



UDK 53.01, 544.012

Kamoliddin.B. EGAMBERDIYEV,

Katta ilmiy xodim, O'zR FA, Ion-Plazma va Lazer texnologiyalari instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: kegamberdiev@yandex.ru

Xadicha T. BOZOROVA,

Magistrant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: xadichabozorova98@gmail.com

Vladimir Nikolayevich Avdievich,

Kichik ilmiy xodim, O'zR FA Ion-Plazma va Lazer texnologiyalari instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: winterspring@list.ru

Akbarjon A. ABDUVAYITOV,

Professor, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: akbarjon.abduvayitov@gmail.com

Shavkat O. OTAJONOV,

Fizika-matematika fanlari doktori, professor, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: otajonovshavkat2025@gmail.com

Fizika-matematika fanlari doktori, katta ilmiy xodim V. Quvondiqov taqrizi asosida.

INVESTIGATION OF THE POLYDISPERSITY OF MICRO- AND NANOPARTICLES IN AN AQUEOUS MEDIUM USING PARTICLE TRAJECTORY ANALYSIS

Annotation

The research compares the Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) technique with Dynamic Light Scattering (DLS), emphasizing NTA's superior resolution and ability to distinguish multiple particle populations in polydisperse systems. The experimental results showed that the NHTT method can measure the polydispersity of nanoparticle mixtures with high accuracy, while the influence of large aggregates remains minimal.

Keywords: NTA, DLS, polystyrene nanoparticles, Brownian motion, monodisperse and polydisperse systems, nanomaterials characterization.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ ЧАСТИЦ

Аннотация

В работе сравнивались результаты, полученные методами Анализ траектории наночастиц (АТН) и динамического рассеяния света (ДРС). Было показано, что метод АТН обладает относительно более высокой точностью и лучшей способностью разделять смеси, содержащие одновременно частицы разных размеров в полидисперсных системах. Результаты экспериментов показали, что метод АТН позволяет измерять полидисперсность смесей наночастиц с высокой точностью, при этом влияние крупных агрегатов минимально.

Ключевые слова: АТН, ДРС, полистирольные наночастицы, броуновское движение, монодисперсные и полидисперсные системы, характеристика наноматериалов.

SUVLI MUHITDA MIKRO VA NANOZARRALAR POLIDISPERSLIGINI ZARRALAR TRAETORIYASINI TAHLIL QILISH YORDAMIDA TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Tadqiqotda nanozarralarning harakat trayektoriyasi tahlil (NHTT) va yorug'likning dinamik sochili (YDS) usullari yordamida olingan natijalar taqqoslangan bo'lib, NHTT usulining yuqori aniqligi va polidispers tizimlarda suyuqlikda bir vaqtning o'zida turli o'lchamli zarralar mavjud bo'lganda ajrata olish qobiliyati nisbatan yuqori ekanligi ko'rsatilgan. Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, NHTT usuli suvli aralashmalardagi nanozarralar polidispersligini yuqori aniqlik bilan o'lchash hamda yirik agregatlarning ta'siri minimal darajada bo'lishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: NHTT, YDS, Polistirol nanozarralari, Braun harakati, monodispers va polidispers tizimlar, nanomateriallar tavsifi.

Kirish. Nanozarralarning eng muhim fizik xususiyatlari, ularning o'lchami va konsentratsiyasi bo'lib, zamonaviy nanotexnologiyaning turli ilmiy va texnologik sohalaridagi funksional xususiyatlarni belgilashda juda muhimdir [1-2]. Ayniqsa bunday zarralar va ularning suvli muhitdagi agregatsiya jarayonlarini o'rganish bugungi kundagi dolzarb masalalardan biridir. Bunda ularning o'lchami va suvda polidispersligini yuqori aniqlikda baholash nanozarralar fizikasining ustuvor masalasidir. Bugungi kunda nanozarralarning o'lchamlar bo'yicha taqsimotini aniqlashning YDS, SEM, gel elektroforezi, AF4, AUC, NHTT va boshqa shu kabi tadqiqot usullari mavjud bo'lib [3-5], ushbu usullar ichida YDS usuli tadqiqotchilar uchun eng qulay hisoblanadi va qisqa vaqt ichida nisbatan aniq hamda barqaror natijalar beradi [6-9]. Shu sababli suyuq muhitdagi nanozarralar o'lchamini aniqlashda eng ko'p qo'llaniladigan usullardan biridir [10]. Biroq, keng qo'llanishiga qaramay, YDS usuli bir qator kamchiklarga ega. Bu usulda zarra o'lchami suyuqlikdagi Braun harakati natijasida yuzaga keladigan sochilgan yorug'lik intensivligining

fluktuatsiyalarini tahlil qilish orqali aniqlanadi [11]. Sochilgan yorug'lik intensivligi zarra o'lchamining oltinchi darajasiga proporsional bo'lganligi sababli, katta zarralarning mavjudligiga juda sezgir hisoblanadi. Bu ba'zi holatlarda katta zarralarni aniqlash uchun foydali bo'lishi mumkin, biroq nano o'lchamdagi zarralarni o'lchashda jiddiy kamchiliklar kuzatiladi [12]. Xususan, oz miqdordagi yirik agregatlar ham zarra o'lchamini aniqlash natijalariga sezilarli ta'sir qiladi. Bundan tashqari, YDS polidispers aralashmalarda, ya'ni ikki xil yoki undan ortiq o'lchamli zarralar mavjud bo'lganda ularning suvli muhitdagi turini ajrata olish qobiliyati pastdir [13].

NHTT namunalarni vizual ko'rsatadi, zarrachalarning konsentratsiyasini baholaydi hamda alohida zarrachalarning Braun harakati traektoriyasi asosida ularning o'lchami haqida ma'lumot beradi. NHTT usuli monodispers hamda polidispers namunalari o'lchamini aniqlashda juda yuqori aniqlikka egadir. Bundan tashqari, NHTT issiqlik ta'sirida yuzaga keladigan agregatsiya jarayonlarini real vaqt rejimida kuzatish imkonini beradi va bu jarayonlarning kinetikasi haqida muhim ma'lumotlar olishda juda foydali usuldir [14]. Ushbu ishda turli o'lchamli polistirol nano va mikro zarralarining suvli muhitdagi polidisperslik xususiyatlari o'rganilgan bo'lib, olingan natijalar nanozarralar agregatsiya mexanizmini aniqlashda qo'llanilishi mumkin.

Tanlangan namunalar va tadqiqot usuli

1. Namunalar va ularning tayyorlanishi.

Diametrlari 100 nm, 200 nm va 400 nm bo'lgan polistirol zarralari Malvern Instruments (Buyuk Britaniya) kompaniyasidan sotib olindi. Monodispers suspenziyalarni tayyorlash uchun polistirol zarralari deionizatsiyalangan suvga solindi va nanozarralar konsentratsiyasi 10^7 - 10^9 zarra/mL oraliqda olindi [15]. Suvdagi polistirol nanozarralarining konsentratsiyasi quyidagicha: 100 nm zarralar uchun - 10 mg/ml, 200 nm zarralar uchun - 20 mg/ml 400 nm zarralar uchun - 50 mg/ml, 100 nm fluorescent polistirol zarralari uchun - 40 mg/ml. Bundan tashqari, turli diametrli zarralarni birlashtirish orqali polidispers aralashmalar tayyorlandi. Polistirol suspenziyalarining hajmiy nisbatlari 100 nm va 200 nm - 1:2, 100 nm va 400 nm - 1:3, 200 nm va 400 nm - 2:3, 100 nm, 200 nm, va 400 nm - 1:3:5 ko'rinishda olindi.

2. NanoSight LM10 laboratoriya tizimi imkoniyatlari.

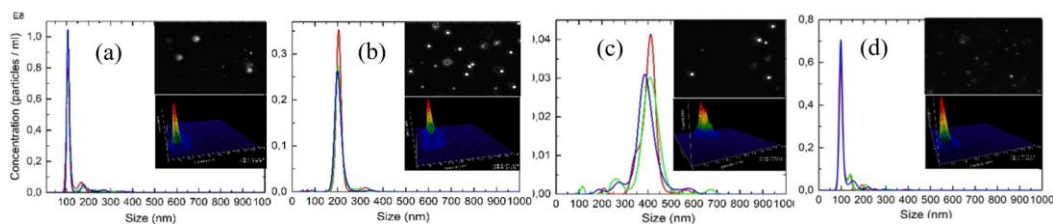
Zarralar o'lchami taqsimoti va harakat trayektoriyasini tahlil qilish NanoSight LM10 tizimi (Malvern Instruments, Buyuk Britaniya) yordamida amalga oshirildi. NHTT usuli 10 nm dan 1000 nm gacha bo'lgan zarralar o'lchamini aniqlash uchun innovatsion yondashuv hisoblanadi. Uning aniqlash chegarasi nanozarralarning sindirish ko'rsatkichiga bog'liq [16]. Ushbu usul sCMOS kamerasi bilan jihozlangan mikroskopdan foydalanadi va eritmada suspenziya holatida bo'lgan nanozarralarni ko'rish va video yozib olish imkonini beradi [17]. NHTT Braun harakatini amalga oshirayotgan nanozarralarni aniqlaydi, ularning harakatini kuzatib boradi va zarra o'lchamini Stoks-Eynshteyn ifodasidan kelib chiqqan holda aniqlanadi [18]:

$$\overline{(x,y)^2} = \frac{2k_B T}{3r_h \pi \eta} \quad (1)$$

Bu yerda k_B -Boltsman doimiysi, $\overline{(x,y)^2}$ -esa qovushqoqligi η bo'lgan muhitda, T haroratda va gidrodinamik radiusi r_h ga ega zarrachaning o'rtacha kvadratik siljishidir. Laboratoriya qurilmasi yarimo'tkazgichli lazerlar (to'lqin uzunligi 405 nm va 642 nm), 5-50 °C oralig'ida barqaror harorat bilan ta'minlovchi ichki thermostat va kuzatuv kamerasidan suyuqlikning kichik tezlikda (1mk/s) barqaror oqishini ta'minlovchi mikronasosdan tashkil topgan. Ushbu barqaror oqim nanozarralarda Braun harakatini yuzaga keltiradi, bu esa NanoSight NTA dasturi tomonidan avtomatik ravishda kuzatiladi va tahlil qilinadi. Lazer nuri namunalar kamerasidan o'tadi va suyuqlikdagi zarralar yorug'likni sochadi, natijada ular sCMOS kamerasi bilan jihozlangan mikroskop orqali ko'rinadi. Lazer moduli zarralarni maxsus yo'naltirilgan va fokuslangan lazer nuri yordamida yoritadi. Bu esa hatto juda kichik zarralarni (10 nm gacha) ham mikroskop orqali to'g'ridan-to'g'ri va individual ravishda kuzatish imkonini beradi.

Olingan natijalar va ularning tahlili

NanoSight LM10 tizimining monodispers polistirol zarralari o'lchamini aniqlashdagi aniqlik darajasini baholash uchun 100 nm, 200 nm va 400 nm o'lchamdagi polistirol zarralari, shuningdek 100 nm fluorescent polistirol zarralari NHTT usuli yordamida tahlil qilindi (1-rasm). YDS usulidan farqli ravishda, NHTT usuli suyuqlikdagi nanozarralarning harakatini to'g'ridan-to'g'ri kuzatish imkonini beradi hamda zarrachalarning konsentratsiyasini aniqlashga yordam beradi. Kuzatuv maydoni (1-rasm) tungi yulduzli osmonga o'xshaydi, bunda yorqin nuqtalar harakatlanayotgan zarralarni ifodalaydi. Video yozishni boshlashdan oldin kamera va namunani to'g'ri sozlash ishonchli ma'lumotlar olish uchun juda muhimdir. Dastur juda ekstremal sharoitlarda foydalanuvchini ogohlantirish uchun mo'ljallangan bo'lsa-da, har bir aniq namuna uchun optimal qo'lda sozlashlarni operatorning o'zi ta'minlashi kerak, chunki bu yuqori sifatli natijalar olish uchun zarur.



1-rasm. NHTT asosida aniqlangan monodispers polistirol suvli suspenziyalarining zarra o'lchami taqsimoti hamda mos ravishda NTA video kadr tasviri va zarra o'lchami - intensivlik - konsentratsiya o'rtasidagi bog'liqlikni ko'rsatuvchi 3D grafik:(a) 100 nm zarralar,(b) 200 nm zarralar,(c) 400 nm zarralar,(d) 100 nm fluorescent zarralar.

Juda yuqori konsentratsiyali suspenziya zarralarning bir-biriga ustma-ust tushishi sababli ularni aniq kuzatishga to'sqinlik qilishi mumkin. Aksincha, juda past konsentratsiya statistik jihatdan ahamiyatli natijalar olish uchun o'lchash va tahlil qilish vaqtini uzaytiradi. Kuzatuv maydoniga ko'proq zarralarni kiritish orqali o'lchash aniqligini oshirish uchun mikronasosdan foydalanish mumkin. NanoSight LM10 tizimi shuningdek fluorescent nanozarralarni tahlil qilish imkonini beradi, bu esa YDS usuli yordamida amalga oshirib bo'lmaydi. Fluorescent polistirol nanozarralari uchun olingan natijalar 2d-rasmda ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, fluorescent nanozarralarning yoritilish intensivligi fluorescent bo'lmagan zarralarnikiga nisbatan pastroq bo'ladi. Buning sababi

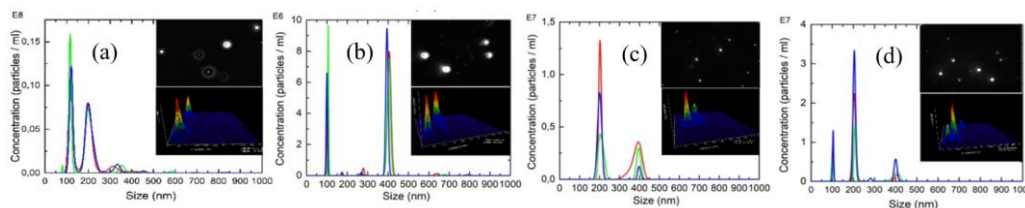
shundaki, lazer nurlarining bir qismi sochilish o'rniga yutiladi. Natijada sCMOS sensorga yetib boradigan fotonlar soni kamayadi, bu esa kuzatuv maydonida zarralarning ko'rinishini keskin ravishda pasaytiradi. Bu muammoni mikronasos yordamida uzluksiz oqim sharoitida zarralarni kuzatish orqali kamaytirish mumkin. 100 nm va 200 nm zarralar uchun qizil lazer moduli (642 nm) ishlatilgan, 400 nm zarralar uchun esa difraktsiya ta'sirini kamaytirish maqsadida binafsha lazer moduli (405 nm) qo'llanilgan. NHTT usuli yordamida aniqlangan o'rtacha zarra o'lchamlari nominal qiymatlarga juda yaqin bo'ldi, bu natijalar 1-jadvalda umumlashtirilgan holatda keltirilgan. Jadvalda shuningdek quyidagi ma'lumotlar keltirilgan: o'lcham taqsimotining kengligi (SD) va suyuqlikdagi zarralarning o'rtacha konsentratsiyasi. 3D grafiklar (1-rasm) sochilish intensivligidagi farqlarni aniq ko'rsatadi, bu esa zarra o'lchamining oltinchi darajasiga proporsional bo'ladi. Shu sababli 400 nm zarralarning sochilish intensivligi 100 nm va 200 nm zarralarnikiga qaraganda ancha yuqori bo'ladi, bu holat 2-rasm (c) da yaqqol ko'rinadi.

1-jadval. NHTT usuli yordamida aniqlangan monodispers polistirol zarralarining o'rtacha o'lchami va taqsimot kengligi (SD).

Zarra o'lchami	O'rtacha o'lchami	SD	Konsentratsiya
100(nm)	106,5 ± 0,1(nm)	59,8 ± 5,3(nm)	18,3(E8/ml)
200	201,9 ± 1,4	88,4 ± 1,6	9,76(E8/ml)
400	402,1 ± 5,0	192,8 ± 4,8	2,89(E8/ml)
100*	98,0 ± 0,7	41,6 ± 2,9	15,3(E8/ml)

NanoSight LM10 tizimining muhim afzalliklaridan yana biri aralash suspenziyada turli o'lchamdagi nanozarralarni ajratib ko'rsatish qobiliyatidir (2-rasm). Rasmlardan ko'rinib turibdiki, NanoSight LM10 polidispers tizimlarda yuqori rezolyutsiyaga ega pik ajratilishini ta'minlaydi [18]. NHTT video kadrlarida ikki yoki undan ortiq turli o'lchamdagi zarra populyatsiyalarining mavjudligi aniq ko'rinadi. 100 nm zarralar tezroq harakatlanadi va ko'pincha ko'rish sohasidan chiqib ketadi, aksincha yirikroq zarralar yorug'likni kuchliroq sochadi va sekinroq harakatlanadi. 3D grafiklarda kuzatiladigan sochilish intensivligidagi farqlar o'lchamlari bir-biriga yaqin bo'lgan bir nechta zarra populyatsiyalarining mavjudligini tasdiqlash uchun juda foydali hisoblanadi. 3D grafikda ikki yoki uch xil o'lchamdagi zarra populyatsiyalari ko'rsatilgan bo'lsa-da, bu holat yirik zarralarning yuqori sochilish intensivligi bilan ham tasdiqlanadi. Turli o'lchamdagi nanozarralarning Braun harakatini yaxshiroq farqlash va tahlil etish jarayonida harorat barqarorligini saqlash uchun NHTT dasturidagi termostat qo'llanildi [19]. Keltirilgan natijalardan yana shuni ko'rish mumkinki, yirik zarralar konsentratsiyasi ataylab kichik zarralarnikiga qaraganda kichikroq olingan. Bu yashirinish effektini kamaytirish uchun qilingan, ya'ni yirik zarralar kichik zarralarni berkitib qo'yishi mumkin va bu dastur tomonidan ularni aniqlashni qiyinlashtirib, umumiy o'lchash aniqligini kamaytiradi.

2-rasm. NHTT asosida aniqlangan polidispers polistirol suvli aralashmalarining zarra o'lchami taqsimoti hamda mos ravishda



NHTT video kadr tasviri va intensivlik-o'lcham-konsentratsiya o'rtasidagi bog'liqlikni ko'rsatuvchi 3D grafiklar: (a) 100 nm + 200 nm, (b) 100 nm + 400 nm, (c) 200 nm + 400 nm, (d) 100 nm + 200 nm + 400 nm aralashmalari.

Olingan natijalar 2-jadvalda keltirilgan. 2-rasmda ko'rsatilgan 1, 2 va 3-piklar sifat jihatidan tasvirni ifodalaydi, jadval esa zarrachalarning fizik xususiyatlari haqida qo'shimcha miqdoriy ma'lumotlarni beradi.

2-jadval. NHTT natijalariga ko'ra aniqlangan polidispers polistirol zarrachalari aralashmalarining o'rtacha o'lchami, konsentratsiya va taqsimot kengligi (SD).

Zarrachalar tarkibi (nm)	O'rtacha o'lchami (nm)			SD (nm)			Zarrachalar konsentratsiyasi.
	Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 1	Pik 2	Pik 3	
100+200	115,93	199,10	-	24,95	39,55	-	6,02(E8/ml)
100+400	102,63	401,39	-	12,36	27,71	-	1,04(E6/ml)
200+400	201,86	396,33	-	26,68	52,64	-	3,00(E7/ml)
100+200+400	102,40	204,86	402,47	10,96	17,86	34,03	3,19(E7/ml)

Aniq natijalarga erishish uchun quyidagi bosqichlar muhim hisoblanadi: mikroskop yordamida namunadagi barcha zarra o'lcham sinflarini ehtiyotkorlik bilan aniqlash [20], video sozlamalarini aniqlangan barcha zarra o'lchamlarini qayd etadigan tarzda optimallashtirish, videoda yozib olingan harakatlanayotgan barcha zarrachalarni xolis kuzatishni ta'minlaydigan tahliliy parametrlarni sozlash.

Xulosa. NHTT monodispers hamda polidispers namunalarni o'lchashda yuqori aniqlikni namoyon etishi va piklarni ajratish qobiliyati ancha yuqori ekanligi ko'rsatib berildi. Namunada kam miqdorda yirik zarrachalar mavjud bo'lsa, bu holat NHTT yordamida zarra o'lchamini aniqlash xususiyatiga katta ta'sir ko'rsatmaydi, biroq dastur tomonidan aniqlanadigan kichik zarrachalar sonining kamayishiga olib kelishi mumkin. Polistirol aralashmalaridagi turli zarra populyatsiyalari oson farqlanishi va bu zarra o'lchamlarini o'lchash aniqligiga ta'sir qilmasligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. M. Muzzio, J. Li, Z. Yin, I.M. Delahunty, J. Xie, and S. Sun. *Monodisperse nanoparticles for catalysis and nanomedicine*. *Nanoscale*, 1141 (2019), 18967.
2. W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, and A.J.C.S.R. Hafner. *Industrial applications of nanoparticles*. *Chemical Society Reviews*, 44(16) (2015), 5793-5805.
3. P.C. Lin, et al. *Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials*. *Biotechnology Advances*, 32(4) (2014), 711-726.

4. P.H. Brown. *Macromolecular size-and-shape distributions by sedimentation velocity analytical ultracentrifugation*. *J. Biophys.*, 90 (2006), 4661.
5. W. Fraunhofer, G. Winter, C. Coester. *Asymmetrical flow field-flow fractionation and multiangle light scattering for analysis of gelatin nanoparticle drug carrier systems*. *Analytical Chemistry*, 76 (2004), 1909-1920.
6. C.M. Maguire, M. Rösslein, P. Wick, A. Prina-Mello. *Characterisation of particles in solution - a perspective on light scattering and comparative technologies*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19 (2018), 732-745.
7. Z. Jia, J. Li, L. Gao, D. Yang, and A. Kanaev. *Dynamic light scattering: a powerful tool for in situ nanoparticle sizing*. *Colloids and Interfaces*, 7(1) (2023), 15.
8. N. Farkas, and J.A. Kramar. *Dynamic light scattering distributions by any means*. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(5) (2021), 120.
9. J. Caldwell, P. Taladriz-Blanco, R. Lehner, A. Lubskyy, R.D. Ortuso, B. Rothen-Rutishauser, *The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles*. *Chemosphere*, 293 (2022), 133514.
10. K. Egamberdiev, S.Z. Mirzaev, and U. Kaatze. *The effect of alkali halides on the critical exponents of the 2,6-dimethylpyridine-water system*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(48) (2016), 12379-12389.
11. Berne, B., & Pecora, R. (2000). *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Mineola: Dover.
12. B. J. Frisken. *Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data*. *Applied Optics*, 40(24) (2001), 4087-4091.
13. Filipe, V., Hawe, A., & Jiskoot, W. (2010). *Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates*. *Pharmaceutical Research*, 27(5), 796-810.
14. J.S. Philo. *A critical review of methods for size characterization of non-particulate protein aggregates*. *Cur. Phar. Biotech.*, 10 (2009), 359-372.
15. U. Yokubov, K. Egamberdiev, B. Allaev, O. Trunilina, S. Telyaev and M. Gafurova. *Silica nanoparticles hydrosol for concrete strength increase by adding to mixing water*. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 58 (2023), 932-936.
16. M.J. Wells, J.Y. Chen, J. Bodycomb, D. Wolgemuth, H.A. Stretz, G.A. Zacheis, and K.Y. Bell. *Multi-laser nanoparticle tracking analysis (NTA): A unique method to visualize dynamic (shear) and dynamic (Brownian motion) light scattering and quantify nonliving natural organic matter (NNOM) in environmental water*. *Science of the Total Environment*, 949, (2024) 174985.
17. C. Coates. *New sCMOS vs. current microscopy cameras*. *Biophotonics International*, 18(5) (2011), 24-27.
18. A.D. Kashkanova, M. Blessing, A. Gemeinhardt, D. Soulat and V. Sandoghdar. *Precision size and refractive index analysis of weakly scattering nanoparticles in polydispersions*. *Nature Methods*, 19(5) (2022), 586-593.
19. G. Bryant, A. Alzahrani, S.J. Bryant, R. Nixon-Luke, J. Mata and R. Shah. *Advanced scattering techniques for characterisation of complex nanoparticles in solution*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 334 (2024), 103319.
20. K. Staroňová, J.B. Nielsen, M. Roursgaard and L.E. Knudsen. *Transport of SiO₂ nanoparticles through human skin*. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 111(2) (2012), 142-144.