пор данных о поведении наночастиц ZnO недостаточно.

Цель данной работы – продемонстрировать влияние pH водной среды на оседающие свойства промышленных наночастиц ZnO в раствор глицина.

Экспериментальная часть

В работе исследовали плазмохимические наночастицы ZnO (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., США), имеющие средний размер частиц ~30 нм [8].

В работе использовали глицин (Gly, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, CAS 56-40-6, Sigma Aldrich). Это алифатическая и нейтральная α -аминокислота с неполярной боковой цепью, имеющая молекулярную массу 75 г/моль и растворимость ~25 г/100 г. Как и другие аминокислоты, глицин обладает уникальной цвиттер-ионной природой. В воде при $\text{pH} = 4 \dots 9$ глицин проявляет три формы: цвиттер-ион ($\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$), монокатион при $\text{pH} < \text{pH}_i$ ($\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COOH}$) и моноанион при $\text{pH} > \text{pH}_i$ ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$). Константы диссоциации составляют 2,34 (pK_1) и 9,6 (pK_2) соответственно

для диссоциации групп COO^- и NH_3^+ . рН самой низкой растворимости или изоэлектрической точки (pH_i) составляет 5,97 [9].

В наших экспериментах мы использовали дистиллированную воду с $\text{pH}=6,5\pm 0,4$.

В работе приготовили 400 мл 1 М раствора глицина. Взвешивание проводили на весах ALC-110.4 (Acculab, Германия, $\pm 0,0001$ г). Затем разделили раствор на три части и в каждой доводили рН до 3, 7 и 11 титрованием 0,1 М HNO_3 и 1 М NaOH с применением рН-метра ST3100-F (OHAUS, Америка).

В 50 мл раствора глицина с заданной рН добавляли 0,1 г ZnO с последующей обработкой суспензии ультразвуком в ультразвуковой ванне (ODA-LQ40, Россия) в течение 10 мин. Далее суспензию вручную встряхнули, и 2,5 мл суспензии из верхнего объема суспензии поместили в стеклянную пробирку спектрофотометра PD-303 (Апель, Япония) (диаметр 12 мм). После установления пробирки измеряли коэффициент светопропускания ($T, \%$) при $\lambda = 400$ нм в течение 60 мин. Скорость осаждения оценивали как изменение коэффициента светопропускания в течение часа ($\Delta T_{60}, \%$).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным, все приготовленные суспензии осаждаются со временем: коэффициент светопропускания увеличивается со временем независимо от рН (рис.1). Например, в суспензии с рН=3 величина T увеличивается от 45.3 до 84.5% через 60 мин отстаивания суспензии. Видно также, что максимальная скорость изменения T достигается в первые 10 минут выдерживания суспензии.

Оценить влияние рН на седиментационные свойства наночастиц можно сравнивая величину $\Delta T_{60}, \%$ (рис.2): видно, что при увлечении рН скорость осаждения увеличивается: так, при выдерживании суспензий с рН 3...7...11 величина ΔT_{60} составляет 65.3...82.8...75.2%, соответственно.

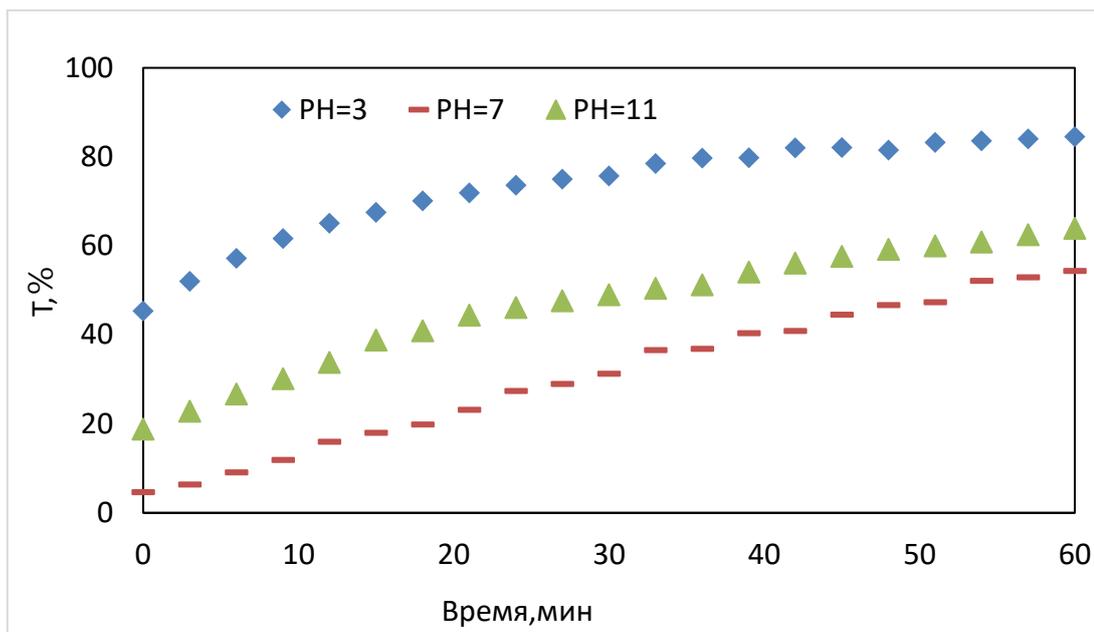


Рис.1. Изменение коэффициента светопропускания (T,%) в растворе глицина с разным рН (однократный эксперимент)

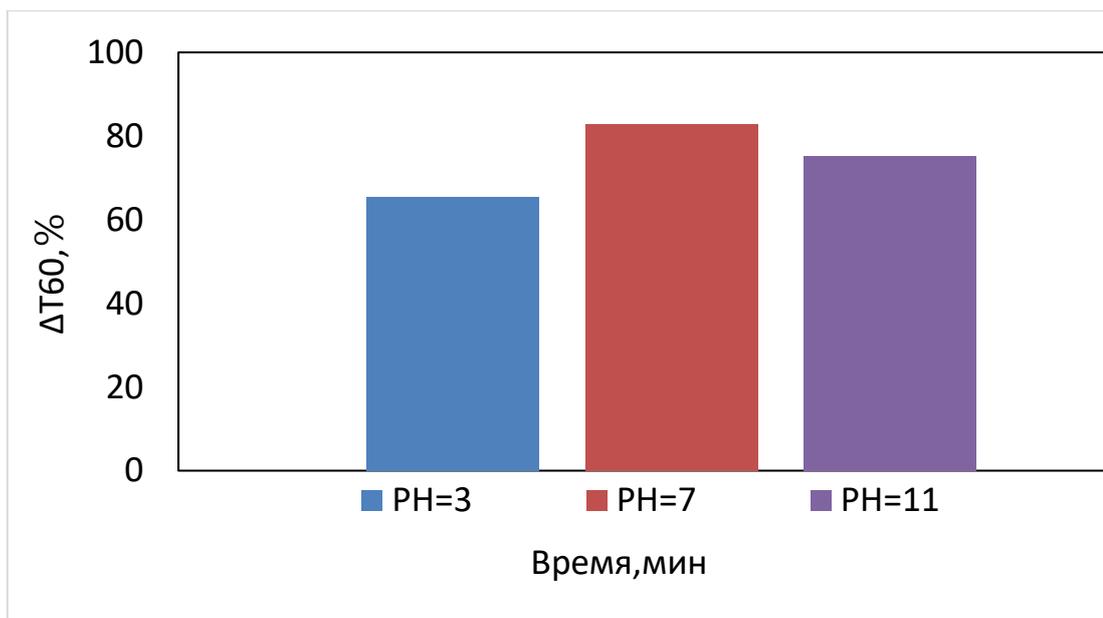


Рис.2. Изменение скорости осаждения (ΔT_{60} ,%) в растворе глицина с разным рН

Полученные в работе результаты влияния рН на седиментацию наночастиц согласуются с литературными данными. Так, на примере наночастиц ZnO с размером 30 нм показано, что скорость осаждения увеличивается при увеличении рН от 3 до 7 [7]. При этом в другой работе показано, что чем ближе рН к точке нулевого заряда, тем больше размер

агрегата наночастиц ZnO, выше скорость седиментации и ниже стабильность [6].

Заключение

Изменение оптических свойств суспензии во времени можно использовать для оценки седиментационных свойств наночастиц. Так, с помощью метода спектрофотометрии показано влияние pH на скорость осаждения наночастиц ZnO с исходным размером 30 нм. Установлено, что при выдерживании суспензий в 1 М растворе глицина при увеличении pH скорость осаждения частиц увеличивается: коэффициент светопропускания ΔT_{60} составляет 65.3 и 82.8%, соответственно при pH 3 и 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dwivedi A.D., Dubey S.P., Varma R.S. Fate of engineered nanoparticles: implications in the environment // *Coordination Chemistry Reviews* – 2015. Vol.287. – P.64-78.
2. Xu Z.Z., Zhang J., Tang S.C. Interaction of nanoparticles with protein molecules // *Advances in Chemistry* – 2013. Vol.25. – P.1383-1391.
3. Hou J.F., Yang Y.L., Wang C., Molecular mechanism of nanomaterial-protein interface interaction // *Acta Physical Chemistry*. – 2017. Vol.33. – P.63-79.
4. Ma Z.X., Han Y.X., Liu J.B. Application research of nanometer zinc oxide // *Progress in Chemical Industry*. – 2002. Vol.1. – P.60-63.
5. Jane C.P.J., Saigeetha S., Antony V.S. Overview on toxicity of nanoparticles, it's mechanism, models used in toxicity studies and disposal methods – A review // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2021. Vol.36. – P.117-132.
6. Zhang R.C. Zhang H.B. Tu C., Effects of pH, ionic strength and electrolyte types on aggregation and dissolution of nano-ZnO // *Environmental Chemistry*. – 2014. Vol.33. – P.1821-1827.
7. Anand K., Siby V. Role of surfactants on the stability of nano zinc oxide dispersions // *Particulate Science And Technology*. – 2015. Vol.35. – P.13-17.
8. Сайт компании Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Электронный ресурс: <https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/45691>.
9. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton: CRC Press, 1991.