

И.Г. ТАНАНАЕВ, Г.Э. ФОЛМАНИС, М.А. ФЕДОТОВ, Л.В. КОВАЛЕНКО

Получение коллоидных растворов селена диспергационными методами

Опыты по получению коллоидного раствора селена проводились лазерной абляцией, ультразвуковым и механическим диспергированием селена. Мишенью в работе служил элементарный селен марки ОСЧ. Лазерной абляцией получены коллоидные растворы селена с частицами размером в среднем ~50–60 и ~400 нм. Использование ультразвуковой ванны в водной среде позволяет получать частицы размером в среднем ~200 нм, а ультразвуковой стержневой колебательной системы – частицы средним размером порядка 100 нм. На графиках распределения размеров частиц с учетом числа частиц при механическом диспергировании присутствуют пики средних значений 100 и 150 нм. Диспергационными методами приготовлены водные коллоидные растворы селена с целью его применения в биологических исследованиях.

Ключевые слова: селен, наноструктуры, диспергационный метод, лазерная абляция, коллоидный раствор.

Production of colloidal solutions of selenium by dispersion methods. I.G. TANANAEV (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), G.E. FOLMANIS, M.A. FEDOTOV, L.V. KOVALENKO (Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow).

Experiments on obtaining a colloidal solution of selenium were carried out by laser ablation, ultrasonic and mechanical dispersion of selenium. The target in the work was elementary selenium of the «ОСЧ» grade. Laser ablation resulted in colloidal solutions of selenium with particles having an average size of ~50–60 and ~400 nm. With the help of an ultrasonic bath in an aqueous medium, particles with an average size of ~200 nm were obtained. The ultrasonic rod oscillatory system allows obtaining particles with an average size of about 100 nm. The distribution graphs of the number of particles for mechanical dispersion have peaks of average values of 100 and 150 nm. Dispersing methods were used to prepare aqueous colloidal solutions of selenium for its use in biological research.

Key words: selenium, nanostructures, dispersive method, laser ablation, colloidal solution.

Введение

В начале 60-х годов XX в. селен в связи с установлением его антиоксидантных свойств стали рассматривать как эссенциальный микроэлемент, необходимый для жизни человека и животных. Основной функцией микроэлемента является защита организма от оксидантного стресса. Для обеспечения физиологических потребностей человека перспективно использование элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [6]. При переходе в наноразмерное состояние изменяются некоторые фундаментальные характеристики вещества, в том числе его биологические свойства [1].

*ТАНАНАЕВ Иван Гундарович – доктор химических наук, заведующий лабораторией, профессор (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ФОЛМАНИС Гундар Эдуардович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, ФЕДОТОВ Михаил Александрович – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, КОВАЛЕНКО Лев Васильевич – доктор технических наук, заведующий лабораторией (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва).
*E-mail: geokhi@mail.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00129-18-00 Института металлургии и материаловедения РАН и государственного задания 0265-2018-0002 Института химии Дальневосточного отделения РАН.

Диспергационные методы представляют собой механизм получения наночастиц, который называется «сверху–вниз», поскольку в процессе диспергирования происходит уменьшение размеров материала до наномасштабов. Наиболее распространенным способом диспергирования является лазерная абляция с использованием воды как экологически чистого растворителя [4]. Стабилизация получаемых наночастиц селена обеспечивается с помощью различных полимеров [2, 5, 7]. Технологический процесс позволяет строго контролировать образование наночастиц. Однако аппаратура для лазерной абляции весьма дорога, что сдерживает широкое распространение этого метода. Как альтернативу можно рассматривать ультразвуковое и механическое диспергирование [3, 8–10]. В последние годы процесс измельчения ультразвуком находит применение в лабораторной практике для получения нанопорошков металлов с частицами менее 100 нм. Во время ультразвукового диспергирования под действием ударных волн и кавитационных струй твердое вещество переходит в дисперсное состояние. Измельчение в установках механического диспергирования происходит за счет ударного и истирающего воздействия.

Цель данного исследования – сравнить диспергационные методы приготовления водного коллоидного раствора селена с целью его применения в биологических исследованиях.

Экспериментальная часть

Опыты по получению коллоидного раствора селена проводились лазерной абляцией, ультразвуковым и механическим диспергированием селена. Использовался элементарный селен марки ОСЧ. В качестве среды распыления применялась бидистиллированная вода, причем жидкость принудительно не перемешивалась. Твердотельный лазер имел длину волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе составляла 2,50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов 2 Гц. Для создания в жидкостях интенсивной кавитирующей зоны использовались ультразвуковая ванна УЗВ-1,3 («Сапфир», Россия), рабочая частота которой составляла 35 кГц при мощности генератора 50 Вт, а также диспергатор ЛУЗД-0,5К («Криамид», Россия) со стержневой пьезокерамической колебательной системой, имеющий частоту 22,4 кГц при мощности 0,3 кВт. В качестве источника механических воздействий применялся вибрационно-полировальный станок Metapolan-2 с частотой вибраций 100 Гц.

Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электроники РАН. Концентрация селена в водном растворе измерялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ULTIMA 2 (HORIBA Jobin Yvon, Франция). Распределение частиц по размерам оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Дзета-потенциал частиц селена в водной среде определялся тем же прибором. Известно, что в результате теплового движения частицы дисперсной фазы в коллоидных системах совершают хаотические движения, изменяя направление $\sim 10^{14}$ раз в секунду, поэтому на приборе ДРС проводилось несколько последовательных измерений. Водородный показатель измеряли при помощи прибора рН-метр S220-Kit (Mettler Toledo, Швейцария). Микрофотографии частиц селена получены на растровом электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды).

Обсуждение результатов

Лазерная абляция. Распределение частиц селена по размерам после лазерной абляции приведено на рис. 1. Из представленных графиков следует, что во время лазерной

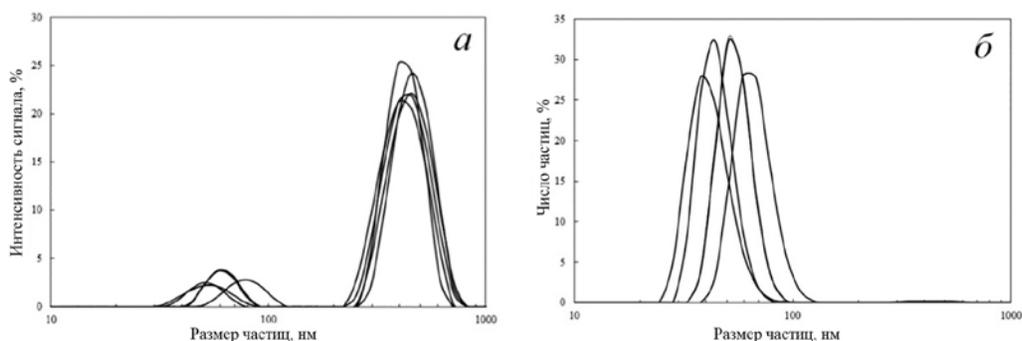


Рис. 1. Распределение частиц по размерам во время лазерной абляции селена в водной среде: *a* – с учетом интенсивности сигнала; *б* – с учетом количества частиц селена. Дзета-потенциал водного коллоидного раствора селена составляет порядка -14,6 мВ

абляции образуются частицы как наноразмерного, так и субмикронного диапазонов. Интенсивность сигнала указывает на наличие частиц размером в среднем ~50–60 и ~400 нм. На графике распределения частиц по размерам с учетом их количества наблюдается только один максимум в области 40–50 нм. Это позволяет утверждать, что крупные частицы присутствуют в незначительном количестве, они постепенно оседают.

Ультразвуковая ванна. Распределение частиц селена по размерам в коллоидном растворе, полученном диспергированием в ультразвуковой ванне, приведено на рис. 2. При диспергировании в ванне в распределении частиц виден один пик, который образуют частицы среднего размера. В распределении по размерам с учетом интенсивности сигнала присутствует пик, соответствующий частицам размером в среднем ~200 нм, с учетом числа частиц средний размер сдвигается в сторону меньших значений.

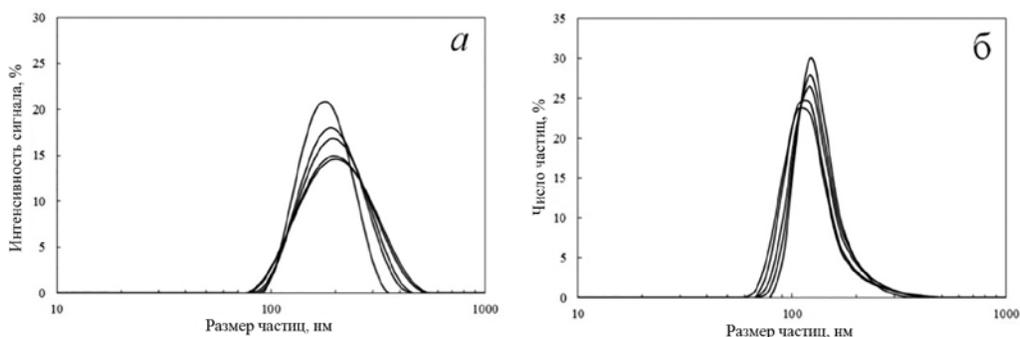


Рис. 2. Распределение частиц по размерам во время диспергирования селена в ультразвуковой ванне в водной среде: *a* – с учетом интенсивности сигнала; *б* – с учетом количества частиц селена. Дзета-потенциал водного коллоидного раствора селена составляет порядка -14,4 мВ

Во время диспергирования в ультразвуковой ванне определенное значение имеет материал сосуда, в котором осуществляется процесс. Нами проведен опыт по получению коллоидного раствора селена в трех сосудах: кварцевом марки КУ-1 (ГОСТ 15130-86), стеклянном марки ХС (ГОСТ 25336-82) и в сосуде из полиэтилентерефталата РЕТ (ГОСТ Р 50962-96). Водородный показатель (рН) исходной бидистиллированной воды равнялся 6,2. Наименее кислая среда выявлена в кварцевом сосуде (рН = 6,14), в стеклянном водородный показатель составлял 5,29, а наиболее кислая среда фиксировалась в пластиковом сосуде (рН = 4,92). Судя по значению дзета-потенциала, коллоидный раствор селена наиболее устойчив в кварцевом сосуде (-14,2 мВ), менее устойчив в стеклянном (-7,03 мВ) и пластиковом (-5,59 мВ) сосудах.

Известно, что во время диспергирования в ванне энергия звуковой волны, передающаяся мишени, определяется соотношением скорости ее распространения, плотностью материала стенки и модулем упругости среды прохождения. Характеристики материалов стенки сосудов приведены в табл. 1, из которой видно, что наиболее высокая скорость распространения ультразвуковых волн, наибольшие плотность и модуль упругости у кварца. Далее по этим показателям следуют стекло и полиэтилентерефталат.

Таблица 1

Характеристики материалов стенки сосуда

Материал	Скорость распространения ультразвуковых волн, м/с	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, ГПа
Кварц	5930	2650	71,4
Стекло	5500	2500	65,4
Пластик	2350	1360	2,5
Вода	1490	998,2	2,1

Наименьшее падение значения рН (6,14) по сравнению с исходной бидистиллированной водой (6,2) наблюдается в кварцевом сосуде. Как указывалось выше, в нем получен и наиболее устойчивый коллоидный раствор со значением дзета-потенциала -14,2 мВ. Дальнейшие исследования необходимо направить на получение исключительно наноразмерной фракции в коллоидном растворе селена.

Ультразвуковая стержневая колебательная система. Распределение частиц по размерам с учетом их числа в коллоидном растворе, полученном диспергированием селена при помощи стержневой колебательной системы, приведено на рис. 3. Из рис. 3 видно, что

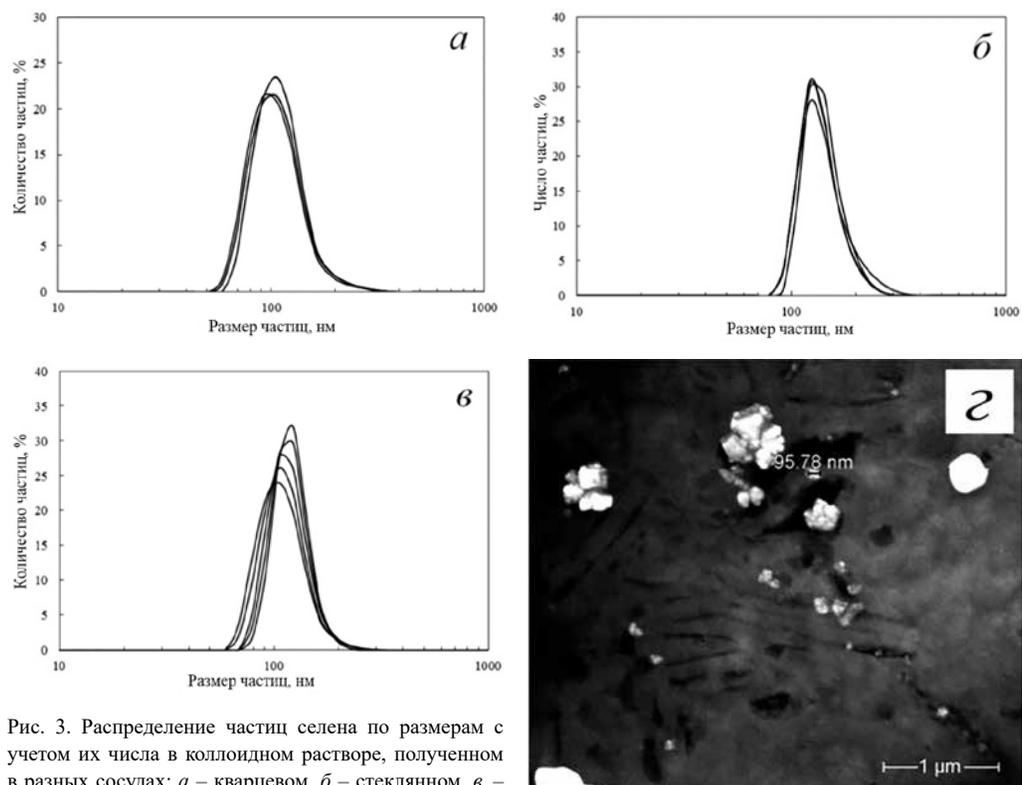


Рис. 3. Распределение частиц селена по размерам с учетом их числа в коллоидном растворе, полученном в разных сосудах: *a* – кварцевом, *б* – стеклянном, *в* – пластмассовом, *г* – микрофотография агрегатов частиц, полученных в кварцевом сосуде

характер распределения частиц для всех исследованных сосудов практически одинаков. Микрофотография демонстрирует склонность частиц к образованию агрегатов.

Наблюдаются различия в значениях дзета-потенциала: для кварцевого сосуда он составляет -23,4, стеклянного – -13,7, пластмассового – -12,6 мВ.

В табл. 2 даются характеристики коллоидных растворов селена, полученных ультразвуковым диспергированием в различных сосудах.

Таблица 2

Характеристики коллоидных растворов селена, полученных ультразвуковым диспергированием в сосудах из различных материалов

Материал	рН		Дзета-потенциал, мВ	
	Ванна	Стержень	Ванна	Стержень
Кварц	6,14	6,27	-14,2	-23,4
Стекло	5,29	6,09	-7,03	-13,7
Пластик	4,92	6,26	-5,59	-12,6

Механическое диспергирование. На рис. 4 приведено распределение частиц селена в коллоидном растворе, полученном механическим диспергированием с учетом интенсивности сигнала (рис. 4а) и количества частиц (рис. 4б). Из распределения частиц по размерам следует, что в коллоидном растворе присутствуют частицы размером в среднем ~200 нм и осколки более крупных размеров. В то же время на графике распределения с учетом количества частиц наблюдаются пики средних значений 100 и 150 нм. В распределении по числу частиц крупные осколки не регистрируются. Осколков мало, но они занимают значительный объем. Дзета-потенциал водного коллоидного раствора селена составляет порядка -13,8 мВ.

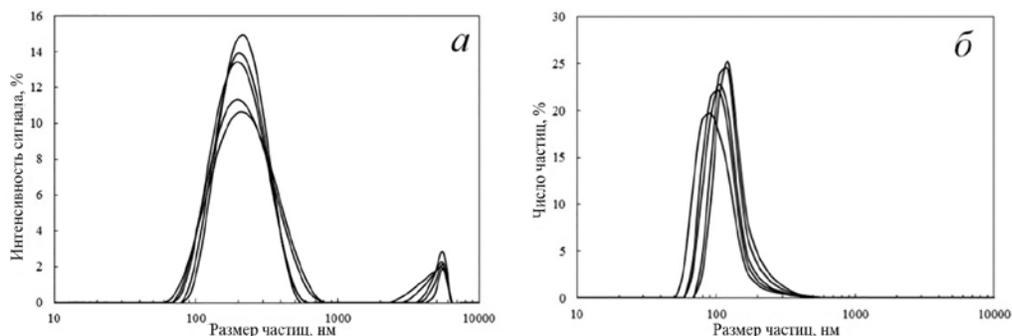


Рис. 4. Распределение частиц селена в коллоидном растворе, полученном механическим диспергированием: а – с учетом интенсивности сигнала, б – с учетом количества частиц селена

Выводы

Результаты исследования подтверждают возможность получения коллоидных растворов селена диспергационными методами.

Под воздействием лазерных импульсов пластина селена, помещенная в водную среду, образует коллоидный раствор, содержащий как наночастицы, так и частицы размером до 400 нм.

Свойства коллоидного раствора селена зависят от вида облучения ультразвуком и материала сосуда, в котором протекает процесс обработки.

Под воздействием механической вибрации гранулы селена в водной среде образуют коллоидный раствор, содержащий наночастицы и осколки размером до 500 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зотова Е.С., Арсентьева И.П., Северьянова И.В. Структура и свойства биологически активных наночастиц железа // *Сталь*. 2008. № 2. С. 78–81.
2. Киппер А.И., Боровикова Л.Н., Яковлев И.В., Писарев О.А. Синтез и свойства органо-неорганических композитов на основе дауномицина, поливинилпирролидона и наночастиц селена // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91, № 1. С. 131–136.
3. Ковтун Г.П., Вережкин А.А. *Наноматериалы: технологии и материаловедение*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 73 с.
4. Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Воронов В.В. и др. Наночастицы, полученные при лазерной абляции селеновой мишени в воде, и их биодоступность // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42, № 11. С. 1042–1044.
5. Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. Синтез в сложных эмульсиях органо-неорганических амфифильных сорбентов со специфическим средством к глюкозе // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90, № 6. С. 746–755.
6. Храмов А.Г., Серов А.В., Мирошниченко М.В. Нульвалентный селен в технологии молочных продуктов // *Молочная пром-сть*. 2012. № 6. С. 78–79.
7. Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Баклагина Ю.Г. и др. Формирование композита на основе наночастиц Se, стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-пленок целлюлозы *Acetobacter xylinum* // *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80, № 9. С. 1516–1524.
8. Bishop K.J., Wilmer C.E., Soh S., Grzybowski B.A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly // *Small*. 2009. Vol. 5, N 14. P. 1600–1630.
9. Cabanas-Polo S., Suslick K.S., Sanchez-Herencia A.J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011. Vol. 18, N 4. P. 901–906.
10. Geganken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. Vol. 11, N 2. P. 47–55.