

PACS numbers: 61.48.De, 68.37.Lp, 68.43.Mn, 82.45.Tv, 82.70.Kj, 83.80.Hj, 87.15.Tt

Адсорбция глицина и её влияние на электрокинетический потенциал и устойчивость суспензий многослойных углеродных нанотрубок

М. В. Манило

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Исследована адсорбция глицина углеродными нанотрубками (НТ) при рН 6,0. Обнаружено, что достижение адсорбционного равновесия наблюдается через 60 мин контакта с адсорбентом. Изотерма адсорбции имеет многоступенчатый характер. Предполагается, что в области мономолекулярного заполнения глицин взаимодействует с поверхностью углеродных нанотрубок скелетом молекулы и частично положительно заряженной аминогруппой. Показано, что адсорбция глицина существенно влияет на электрокинетический потенциал НТ только в области полимолекулярной адсорбции, и абсолютное значение дзета-потенциала как функция концентрации аминокислоты проходит через максимум. Адсорбция глицина не приводит к стерической стабилизации суспензий НТ, а усиливает степень агрегации гибридных частиц.

Досліджено адсорбцію гліцину багат шаровими вуглецевими нанотрубками (НТ) при рН 6,0. Досягнення адсорбційної рівноваги відбувається протягом 60 хв. взаємодії розчину амінокислоти з адсорбентом. Ізотерма адсорбції має полімолекулярний характер. Взаємодія гліцину з поверхнею НТ в області моношарової адсорбції здійснюється остовом молекули амінокислоти і частково позитивно зарядженою аміногрупою. Показано, що адсорбція гліцину істотно впливає на електрокінетичний потенціал НТ лише при полімолекулярній адсорбції, а абсолютне значення дзета-потенціалу як функція концентрації амінокислоти проходить через максимум. Адсорбція гліцину не сприяє стеричній стабілізації водної суспензії НТ, а посилює агрегацію гібридних частинок.

Kinetics and equilibrium adsorption of glycine by carbon nanotubes (NTs) at рН 6.0 in aqueous suspension are determined. The adsorption equilibrium is reached after 60 min contact between the glycine and NTs. Several steps on the isotherm of glycine adsorption onto the NT surface are observed. It is supposed that the glycine molecules in the first monolayer are oriented flatly

on the surface by their hydrocarbon part, and they are interacting electrostatically with the surface functional groups of NTs by means of the amides of glycine. Adsorption of glycine significantly influences on the NT electrokinetic potential only in the region of polymolecular adsorption, and its absolute value as a function of the amino acid concentration goes through a maximum. As shown, the adsorption of glycine can promote flocculation of the NTs + glycine suspension.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, глицин, адсорбция, дзета-потенциал, агрегация.

(Получено 23 января 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (НТ) — класс углеродсодержащих соединений с уникальными физико-химическими свойствами — могут быть использованы при приготовлении композиционных материалов [1], различных сорбентов, систем адресной доставки [2, 3], иммуностимуляторов [3, 4], как подложки при выращивании костных клеток [5, 6], нейронов [7, 8] и кардиомицитов [9] и т.д. Модификации поверхности НТ и адсорбции на их поверхности различных биологически активных веществ (БАВ) посвящено большое количество экспериментальных работ (см., например, [10, 11]). Показана возможность использования НТ как носителей небольших БАВ и выделено 4 пути возможного создания комплекса НТ+БАВ, а именно: 1) химическая модификация НТ; 2) нековалентное π - π или гидрофобное взаимодействия; 3) инкапсулирование БАВ и/или 4) использование НТ как одного из компонентов, модулирующих высвобождения БАВ [12].

Относительно новым направлением использования НТ является создание селективных датчиков для определения различных биологически активных веществ (например, допамина [13]). Показано, что добавление НТ и полиглицина в электроды — повышает селективность и понижает пределы обнаружения допамина (до 10^{-8} М).

Несмотря на наличие работ по моделированию взаимодействия НТ с БАВ (в частности, с аминокислотами [14–16]), механизм их взаимодействия не совсем понятен. Для лучшего понимания взаимодействия сложных БАВ с НТ, необходимо рассмотреть взаимодействия их составляющих с НТ. Аминокислоты — элементарные ячейки сложных биомолекул, которые и определяют их свойства; глицин — одна из наиболее интересных молекул за счёт своих размеров и наличия активных центров с противоположными (кислыми и основными) свойствами. Результаты компьютерного моделирования взаимодействия глицина с НТ, содержащими разные функциональные группы, а также возможные ориентации молекулы глици-

на по отношению к поверхности НТ описаны в [17]. Рассчитанные расстояния и энергия взаимодействия глицина с НТ свидетельствуют о физической адсорбции, причём для нативных НТ взаимодействие осуществляется через CH_2 -группу молекулы глицина. Отмечается, что адсорбированные молекулы глицина значительно изменяют электронные свойства функционализированных НТ (что не наблюдалось для нативных НТ). Однако механизм адсорбции глицина до сих пор не изучен.

Целью данной работы было исследование адсорбции глицина многослойными углеродными нанотрубками (кинетика и изотермы), а также её влияния на электроповерхностные свойства НТ.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Многослойные углеродные нанотрубки (ТМ «Спецмаш», Киев, Украина) были получены методом осаждения паров этилена при использовании железо-молибден-алюминиевого катализатора. Диаметр НТ составлял 10–20 нм, длина — 5–10 мкм, а среднее число слоёв ≈ 7 (рис. 1). Удельная поверхность, определённая по адсорбции азота, — $254 \text{ м}^2/\text{г}$. Исходное значение дзета-потенциала НТ, определённое в дистиллированной воде ($\text{pH} = 6,0$), составляло $\zeta \approx -32 \text{ мВ}$ [18].

Использовался глицин, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, марки ХЧ производства Reanal (Венгрия). Глицин (α -аминоуксусная кислота) — простейшая аминокислота, которая часто используется как модельная при изучении поведения аминокислот. В литературе широко представ-

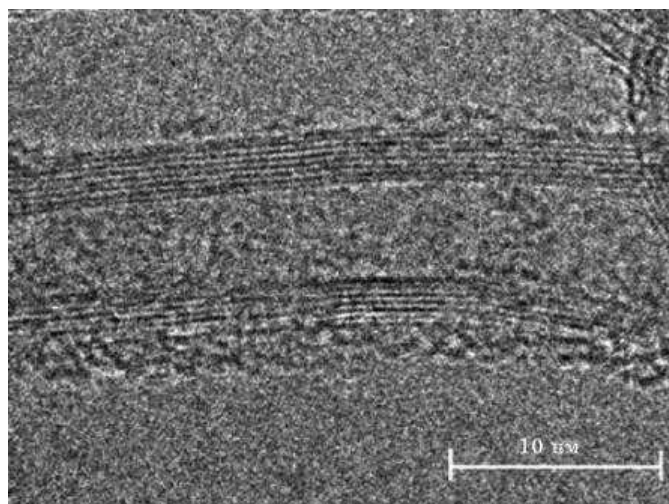


Рис. 1. ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок.

лены результаты исследований адсорбции глицина на традиционных сорбентах, а именно, слоистых силикатах [19], цеолитах [20], ионообменных смолах [21, 22] и оксиде алюминия [23]. Исходя из кристаллографических данных [24] размер молекулы глицина при ориентации аминогруппой и скелетом/плоскостью молекулы составляет соответственно $0,14 \text{ нм}^2$ и $0,34 \text{ нм}^2$.

Адсорбцию аминокислоты углеродными нанотрубками (концентрация адсорбента $0,01\%$ масс.) проводили при температуре 293 К и постоянном перемешивании в течение 60 мин на шейкере в темноте при $\text{pH} = 6,0$. Кинетические опыты показали, что в течение этого времени достигается адсорбционное равновесие в данной системе. Определение концентрации аминокислоты до и после сорбции проводилось с точностью до 10^{-5} моль/дм³ методом двухволновой спектрофотометрии по реакции глицина с нингидрином [25].

Степень агрегации НТ и композита НТ–глицин в водной суспензии определялась по изменению мутности суспензии (двухлучевой спектрофотометр СФ-16, $\lambda = 540 \text{ нм}$) без перемешивания. Состояние высушенных образцов оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM 100СХ, «JEOL», Япония).

Измерение дзета-потенциала НТ проводили на приборе Zeta Sizer NS (Malvern, Великобритания) при комнатной температуре, диапазон градиента внешнего электрического поля составлял $6\text{--}15 \text{ В/см}$. Перед измерениями суспензия НТ ($0,01\%$ масс.) подвергалась обработке с частотой 35 кГц в течение 30 минут в ультразвуковой ванне (Tesla, Чехия). Для измерений пипеткой отбирали хорошо суспендированную среднюю фракцию суспензии. Изучали влияние добавок аминокислоты на электрокинетический потенциал НТ. Приведённые значения ζ -потенциала представляют собой средние значения из $3\text{--}5$ измерений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Адсорбция глицина нанотрубками

На рисунке 2 представлены кинетическая зависимость и изотерма адсорбции глицина нанотрубками ($\text{pH} = 6,0$). Видно, что достижение адсорбционного равновесия наблюдается через 60 минут контакта НТ с раствором глицина. Изотермы имеют ступенчатый характер с выходом на плато при равновесной концентрации глицина $C > 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и $C > 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Наличие на кривых адсорбции двух плато, и последующей восходящей ветви свидетельствует об образовании нескольких (по крайней мере, двух) слоёв адсорбата на поверхности НТ и формированию полимолекулярной островной адсорбции.

По-видимому, первое плато соответствует завершению формиро-

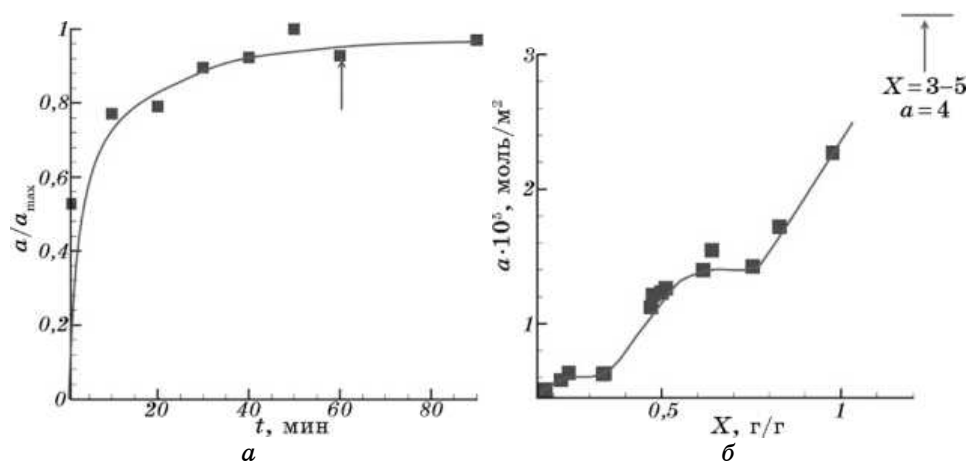


Рис. 2. Полученные для $pH = 6,0$ зависимости *a)* приведённой адсорбции глицина ($a_{max} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ моль/м²) от времени и *б)* величины адсорбции глицина от X ; здесь X — отношение начальной концентрации аминокислоты и массы навески, $X = C_{гли}/m_{нт}$, г/г.

вания мономолекулярного слоя глицина, в то время как второе плато, вероятно, указывает на формирование слоя димеров глицина. Дальнейшее увеличение адсорбции можно отнести к образованию агрегатов более высоких порядков.

Для первого плато посадочная площадка молекулы глицина на поверхности сорбента составляет $0,38 \text{ нм}^2$. Размер посадочной площадки молекулы глицина, рассчитанный по кристаллографическим данным [24] (зависит от ориентации молекулы — $0,14 \text{ нм}^2$ при адсорбции заряженной группой, т.е. вертикальной ориентации к поверхности, или $0,34 \text{ нм}^2$ при адсорбции плоской гранью/скелетом молекулы) меньше экспериментально полученных размеров молекулы глицина. Очевидно, это свидетельствует о том, что молекула глицина в мономолекулярном слое ориентирована к поверхности НТ углеродным скелетом и, частично, положительно заряженной аминогруппой к отрицательным зарядам поверхности НТ. Это и обуславливает несколько повышенное значение посадочной площадки по сравнению с необходимой для заполнения монослоя при плоской ориентации (скелетом) молекулы.

3.2. Влияние глицина на электрокинетический потенциал НТ

На рисунке 3 представлена зависимость дзета-потенциала НТ от концентрации глицина при $pH = 6,0$.

Добавление глицина в концентрации, необходимой для форми-

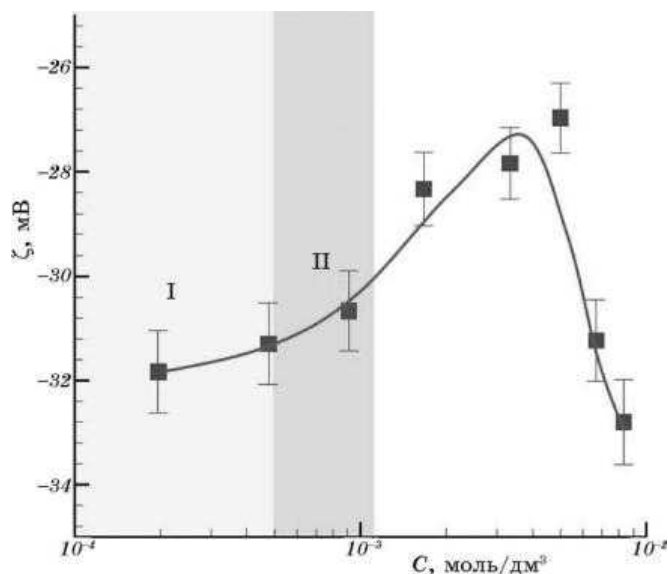


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала углеродных нанотрубок от концентрации глицина (рН = 6,0); здесь выделены области мономолекулярной адсорбции (I) и формирования бислоя (II), а невыделенный участок соответствует началу (уменьшение абсолютного значения дзета-потенциала) и завершению (увеличение абсолютного значения дзета-потенциала) формирования полислоя.

рования монослоя вещества на поверхности нанотрубок не приводит к смещению плоскости скольжения и существенному изменению величины ζ -потенциала. Адсорбционная ориентация молекулы глицина скелетом/плоскостью так же подтверждается измерениями дзета-потенциала, поскольку при таком расположении молекулы не происходит изменения поверхностного заряда НТ (нет компенсационных зарядовых эффектов).

Существенные изменения начинаются при формировании би- и особенно полислоя глицина на НТ. Эти изменения могут быть связаны со смещением плоскости скольжения углеродных нанотрубок под действием адсорбированного глицина, что объясняет первоначальное (после образования монослоя) умеренное снижение абсолютных значений дзета-потенциала (от -32 мВ до -26 мВ). Последующая адсорбция аминокислоты, молекулы которой при исследованном рН представляют собой цвиттер-ионы, приводит к заметному росту отрицательных значений электрического потенциала (до -34 мВ). Прохождение электрического потенциала через максимум при увеличении концентрации 1-1-зарядного электролита обычно объясняют влиянием ионной силы на поляризацию двойного электрического слоя во внешнем электрическом поле и/или вкладом в

поверхностной проводимости в электрофорез [26, 27]. Обнаруженная нами сложная зависимость для органических ионов является необычной и подтверждает универсальность развиваемых в работах [18, 26, 27] представлений.

3.3. Влияния глицина на агрегацию углеродных нанотрубок

На рисунке 4 представлена зависимость нормированной оптической плотности суспензий НТ и НТ + глицин от времени эксперимента для значения рН суспензии 6,0. Отметим, что полученные суспензии являлись седиментационно неустойчивыми.

Видно, что адсорбция глицина нанотрубками влияет на устойчивость водной суспензии НТ на временном участке $t \leq 5$ мин, тогда как при $t \geq 20$ мин устойчивость суспензий НТ и НТ + глицин одинакова. Очевидно, что наименее устойчивые частички, которые одновременно имеют наибольший размер, седиментируют на протяжении первых пяти минут. На участке времени между 5 и 20 мин (выделен контуром) отмечается существенная дестабилизация системы, при которой, видимо, происходит медленная агрегация мелких частичек НТ и НТ + глицин, которые в дальнейшем седиментируют. На 75-ой минуте эксперимента провели оценку состоя-

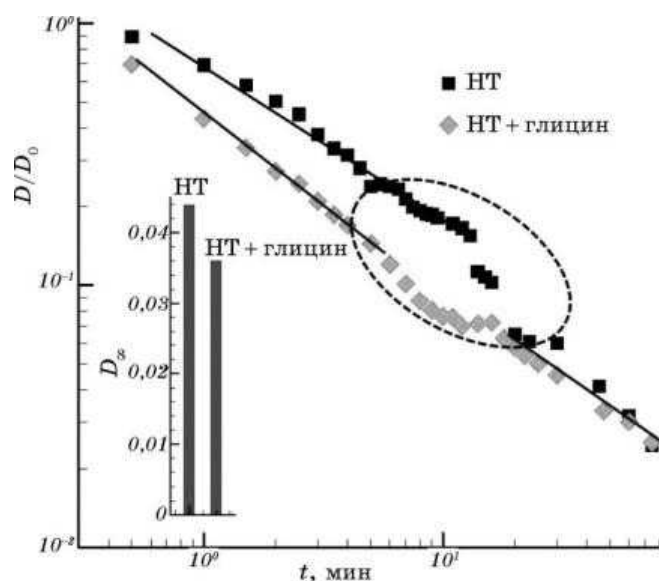


Рис. 4. Кинетика агрегации НТ и комплекса НТ + глицин при рН = 6,0; здесь D_0 — оптическая плотность суспензий в момент времени $t = 0$. На врезке показаны значения абсолютной оптической плотности D_∞ суспензий при времени $t \rightarrow \infty$.

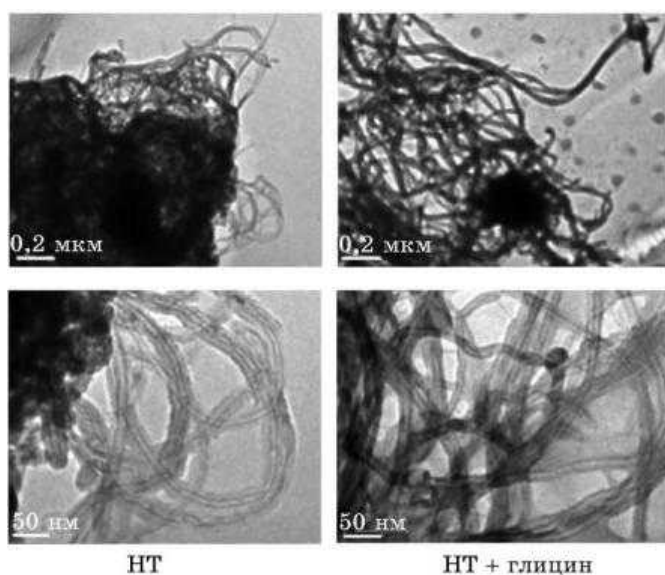


Рис. 5. ПЭМ-изображения НТ и комплекса НТ + глицин при $\text{pH} = 6,0$.

ния агрегатов НТ и НТ + глицин (см. врезку рис. 4) по величине оптической плотности. Видно, что для НТ + глицин величина D_{∞} меньше, чем для нативных НТ, что свидетельствует о меньшем размере агрегатов НТ + глицин.

Комплекс НТ + глицин менее седиментационно устойчив, чем суспензия НТ, по всей вероятности, за счёт большего размера частиц и/или их большей разрыхлённости (рис. 5).

На рисунке 5 видно, что НТ в водной среде представляют собой достаточно большие компактные/плотные агрегаты, содержащие небольшое количество индивидуальных нанотрубок по периферии. При этом НТ не окружены оболочкой. Для композитов НТ + глицин ($\text{pH} = 6,0$) практически отсутствуют компактные/плотные агрегаты. Агрегаты НТ + глицин меньше агрегатов НТ и полностью «распушённые»; НТ покрыты достаточно плотным слоем, очевидно, аминокислоты (см. рис. 5). Таким образом, адсорбция глицина углеродными нанотрубками приводит к образованию крупных хлопьеподобных агрегатов НТ, т.е. аминокислота вызывает не стерическую стабилизацию, а флокуляцию нанотрубок.

4. ВЫВОДЫ

Адсорбция глицина углеродными нанотрубками имеет многоступенчатый характер. Экспериментальные посадочные площадки для области мономолекулярного заполнения являются большими, чем

теоретически рассчитанные, что свидетельствует о взаимодействии глицина с поверхностью НТ не только скелетом молекулы но, частично, и положительно заряженной аминогруппой. Электрокинетический потенциал НТ как функция концентрации аминокислоты проходит через максимум, и он существенно меняется только в области полимолекулярной адсорбции. Наблюдаемая зависимость объясняется одновременным, но разнонаправленным влиянием на электрофорез сжатия двойного электрического слоя и его поляризации во внешнем электрическом поле при изменении ионной силы раствора. Адсорбция глицина не приводит к стерической стабилизации суспензий НТ, а усиливает степень агрегации гибридных частиц.

Автор выражает благодарность за помощь в интерпретации результатов и полезное обсуждение статьи проф. Ш. Барань.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).
2. A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **9**: 674 (2005).
3. M. Foldvari and M. Bagonluri, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, **4**: 173 (2008).
4. M. Park, L. N. Cella, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, *Biosens. Bioelectron.*, **26**: 1297 (2010).
5. B. Sitharaman, X. F. Shi, X. F. Walboomers, H. B. Liao, V. Cuijpers, L. J. Wilson, A. G. Mikos, and J. A. Jansen, *Bone*, **43**: 362 (2008).
6. X. F. Shi, B. Sitharaman, Q. P. Pham, F. Liang, K. Wu, W. E. Billups, L. J. Wilson, and A. G. Mikos, *Biomaterials*, **28**: 4078 (2007).
7. H. J. Lee, J. Park, O. J. Yoon, H. W. Kim, D. Y. Lee, D. H. Kim, W. B. Lee, N. E. Lee, J. V. Bonventre, and S. S. Kim, *Nat. Nanotechnol.*, **6**: 121 (2011).
8. E. W. Keefer, B. R. Botterman, M. I. Romero, A. F. Rossi, and G. W. Gross, *Nat. Nanotechnol.*, **3**: 434 (2008).
9. V. Martinelli, G. Cellot, F. M. Toma, C. S. Long, J. H. Caldwell, L. Zentilin, M. Giacca, A. Turco, M. Prato, L. Ballerini, and L. Mestroni, *Nano Lett.*, **12**: 1831 (2012).
10. J. Meng, L. Song, J. Zhong, C. Wang, H. Kong, Z. Wu, H. Xu, and S. Xie, *Solid State Phenom.*, **121–123**: 781 (2007).
11. M. V. Manilo, T. A. Alekseeva, I. A. Ar'ev, and N. I. Lebovka, *Colloid J.*, **73**, No. 2: 244 (2011).
12. B. S. Wong, S. L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H. K. Ho, W. H. Ang, and G. Pastorin, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65**: 1964 (2013).
13. T. Thomas, R. J. Mascarenhas, B. E. K. Swamy, P. Martis, Z. Mekhalif, and B. S. Sherigara, *Colloids Surfaces B. Biointerfaces*, **110**: 458 (2013).
14. J. Zheng, W. Song, L. Wang, J. Lu, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, H. Li, Zh. Gao, L. Lai, G. Li, and W. N. Mei, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 6376 (2009).
15. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Chem. Phys. Lett.*, **457**: 185 (2008).
16. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 310

- (2008).
17. M. D. Ganji and A. Bakhshandeh, *Phys. B*, **406**: 4453 (2011).
 18. M. Manilo, N. Lebovka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.*, **462**: 211 (2014).
 19. Ю. И. Тарасевич, *Поверхностные явления на дисперсных материалах* (Киев: Наукова думка: 2011).
 20. C. B. Ching and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. J.*, **40**, No. 1: B1 (1989).
 21. J. L. Haynes, *Surf. Sci.*, **10**, No. 3: 327 (1968).
 22. J. L. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, No. 2: 282 (1970).
 23. S. Moitra, G. L. Mundhara, and J. S. Tiwari, *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, No. 2: 420 (1988).
 24. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия* (Москва: Издательство АН СССР: 1955).
 25. И. М. Куренман, *Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений* (Москва: Химия: 1975).
 26. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, *Электрофорез* (Москва: Наука: 1976).
 27. S. Barany, *Adv. Colloid A. Interf. Sci.*, **75**: 45 (1998).

REFERENCES

1. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).
2. A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **9**: 674 (2005).
3. M. Foldvari and M. Bagonluri, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, **4**: 173 (2008).
4. M. Park, L. N. Cella, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, *Biosens. Bioelectron.*, **26**: 1297 (2010).
5. B. Sitharaman, X. F. Shi, X. F. Walboomers, H. B. Liao, V. Cuijpers, L. J. Wilson, A. G. Mikos, and J. A. Jansen, *Bone*, **43**: 362 (2008).
6. X. F. Shi, B. Sitharaman, Q. P. Pham, F. Liang, K. Wu, W. E. Billups, L. J. Wilson, and A. G. Mikos, *Biomaterials*, **28**: 4078 (2007).
7. H. J. Lee, J. Park, O. J. Yoon, H. W. Kim, D. Y. Lee, D. H. Kim, W. B. Lee, N. E. Lee, J. V. Bonventre, and S. S. Kim, *Nat. Nanotechnol.*, **6**: 121 (2011).
8. E. W. Keefer, B. R. Botterman, M. I. Romero, A. F. Rossi, and G. W. Gross, *Nat. Nanotechnol.*, **3**: 434 (2008).
9. V. Martinelli, G. Cellot, F. M. Toma, C. S. Long, J. H. Caldwell, L. Zentilin, M. Giacca, A. Turco, M. Prato, L. Ballerini, and L. Mestroni, *Nano Lett.*, **12**: 1831 (2012).
10. J. Meng, L. Song, J. Zhong, C. Wang, H. Kong, Z. Wu, H. Xu, and S. Xie, *Solid State Phenom.*, **121–123**: 781 (2007).
11. M. V. Manilo, T. A. Alekseeva, I. A. Ar'ev, and N. I. Lebovka, *Colloid J.*, **73**, No. 2: 244 (2011).
12. B. S. Wong, S. L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H. K. Ho, W. H. Ang, and G. Pastorin, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65**: 1964 (2013).
13. T. Thomas, R. J. Mascarenhas, B. E. K. Swamy, P. Martis, Z. Mekhalif, and B. S. Sherigara, *Colloids Surfaces B. Biointerfaces*, **110**: 458 (2013).
14. J. Zheng, W. Song, L. Wang, J. Lu, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, H. Li, Zh. Gao, L. Lai, G. Li, and W. N. Mei, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 6376 (2009).
15. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Chem. Phys. Lett.*, **457**: 185 (2008).

16. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 310 (2008).
17. M. D. Ganji and A. Bakhshandeh, *Phys. B*, **406**: 4453 (2011).
18. M. Manilo, N. Lebovka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.*, **462**: 211 (2014).
19. Yu. I. Tarasevich, *Poverkhnostnyye Yavleniya na Dispersnykh Materialakh* [Surface Phenomena on the Dispersed Materials] (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
20. C. B. Ching and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. J.*, **40**, No. 1: B1 (1989).
21. J. L. Haynes, *Surf. Sci.*, **10**, No. 3: 327 (1968).
22. J. L. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, No. 2: 282 (1970).
23. S. Moitra, G. L. Mundhara, and J. S. Tiwari, *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, No. 2: 420 (1988).
24. A. I. Kitaigorodsky, *Organicheskaya Kristalloghimiya* [Organic Crystal Chemistry] (Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR: 1955) (in Russian).
25. I. M. Korenman, *Fotometricheskij Analiz. Metody Opredeleniya Organicheskikh Soedineniy* [Photometric Analysis. Methods of Determination of Organic Compounds] (Moscow: Khimiya: 1975) (in Russian).
26. S. S. Dukhin and B. V. Deryagin, *Ehлектрофорез* (Electrophoresis) (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
27. S. Barany, *Adv. Colloid A. Interf. Sci.*, **75**: 45 (1998).