Фолманис Г.Э.

Получения коллоидных растворов красного и серого селена

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/sr-10-04-2019-66

idsp: sciencerussia-10-04-2019-66

Селен – следовой минерал. Известны три модификации селена: красный аморфный селен, серая форма с гексагональной структурой и моноклинные красные кристаллы. В земной коре селен составляет порядка 500 мг/т. Содержание селена в продуктах зависит от количества минерала в почве. Почти 1 миллиард человек во всем мире страдают от дефицита селена [1,2]. В Российской Федерации низкие уровни селена в почвах отмечаются в Бурятии, Иркутской и Читинской областях. Микроэлемент селен важен для человека. Он обладает антиоксидантными свойствами и повышает иммунитет. Селен также помогает бороться с хронической астмой, с инфекционными заболеваниями и поддерживает функции щитовидной железы. Исследования американских ученых показали, что селен может применяться для профилактики широкого заболеваний спектра заболеваний [3]. Тибетская медицина предусматривает употребление с пищей селена, что приводит к долгожительству и омоложению организма. Согласно рекомендациям ВОЗ норма потребления селена для взрослого человека составляет около 70-100 мкг/день. Потребность в селене возрастает при лечении вирусных инфекций и может составить до 600 мкг в день.

Функциональные продукты питания играют важную роль в профилактике и лечении заболеваний наряду с традиционным медикаментозным лечением [4]. Для обеспечения физиологических потребностей организма человека перспективно применение элементарного (нульвалентного) селена в наноразмерном состоянии [5]. Значительный научно-практический интерес имеет создание новых лекарственных форм, содержащих селен. Лекарственные формы, как правило, готовят на основе коллоидных растворов биологически активных веществ [6]. Известны перспективные технологические процессы приготовления коллоидных растворов селена, в том числе лазерной абляции и ультразвуковым диспергированием [7,8].

Целью данной работы – получение коллоидных растворов красного и серого селена для приготовления наноразмерных экологически чистых биопрепаратов.

Экспериментальная часть

Мишенью в работе служили гранулы элементарного селена марки ОСЧ (ГОСТ 5.1489-72). Коллоидный раствор создавали в бидистиллированной воде (ТУ 6-09-2502-77), причем жидкость принудительно не перемешивалась. Водородный показатель (рН) исходной бидистиллированной воды равнялся 6,2. Для его приготовления применяли твердотельный лазер с кристаллом иттрий-алюминиевого граната, легированные неодимом, длина волны излучения составляла 1064 нм, энергия в импульсе 2,50 Дж и длительность импульса 12 нс. Частота следования импульсов порядка 1 Гц. А также использовали ультразвуковую ванну УЗВ-1,3 (“Сапфир”, Россия) с рабочей частотой 35 кГц при мощности генератора 50 Вт. В неё помещали кварцевый сосуд с гранулами селена. Концентрация селена в коллоидном растворе измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИНП) 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 определяли тем же прибором. Известно, что в результате теплового движения частицы дисперсной фазы в коллоидных системах совершают хаотические движения, изменяя направление ~ 10¹⁴ раз в секунду, поэтому на приборе ДРС проводили 5 последовательных измерений.

Водородный показатель измеряли при помощи прибора рН-метр S220-Kit (Mettler Toledo, Швейцария).

Результаты и обсуждение

Распределение частиц по размерам в приготовленном лазерной абляцией коллоидном растворе селена приведено на рис. 1. В время процесса образуются частицы селена размером несколько более 100 нм. На рисунке цифрами показана последовательность измерений. По интенсивности сигнала видно, что он с последующими измерениями перемещается в область более высоких значений размеров, по числу частиц – наблюдается иная последовательность. В [9] показано, что облучение коллоидного раствора селена лазерными импульсами приводит к фрагментации частиц дисперсной фазы, таким образом, распределение по размерам частиц смещается в меньшую сторону (см. рис. 1 б). Из того же рисунка видно, что происходит более значительное изменение размеров именно меньших по сравнению с крупными частицами. Это видно по областям I и II. Уменьшение меньших частиц над крупными частицами превалирует, интенсивность ведет себе соответственно. Она сдвигается в сторону больших значений, то есть область II превалирует над I.

Дзета-потенциал водного коллоидного раствора селена составляет порядка -14,6 мВ, рН = 4,92. На рис. 2 приведена электронограмма аморфного селена.

Рис. 1. Распределение частиц по размерам во время лазерной абляции селена в водной среде: **а** – с учетом интенсивности сигнала; **б** – с учетом количества частиц. Стрелками показана последовательность измерений.

Рис. 2. Электронограмма наноразмерного красного аморфного селена.

Приготовление лазерной абляцией коллоидного раствора селена с концентрацией 3,5 мг/л занимает несколько минут. Наноразмерный селен имеет аморфную структуру и коллоидный раствор окрашен в красный цвет.

Распределение в коллоидном растворе частиц селена по размерам, полученном диспергированием в ультразвуковой ванне, приведено на рис. 3. По интенсивности сигнала видно, что сигнал с последующими измерениями перемещается в область более высоких значений размеров, по числу частиц – наблюдается иная последовательность, зависимость сдвигается в сторону меньших размеров. Во время диспергирования в ванне в распределении частиц виден один пик среднего размера частиц со значением выше размеров 100 нм.

Рис. 3. Распределение частиц по размерам во время диспергирования селена в ультразвуковой ванне в водной среде: а – с учетом интенсивности сигнала; б – количества частиц селена. Стрелками показана последовательность измерений.

Рис. 4. Электронограмма наноразмерного кристаллического серого селена.

Во время диспергирования в ультразвуковой ванне определенное значение имеет материал сосуда, в котором осуществляется процесс [10]. Опыт проводили в кварцевом сосуде марки КУ-1 (ГОСТ 15130-86). Согласно значению дзета-потенциала в кварцевом сосуде коллоидный раствор селена наиболее устойчив $-14,2$ мВ, $\text{pH} = 6,14$. На рис. 4 представлена электронограмма кристаллического селена.

Приготовление коллоидного раствора селена с концентрацией 3,5 мг/л в ультразвуковой ванне занимает порядка 15 часов. Наноразмерный селен имеет кристаллическую структуру, и коллоидный раствор окрашен в серый цвет

Выводы

Под воздействием лазерного импульса образуются аморфные частицы селена, скорость распыления достаточно высока для кристаллизации вещества. Уменьшение скорости распыления приводит к образованию вещества с кристаллической структурой. В

ультразвуковой ванне при меньших скоростях поступления селена в жидкую фазу протекает процесс кристаллизации селена.

Государственное задание № 075-00746-19-00.

1. <https://foodismedicine.ru/selen-polza-i-vred-dlya-organizma/>
2. Третьяк Л.Н., Герасимов Е.М. Специфика влияния селена на организм человека и животных (Применительно к проблеме создания селеносодержащих продуктов питания). // Вестник Оренбургский государственный университет, 2007, №12, с. 136-145.
3. CIS 77-155. Selenium. // DC, National Academy of Scienc. Washington, 1976, 203 p.
4. Гаделева Х.К. Функциональные продукты питания. М.: КноРус, 2017, с. 304.
5. Мирошниченко М. В. Изучение закономерностей синтеза и разработка технологии концентрата наночастиц нульвалентного селена для новых профилактических продуктов. Автореферат диссертации на соискание кандидата технических наук, Ставрополь, 2013, с. 138.
6. Хинт И.А. О четвертом компоненте технологии. Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». Таллин: «Валгус», 1980. С. 66.
7. Barcikowski S., Devesa F., Moldenhauer K.J. Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids. // Nanopart. Res., 2009, 11 1883. DOI 10.1007/s11051-009-9765-0.
8. Geganken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonics Sonochemistry, 2004, vol. 11, p. 47-55.
9. Тананаев И.Г., Ролдугин В.И., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Казилин Е.Е., Федотов М.А., Волченкова В.А. Фрагментация дисперсной фазы селена лазерным импульсами. // Физика и химия обработки материалов, 2016, № 5, с. 23-26.
10. Фолманис Г.Э., Федотов М.А., Коваленко Л.В., Ролдугин В.И., Тананаев И.Г. Влияние стенки сосуда на диспергирование селена в ультразвуковой ванне. // ФизХОМ, 2018, № 1, с. 88-92.