УДК 541.64 + 678.744

ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

[1]Власов Р.В., [2]Малышко В.В., [1]Федосов С.Р., [1]Шашков Д.И.

[1]ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар, e-mail: cybargentum@mail.ru;

[2]ГБОУ ВПО «Кубанский государственный медицинский университет», Краснодар, e-mail: Intro-2@rambler.ru

Был проведен сравнительный анализ размеров, оптических свойств и агрегативной устойчивости наночастиц серебра в водных растворах через месяц, полгода и год от момента синтеза. Показано, что наночастицы, синтезированные с использованием комплексного одновременного применения ряда физических факторов: ультрафиолетового излучения, ультразвука и равномерного перемешивания, полученные в условиях изоляции от атмосферного воздуха, имеют меньший размер (до 10 нм) и более однородное по нему распределение. Отмечены в том числе их меньшая агрегация под действием растворов электролитов различных концентраций и увеличение срока хранения по сравнению с частицами, синтезированными без приведенных выше условий. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации условий получения наночастиц серебра в водных растворах.

Ключевые слова: серебро, наночастицы, агрегативная устойчивость, коагуляция

OPTIMIZATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL CONDITIONS USED TO PRODUCE SILVER NANOPARTICLES

[1]Vlasov R.V., [2]Malyshko V.V., [1]Fedosov S.R., [1]Shashkov D.I.

[1]Kuban state university, Krasnodar, e-mail: cybargentum@mail.ru;

[2]Kuban state medical university, Krasnodar, e-mail: Intro-2@rambler.ru

A comparative analysis of the size, optical properties and aggregate stability of silver nanoparticles in aqueous solutions in a month, six months and a year from the time of synthesis. It has been shown that nanoparticles synthesized using the simultaneous application of a number of complex physical factors: ultraviolet radiation, ultrasound and uniform mixing, resulting in the isolation of the air are smaller in size (10 nm) and more uniform distribution thereon. It is noted, including them less aggregation by the action of the electrolyte solutions of various concentrations and increased shelf life compared with the particles synthesized without the above conditions. The data obtained can be used to optimize the conditions for obtaining the silver nanoparticles in aqueous solutions.

Keywords: silver, nanoparticles, aggregate stability, coagulation

В последнее время в связи с нарастающей аллергизацией [5] населения и развитием различных побочных эффектов [11] при приеме антибиотических препаратов для лечения различных микробных инфекций все большее значение приобретают препараты на основе серебра. Это связано с тем, что ионы серебра имеют широкий спектр антимикробной активности [6, 8, 10] и обладают меньшими побочными эффектами, выработка резистентности у бактерий к ионам серебра не обнаружена [13]. С недавнего времени также приобрели актуальность препараты серебра в форме наночастиц, так как они создают депо ионов серебра и позволяют поддерживать равномерное содержание ионов серебра в растворе в течение длительного времени. Также наночастицы серебра обладают более выраженной антимикробной активностью благодаря иным механизмам воздействия на микробную клетку, чем ионы [2, 8].

На сегодняшний день существует множество методов синтеза наночастиц серебра, однако большинство из них используют в своей основе токсичные реагенты, используемые либо для стабилизации получаемых наночастиц, либо для восстановления ионов серебра. В то же время для использования наночастиц в медико-биологических целях необходимо исключить использование токсичных веществ на каком-либо этапе синтеза [12, 7].

Еще одной актуальной проблемой остается устойчивость при хранении образующихся нанокластеров серебра, так как многие из них склонны коагулировать [4] под действием кислорода воздуха [3, 9] и испарения компонентов раствора при хранении и синтезе.

Целью исследования явилась оптимизация физико-химических условий получения наночастиц серебра для увеличения срока хранения полученных растворов

и сохранения возможности их медико-биологического применения.

Материалы и методы исследования

Наночастицы серебра были получены разработанным методом кавитационно-диффузионного фотохимического восстановления. Синтез наночастиц осуществляли путем восстановления ионов серебра в водном растворе в присутствии биосовместимых лигандов-стабилизаторов (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль) при совместном воздействии ультрафиолетового излучения длиной волны 280–400 нм и ультразвуковых волн частотой 1,7 МГц. Для оценки размеров полученных наночастиц была проведена их электронная микроскопия на микроскопе JEOLJSM-7500F в режиме SEI, LEI, COMPO и ADD с ускоряющим напряжением от 2 до 10 кВ, в зависимости от индивидуальных особенностей образца. Исследование производили непосредственно на момент синтеза, через месяц, полгода и год от их получения. Измерение оптической плотности полученных растворов проводилось на фотометре КФК-3.

Также производили оценку агрегативной устойчивости с помощью растворов электролитов [1] NaCl и Na_3PO_4 в концентрациях 1, 5 и 10 % соответственно на момент синтеза, через месяц, полгода и год от его начала.

Работа выполнена в рамках программы УМНИК-2014, проводимой Федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (инновационный проект, государственный контракт № 3601ГУ1/2014 вн. № 0004193).

Результаты исследования и их обсуждение

При анализе данных электронной микроскопии полученных растворов наночастиц серебра можно отметить следующее: при получении наночастиц описанным выше методом порядка 25 % наночастиц имеют средний размер 20–30 нм, 50 % частиц – средний размер приблизительно 10–15 нм (рис. 1), спустя месяц распределение по размерам принципиально не изменяется.

Через полгода и год от момента их получения 50 % частиц имели средний размер 20–30 нм, а доля частиц с размером 10–15 нм снизилась до 30 %. Максимум оптической плотности водных растворов наночастиц серебра, измеренный на фотоэлектрокалориметре, находился в области 410 нм (рис. 2) и оставался неизменным по прошествии всех указанных выше временных промежутков от момента синтеза, что также говорит о минимальной агрегации частиц при хранении.

Анализ агрегативной устойчивости показал, что полученные растворы устойчивы на всем диапазоне концентраций растворов NaCl и Na_3PO_4 на всем промежутке хранения от момента их получения.

Также были синтезированы водные растворы наночастиц серебра того же качественного и количественного состава, но в отсутствии ультразвуковых волн в процессе их получения. Проведенная электронная микроскопия показала, что в данных образцах наблюдался больший разброс по размерам частиц: по размерам частицы можно разделить на два вида: со средним размером 20 нм (приблизительно 50 %) и средним размером около 100 нм (50 %) (рис. 3).

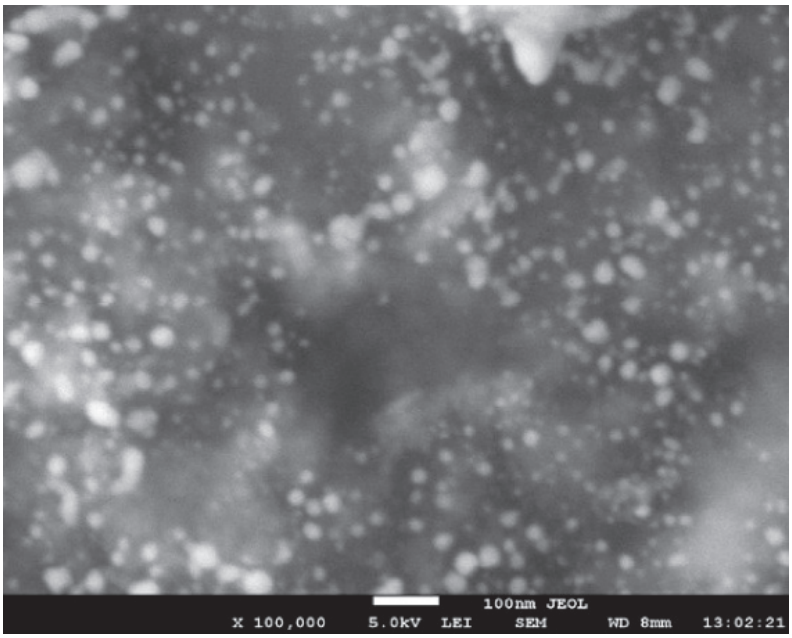

Рис. 1. Электронная микроскопия наночастиц серебра, полученных с применением ультразвука на момент синтеза

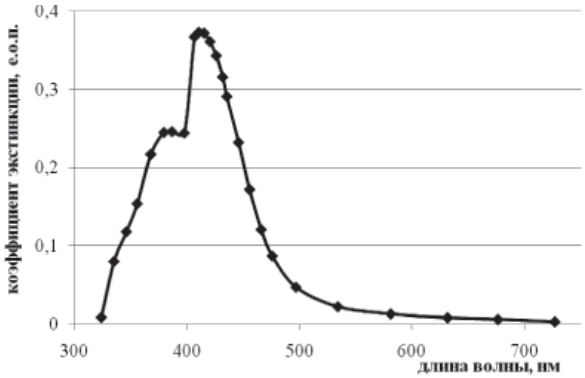

Рис 2. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра, полученных с применением ультразвука на момент синтеза

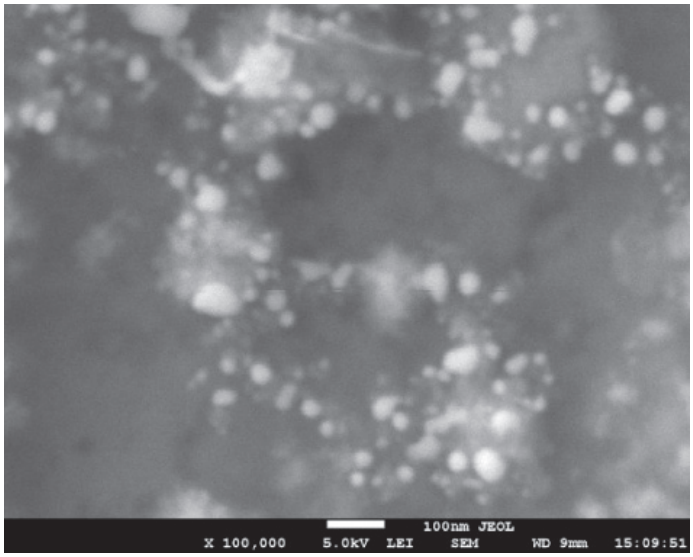

Рис. 3. Электронная микроскопия наночастиц серебра, полученных без применения ультразвука на момент синтеза

Спустя месяц доля частиц с размером 100 нм возросла до 70%, а через полгода и год частицы образовали крупные бесформенные агрегаты размером более 1 мкм с сорбированными на поверхности частицами со средним размером 20–30 нм. По данным фотоэлектрокалориметрии происходило смещение максимума поглощения раствора с течением времени от 440 до 480–500 нм (рис. 4), что также говорит об агрегации наночастиц.

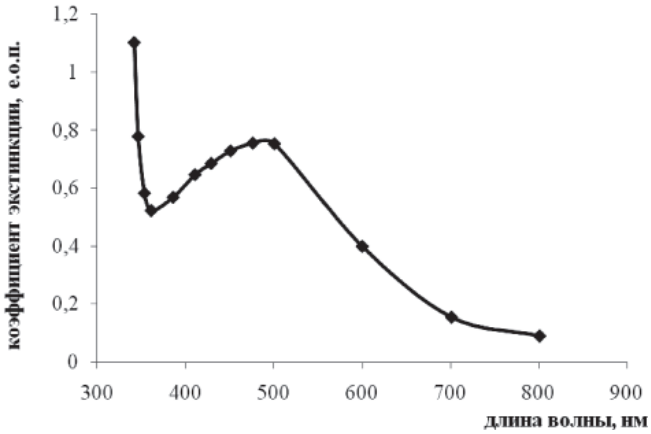

Рис 4. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра, полученных без применения ультразвука на момент синтеза

При исследовании агрегативной устойчивости полученных растворов выявили коагуляцию к 5% растворам NaCl и Na_3PO_4 непосредственно после синтеза и ее сохранение спустя один месяц после синтеза, в том числе и к 1% растворам NaCl и Na_3PO_4, что связано с укрупнением наночастиц.

Выводы

В процессе получения наночастиц серебра показан положительный эффект совместного применения физических факторов: ультрафиолетового излучения, ультразвука на формирование размера наночастиц и их дальнейшую устойчивость при хранении. Комплексное воздействие ультразвука в процессе синтеза наночастиц позволяет механически диспергировать крупные частицы или агломераты наночастиц, приводя тем самым к более однородному распределению и уменьшению их размера.

Список литературы

1. Баранов В.Я., Фролов В.И. Электрокинетические явления: учебное пособие по курсу «Физическая и коллоидная химия» для студентов, обучающихся по направлению 130500 «Нефтегазовое дело», специальности 130503 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений». – М., 2007. – С. 163.

2. Барышев М.Г., Басов А.А., Джимак С.С. Влияние низкоинтенсивных факторов на живые системы: монография. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2013. – 183 с.

3. Вегера А.В. Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства наночастиц серебра: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2006. – С. 37–38.

4. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Известия Томского политехнического университета. – 2006. –Т. 309, № 5. – С. 60–63.

5. Воронина Н.В., Упницкий А.А. Анализ нежелательных побочных реакций на лекарственные средства в ЛОР отделении стационара // Лечебное дело. – 2007. – № 3. – С. 25–28.

6. Голубева О.Ю., Шамова О.В., Орлов Д.С., Пазина Т.Ю., Болдина А.С., Дроздова И.А., Кокряков В.Н. Синтез и исследование антимикробной активности биоконъюгатов наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 1. – С. 107–115.

7. Золотухина Е.В. Кравченко Т.А., Пешков С.В. Способ получения наночастиц серебра. Патент на изобретение no. 2385293 Российская Федерация. C01G 5/00, B82B 3/00. 27.03.2010. Б. 9. 7 с.

8. Качанова О.А., Федосов С.Р., Малышко В.В., Басов А.А., Архипенко М.В., Чернобай К.Н. Антибактериальная активность некоторых коллоидных форм наносеребра в отношении неферментирующих грамотрицательных бактерий // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №. 2. – С. 320.

9. Михиенкова А.И., Муха Ю.П. Наночастицы серебра: характеристика и стабильность антимикробного действия коллоидных растворов // Environment & health. – 2011. – № 1. – С. 55–59.

10. Муха Ю.П., Еременко А.М., Смирнова Н.П., Михиенкова А.И., Корчак Г.И., Горчев В.Ф., Чунихин А.Ю. Антимикробная активность стабильных наночастиц серебра заданного размера // Прикладная биохимия и микробиология. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 215.

11. Никитин А.В., Долгова Г.В., Свиногеева Т.П. Гепатотоксическое действие антимикробных и противогрибковых средств // Анналы хирургической гепатологии. – 2008. – Т. 13, № 1. – С. 24–28.

12. Парсаев А.А., Абхалимов Е.В., Якимова Е.Е., Ершов Б.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах, содержащих карбонат-ионы // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 5. – С 24–26.

13. Catalina M.J., Eric M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment // J Nanopart Res. – 2010. –Vol. 12. – P. 1531–1551.

References

1. Baranov V.Ja., Frolov V.I. Jelektrokineticheskie javlenija / Uchebnoe posobie po kursu «Fizicheskajai kolloidnaja himija» dlja studentov, obuchajushhihsja po napravleniju 130500 «Neftegazovoe delo», special'nosti 130503 «Razrabotka i jekspluatacija neftjanyhigazovyh mestorozhdenij». M., 2007. pp. 163.

2. Baryshev M.G., Basov A.A., Dzhimak S.S. Vlijanie nizkointensivnyh faktorov na zhivye sistemy / Monografija. Krasnodar: Izd-vo KubGU, 2013. 183 p.

3. Vegera. A.V. Vlijanie uslovij sinteza na kolloidno-himicheskie svojstva nanochastic serebra: dis. kand. him. nauk. M., 2006. pp. 37–38.

4. Vegera A.V., Zimon A.D. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva nanochastic serebra, stabilizirovannyh zhelatinom // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2006. T. 309, no. 5. pp. 60–63.

5. Voronina N.V., Upnickij A.A. Analiz nezhelatel'nyh pobochnyh reakcij na lekarstvennye sredstva v LOR otdelenii stacionara // Lechebnoe delo. 2007, no. 3. pp. 25–28.

6. Golubeva O.Ju., Shamova O.V., Orlov D.S., Pazina T.Ju., Boldina A.S., Drozdova I.A., Kokrjakov V.N. Sintez i issledovanie antimikrobnoj aktivnosti biokonjugatov nanochastic serebra i jendogennyh antibiotikov // Fizika i himija stekla. 2011. T. 37, no. 1. pp. 107–115.

7. Zolotuhina E.V. Kravchenko T.A., Peshkov S.V. Sposob poluchenija nanochastic serebra. Patent na izobretenie no. 2385293 Rossijskaja Federacija. C01G 5/00, B82B 3/00. 27.03.2010. B.9. 7 p.

8. Kachanova O.A., Fedosov S.R., Malyshko V.V., Basov A.A., Arhipenko M.V., Chernobaj K.N. Antibakterial'naja aktivnost' nekotoryh kolloidnyh form nanoserebra v otnoshenii nefermentirujushhih gramotricatel'nyh bakterij // Sovremennye problem nauki i obrazovanija. 2014. no. 2. pp. 320.

9. Mihienkova A.I., Muha Ju.P. Nanochasticy serebra: harakteristika i stabil'nost' antimikrobnogo dejstvija kolloidnyh rastvorov // Environment & health. 2011. no. 1. pp. 55–59.

10. Muha Ju.P., Eremenko A.M., Smirnova N.P., Mihienkova A.I., Korchak G.I., Gorchev V.F., Chunihin A.Ju. Antimikrobnaja aktivnost' stabil'nyh nanochastic serebra zadannogo razmera // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. 2013. T. 49, no. 2. pp. 215.

11. Nikitin A.V., Dolgova G.V., Svinogeeva T.P. Gepatotoksicheskoe dejstvie antimikrobnyh iprotivogribkovyh sredstv // Annaly hirurgicheskoj gepatologii. 2008. T. 13, no. 1. pp. 24–28.

12. Parsaev A.A., Abhalimov E.V., Jakimova E.E., Ershov B.G. Poluchenie nanochastic serebra v vodnyh rastvorah, soderzhashhih karbonat-iony // Vestnik MITHT. 2010. T. 5, no. 5. pp. 24–26.

13. Catalina M.J., Eric M.V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment // J Nanopart Res. 2010. Vol. 12. pp. 1531–1551.

Рецензенты:

Барышев М.Г., д.б.н., профессор кафедры радиофизики и нанотехнологий, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар;

Исаев В.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и информационных систем, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.

Работа поступила в редакцию 06.03.2015.