

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Д.В. Аверкин, Д.И. Беленький

*ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., Россия,
averkin@vniiftri.ru,
belenky@vniiftri.ru*

Аннотация. Было проведено исследование с целью разработки стандартных образцов дзета-потенциала частиц в дисперсных средах на основе супрамолекулярных растворов, полученных из водных растворов L-цистеина и ацетата серебра и N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра. Исследованы возможности регулирования значений дзета-потенциала частиц синтезированных образцов-прекурсоров. Разработан набор стандартных образцов значений дзета-потенциала частиц на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра в диапазоне измеряемых значений от плюс 40 мВ до плюс 85 мВ и набор стандартных образцов значений дзета-потенциала частиц на основе водных растворов N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра в диапазоне измеряемых значений от минус 30 мВ до минус 55 мВ.

Ключевые слова: дзета-потенциал, двойной электрический слой, суспензия, стандартный образец, супрамолекулярные системы, коллоидная частица.

DEVELOPMENT OF STANDARD SAMPLES OF THE ZETA POTENTIAL OF PARTICLES IN DISPERSED SYSTEMS

D.V. Averkin, D.I. Belenki

*FSUE «VNIIFTRI», Mendeleevo, Moscow region, Russia,
averkin@vniiftri.ru,
belenky@vniiftri.ru*

Annotation. A study was conducted to develop standard samples of the zeta potential of particles in dispersed media based on supramolecular solutions obtained from aqueous solutions of L-cysteine and silver acetate and N-acetyl-L-cysteine and silver acetate. The possibilities of regulating the values of the zeta potential of particles of synthesized precursor samples are investigated. A set of standard samples of particle zeta potential values based on aqueous solutions of L-cysteine and silver acetate in the range of measured values from plus 40 mV to plus 85 mV and a set of standard samples of particle zeta potential values based on aqueous solutions of N-acetyl-L-cysteine and silver acetate in the range of measured values from minus 30 mV to minus 55 mV have been developed.

Key words: zeta potential, double electric layer, suspension, standard sample, supramolecular systems, colloidal particle.

Введение

В настоящее время сформировались требования внутреннего рынка по обеспечению единства измерений дзета-потенциала. Эти требования связаны, в первую очередь, с необходимостью повышения качества продукции, выпускаемой в различных отраслях промышленности. В области фундаментальных научных исследований измерение дзета-потенциала используется для мониторинга динамических характеристик биополимеров и синтетических наночастиц. Измерение точного значения дзета-потенциала частиц в качестве метода контроля технологического процесса в химической, биотехнологической и пищевой промышленности позволяет определить качество производимых суспензий и эмульсий [1].

Используемые в настоящее время стандартные образцы обладают множеством недостатков — таких как, например, сложности во время расчёта дзета-потенциала или низкая точность получаемых измерений. Также важной проблемой существующих стандартных образцов является то, что они не охватывают весь эффективный диапазон работы приборов от минус 150 мВ до плюс 150 мВ.

Стандартный образец SRM 1980 [2], производимый в Национальном институте стандартов и технологий США, обеспечивает воспроизведение электрофоретической подвижности частиц, соответствующей значению дзета-потенциала порядка плюс 50 мВ. Образец SRM 1980 не удовлетворяет существующим требованиям промышленности в области измерения дзета-потенциала частиц в жидкости по причине воспроизведения только одного значения дзета-потенциала. Альтернативой является производимый в частном порядке образец DTS 1240 (Великобритания), которому характерно только одно значение дзета-потенциала, примерно равное минус 40 мВ.

Известно, что суспензия на основе серебра, стабилизированного аминокислотами («цистеин-серебряный раствор»), образуется в результате ассоциации низкомолекулярного продукта взаимодействия L-цистеина или N-ацетил-L-цистеина и ионов серебра [3, 4]. Установлено, что заряженные частицы образованы цепочками вида $(-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n$ [5, 6], мономерным звеном которых являются комплексы Ag^+/Cys [7]. Содержание в суспензиях свободных ионов серебра, которые могут разрушить электроды кюветы во время измерений, крайне мало, так как они связаны в объёме кластеров и не могут проникнуть в дисперсную среду без их разрушения [8]. Такие качества описываемых супрамолекулярных систем, как простота одностадийного синтеза, водная основа и низкие концентрации исходных компонентов (W менее 0,01 %), в совокупности позволяют модифицировать потенциалопределяющий слой рассеивающих частиц как в уже синтезированных системах, так и на стадии их синтеза.

Целью работы являлась разработка набора стандартных образцов значений дзета-потенциала частиц в диапазоне от минус 150 мВ до плюс 150 мВ для дальнейшего совершенствования ГЭТ 163 на основе водных растворов-прекурсоров L-цистеина и ацетата серебра и водных растворов-прекурсоров N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра.

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: L-цистеин 99 %, ацетат серебра 99,8 % («Acros»), молибдат натрия (чда), хлорид натрия (чда), сульфат натрия (чда), вольфрамат натрия (чда), сульфат цинка (чда). Раствор ПВС использовался с исходной молекулярной массой 50000 дальтон.

Все растворы готовили на бидистиллированной воде со значением удельного сопротивления не менее 10 МОм·см. Для этого воду, полученную после дистилляции и деионизации на установке Millipore, дополнительно фильтровали на 0,2 мкм фильтрах. Для приготовления растворов образцов с положительным значением дзета-потенциала использовалась следующая методика: готовились по отдельности растворы L-цистеина и ацетата серебра в концентрациях 10 мМ каждый. Для приготовления суспензий образцов использовалась следующая методика: готовились по отдельности растворы L-цистеина (10 мМ), N-ацетилцистеина (10 мМ) и ацетата серебра (10 мМ). В пустой сосуд сначала наливали воду, далее смешивали L-цистеин с ацетатом серебра (системы ЦСРац) или N-ацетилцистеин с ацетатом серебра (системы НАЦац) в необходимых молярных соотношениях. Полученные растворы выдерживали от 1 до 5 суток в тёмном месте для завершения процесса самоорганизации для получения ряда растворов в концентрациях от 5 до 0,8 мМ. Значение pH ЦСРац равно от 3,8 до 4,2. Значения pH НАЦац равно от 3,3 до 3,7. Для изменения значений дзета-потенциала использовалось внесение растворов электролитов с исходной концентрацией 20 мМ и разбавленного раствора ПВС с $W = 0,02$ % в объёме 0,01 мл или более на 1 мл раствора ЦСРац или НАЦац.

Изменение значений pH растворов ЦСРац и НАЦац происходило путём аддитивного титрования 0,01 Н растворами КОН или CH_3COOH до значений pH 3, 5, 6, 7. Изменение pH контролировали на приставке МТР-2 к Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern»).

Вычисление связи электрофоретической подвижности частиц с дзета-потенциалом проводилось с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт по теории Смолуховского, выраженной уравнением (1):

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (1)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м; μ — электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; ε_0 — диэлектрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12}$, Ф/м; η — динамическая вязкость, Па·с; ζ — дзета-потенциал, В.

Измерение дзета-потенциала частиц в образцах проведено в U-образных капиллярных кюветах Malvern DTS 1070.

Результаты и обсуждение

В ходе разработки стандартных образцов дзета-потенциала частиц на оборудовании из состава Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020 были исследованы различные системы ЦСРац и НАЦац. Были синтезированы и исследованы системы ЦСРац в концентрациях от 3 до 0,8 мМ и НАЦац с концентрациями по аминокислоте от 5 мМ и 0,8 мМ. В результате были получены значения дзета-потенциала с учётом среднеквадратичного отклонения (СКО) систем ЦСРац в диапазоне от плюс 31 до плюс 65 мВ и систем НАЦац в диапазоне от минус 31 до минус 55 мВ. В таблице 1 приведены средние значения всех измеренных значений дзета-потенциала исследуемых систем.

Таблица 1

Средние значения дзета-потенциала для систем ЦСРац и НАЦац с различными концентрациями по аминокислоте за весь период их измерений

Образец	ζ , мВ	СКО, мВ
ЦСРац 3 мМ	+55,0	$\pm 5,0$
ЦСРац 1,5 мМ	+65,0	$\pm 6,0$
ЦСРац 0,8 мМ	+31,0	$\pm 4,0$
НАЦац 5,0 мМ	-31,0	$\pm 3,0$
НАЦац 2,5 мМ	-40,0	$\pm 4,0$
НАЦац 0,8 мМ	-55,0	$\pm 5,0$

Из полученных систем были отобраны растворы-прекурсоры: ЦСРац 1,5 мМ со значением дзета-потенциала плюс 65 мВ и растворы-прекурсоры НАЦац 5,0 и 0,8 мМ со значениями дзета-потенциала минус 55 и минус 31 мВ соответственно. Образец НАЦац с концентрацией 2,5 мМ не был использован для дальнейшей работы по причине промежуточного значения дзета-потенциала в ряде. Установлено, что все образцы сохраняют значения дзета-потенциала частиц в течение как минимум 6 месяцев с момента синтеза. Каждое значение на графиках представлено как среднее из 10 измерений каждого образца (рис. 1).

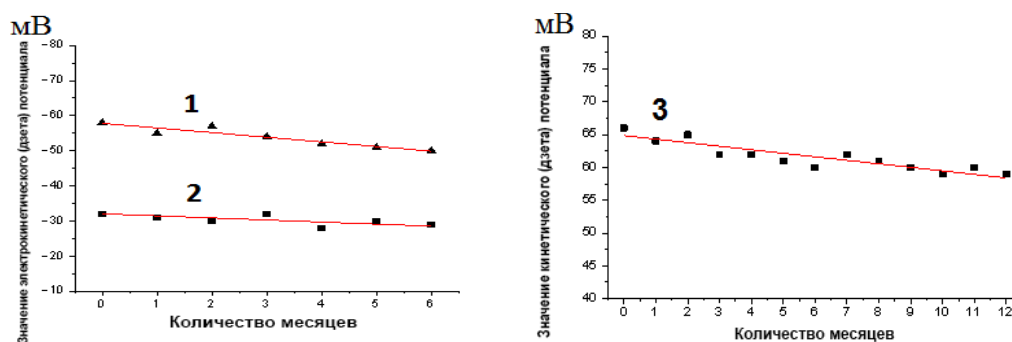


Рис. 1. Испытания выбранных растворов-прекурсоров на стабильность во времени, среднее из 10 измерений: 1 — НАЦац, концентрация 0,8 мМ; 2 — НАЦац, концентрация 5,0 мМ; 3 — ЦСРац, концентрация 1,5 мМ

Полученные системы далее были исследованы на предмет влияния рН на значения дзета-потенциала. В результате установлено, что уменьшение рН до значений 3,5 и ниже в растворах ЦСРац приводит к протонированию аминогруппы $-\text{NH}_3^+$ аминокислоты L-цистеина. Это приводит к уменьшению удельного заряда потенциалопределяющего слоя частицы ЦСРац и, соответственно, к уменьшению дзета-потенциала частицы от плюс 65 до плюс 35 мВ на примере раствора ЦСРац 1,5 мМ (рис. 2). Уменьшение значений рН до 3 в суспензиях НАЦац приводит, вероятно, к усилению водородного связывания между $-\text{COO}^-$ и $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ группами аминокислоты N-ацетил-L-цистеина [9], что приводит к уменьшению дзета-потенциала частиц за счёт увеличения степени их взаимодействия (рис. 2). При дальнейшем уменьшении рН ниже 3 происходит гелеобразование в образцах НАЦац, что косвенно подтверждает гипотезу. Изменение рН до значений 4 и выше в образцах НАЦац приводит к разрушению систем и выпадению белого осадка серебра.

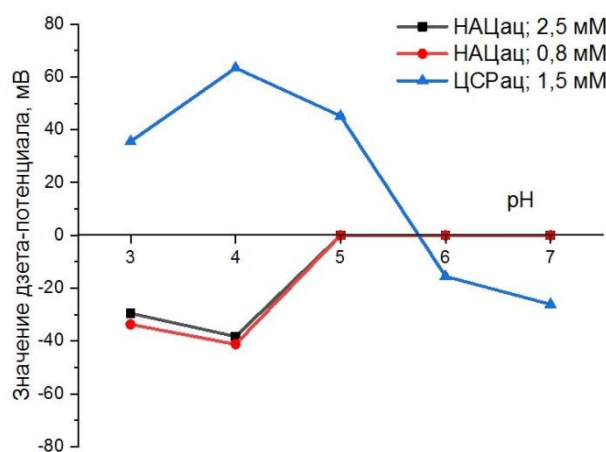


Рис. 2. Измеренные значения дзета-потенциала образцов ЦСРац и НАЦац при изменении рН среды

Увеличение значений рН выше 4 приводит к постепенному разрушению частиц образца ЦСРац и увеличению СКО измеренного дзета-потенциала с 7,5 до 13,1 % вплоть до полного разрушения при значениях рН 7 и выпадения белого осадка в объеме образца. Дзета-потенциал частиц в надосадочной жидкости при этом меняет свой заряд с положительного на отрицательный, так как происходит депротонирование аминогруппы $-\text{NH}_3^+$ и разрушение комплексов Ag^+/Cys [10]. Увеличение значений рН до 4 в системах НАЦац также приводит к их разрушению. Исходя из полученных данных, установлено, что для изменения дзета-потенциала частиц систем ЦСРац и НАЦац целесообразно работать в диапазоне рН от 3 до 4, чтобы сохранить стабильность исходных суспензий.

Для соблюдения поставленных условий использовались очень малые количества вносимых электролитов — до 0,1 мМ на 1 мл образца. Для исследований влияния электролита на дзета-потенциал частиц ЦСРац и НАЦац были отобраны две системы: ЦСРац с концентрацией 1,5 мМ и значением дзета-потенциала частиц плюс 65 мВ и НАЦац в концентрации 5,0 мМ, значение дзета-потенциала соответственно равно минус 31 мВ. Установлено, что при введении электролитов в суспензию ЦСРац происходит преимущественно уменьшение значений дзета-потенциала, за исключением введения электролита 0,1 мМ Na_2MoO_4 , где наблюдается увеличение значений дзета-потенциала до плюс 85 мВ. Результаты приведены в таблице 2. Также стоит отметить образец, полученный путём введения 0,1 мМ Na_2SO_4 , ему характерно уменьшение дзета-потенциала частиц до плюс 41 мВ, при этом во всех исследуемых образцах значение СКО составляет ~7,5 %.

Таблица 2

Измеренные значения дзета-потенциала образцов на основе ЦСРац и НАЦац при введении различных электролитов

Образец	ζ , мВ	СКО, мВ
ЦСРац 1,5 мМ + 0,1 мМ сульфата натрия	+41,0	±3,0
ЦСРац 1,5 мМ + 0,1 мМ хлорида натрия	+48,0	±5,0
ЦСРац 1,5 мМ + 0,1 мМ вольфрамата натрия	+46,0	±3,0
ЦСРац 1,5 мМ + 0,1 мМ молибдата натрия	+85,0	±7,0
НАЦац 5,0 мМ + 0,05 мл 0,02%-го раствора ПВС	-26,0	±3,0
НАЦац 5,0 мМ + 0,1 мМ сульфат цинка	-30,0	±2,0

Далее было исследовано влияние электролитов на наименее стабильной суспензии НАЦац с концентрацией 5,0 мМ. Введение электролитов сульфата натрия, хлорида натрия, вольфрамата натрия, молибдата натрия в суспензию НАЦац приводит к разрушению систем, поэтому были исследованы альтернативные электролиты — раствор ПВС и раствор ZnSO_4 с менее активным двухзарядным катионом. Установлено, что введение 0,05 мл 0,02%-го раствора ПВС и 0,1 мМ ZnSO_4 в систему НАЦац с концентрацией по аминокислоте 5,0 мМ не приводит к изменению дзета-потенциала частиц, а при увеличении вносимых количеств — разрушает частицы. Также внесение 0,1 мМ ZnSO_4 при хранении раствора около 5 дней приводит к разрушению системы и выпадению осадка.

Выводы

В результате в качестве перспективных стандартных образцов значений дзета-потенциала частиц были отобраны 3 образца, которые были испытаны на стабильность во времени — это исходные образцы НАЦац с концентрациями 5,0 и 0,8 мМ и образец ЦСРац с концентрацией 1,5 мМ. Установлено, что ЦСРац с концентрацией 1,5 мМ по аминокислоте и образцы на основе этого ЦСРац с добавлением электролитов Na_2MoO_4 и Na_2SO_4 возможно использовать в качестве стандартных образцов дзета-потенциала частиц в области измерений от плюс 40 до плюс 85 мВ. Введение различных электролитов в НАЦац разной концентрации негативно влияет на стабильность систем и приводит к их разрушению, однако исходные системы обладают воспроизводимостью в диапазоне от минус 30 до минус 55 мВ. На данный момент проводятся испытания стандартных образцов дзета-потенциала частиц в диапазоне измерений от плюс 100 до плюс 150 мВ и от минус 60 до минус 150 мВ. Также ведутся работы по совершенствованию всех описанных в статье образцов.

Список литературы

1. Беленький Д., Балаханов Д., Лесников Е. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов // Аналитика. — 2017. — № 3. — С. 82–89.
2. National Institute of Standards & Technology Certificate of Analysis. Standard Reference Material® 1980. Positive Electrophoretic Mobility (+ μE) Standard. — 07 March 1994.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели: монография. — Тверь: ТвГУ, 2011. — С. 269.
4. Аверкин Д.В., Вишневецкий Д.В., Петров В.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». — 2020. — № 4. — С. 70–82.
5. Mandal S., Gole A, Lala N., Gonnad R., Ganvir V., Sastry M. Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds // *Langmuir*. — 2001. — V. 17. — P. 6262–6268.
6. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». — 2016. — № 2. — С. 89–98.
7. Honglin Liu, Yingjie Ye, Jin Chen, Dongyue Lin, Zheng Jiang, Zhijun Liu, Bai Sun, Liangbao Yang, Jinhuai Liu // *Chemistry*. — 2012. — V. 18. — No. 26. — P. 8037–8041.
8. Lopez-Tobar Eduardo, Hernandez Belen, Ghomi Mahmoud, Sanchez-Cortes Santiago. Stability of the Disulfide Bond in Cystine Adsorbed on Silver and Gold Nanoparticles As Evidenced by SERS Data // *J. Phys. Chem. C*. — 2013. — V. 117. — P. 1531–1537.

9. Prasad Saumya, Mandal Imon, Singh Shubham, Paul Ashim, Mandal Bhubaneswar, Venkatramani Ravindra, Swaminathan Rajaram. Near UV-Visible electronic absorption originating from charged amino acids in a monomeric protein // *Chemical Science*. — 2017. — V. 8. — P. 5416–5433.
10. Roy Mainak, Mukherjee Poulomi, Mandal Balaji P., Sharma Rajendra K., Tyagi Avesh K., Kale Sharad P. Biomimetic synthesis of nanocrystalline silver sol using cysteine: stability aspects and antibacterial activities // *RSC Advances*. — 2012. — No. 2. — P. 6496–6503.

Статья поступила в редакцию: 13.09.2021 г.

Статья прошла рецензирование: 17.09.2021 г.

Статья принята в работу: 24.09.2021 г.