

УДК 541:546.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИСАХАРИДОВ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Юркова И.Н., Панов Д.А., Рябушко В.И.

Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким интервалом распределения по размерам (10 – 20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании.

Ключевые слова: наночастицы серебра, полисахариды, нанобиокомпози́ты, спектры поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Препараты серебра имеют давнюю историю применения в медицине. Однако с появлением антибиотиков интерес к ним заметно снизился. Появление и быстрое распространение антибиотикоустойчивых штаммов, а также влияние антибиотиков на иммунный статус привело к развитию направлений, связанных с разработкой новых препаратов на основе серебра, применяемых для лечения инфицированных ран, противоопухолевых, антибактериальных и фунгицидных препаратов, а также средств для стерилизации и консервирования воды и др. В отличие от антибиотиков, препараты серебра имеют более широкий антибактериальный спектр, не вызывают привыкания, не подавляют иммунную систему, значительно более активны в отношении вирусной и грибковой инфекции [1]. В сравнении с ионным серебром, структурированное серебро, медленно растворяясь в биологических жидкостях, проявляет пролонгированное действие, не вызывая сильного раздражающего и высушивающего эффекта [2].

В настоящее время синтез наноразмерных частиц серебра осуществляется за счет процессов химического восстановления, термолиза, фотолиза, радиационной химии, с использованием различных наностабилизирующих материалов, в основном, синтетического происхождения: твердых матриц, водно-органических эмульсий, растворов макромолекул [3 – 5]. Основными недостатками существующих композиций на основе наносеребра является низкая агрегативная стойкость, полидисперсность и окисление наночастиц серебра при длительном хранении.

Наиболее перспективным в синтезе наночастиц серебра является применение в качестве восстановителей-стабилизаторов доступных природных полимеров – полисахаридов морских водорослей, обладающих широким спектром

биологической активности [6]. Одним из методов исследования физико-химических свойств наночастиц может служить оптическая спектроскопия [7].

В связи с этим цель работы заключалась в исследовании оптических свойств нанобиокмпозитов серебра с полисахаридами морских водорослей методом оптической спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза наночастиц серебра в работе использовали нитрат серебра («х.ч.») и альгинат натрия производства Норвегии, полученный из морских водорослей. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В условиях эксперимента альгинат являлся восстановителем серебра. Фотовосстановление катионов Ag^+ проводили на воздухе при 20°C в колбах объемом 100 см^3 , изготовленных из пирексового стекла. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250 [6]. Концентрацию наночастиц серебра в исследуемых образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Абсорбционные сигналы регистрировали на атомно-абсорбционном спектрометре AASiN (Perkin Elmer).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-16. Исследование золей методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе «Hitachi-11» (Япония). Препараты готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую коллодием медную сетку, которую затем высушивали на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения наночастиц серебра, полученных в водных растворах AgNO_3 и альгината натрия ($\text{pH}=7$) представлены на рис. 1.

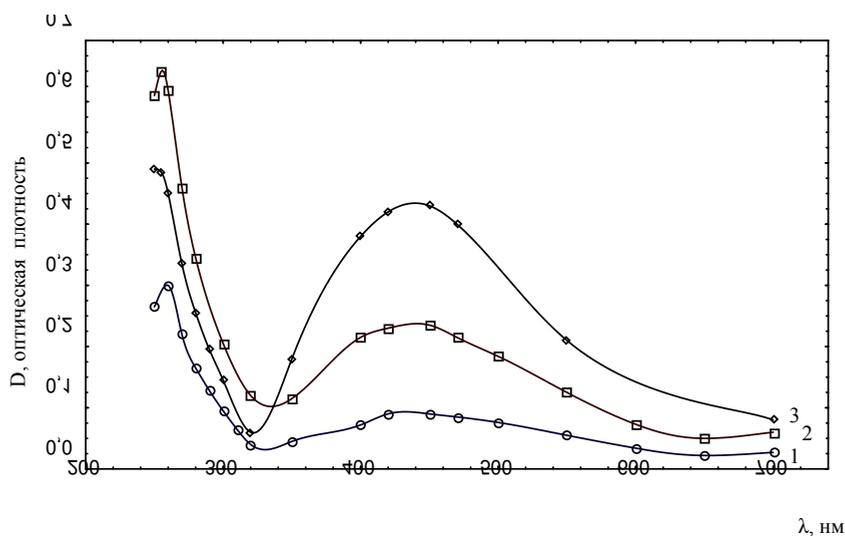


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц серебра в нанобиокмпозитах на спектры оптического поглощения. Концентрация наночастиц серебра: 1 – $1,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – $9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Время экспозиции 30 минут.

Для спектров, зарегистрированных через 30 минут после облучения, характерно появление широкой полосы поглощения с двумя максимумами при длине волны 260 нм и 420-460 нм. Увеличение концентрации наночастиц серебра с $1,85 \cdot 10^{-4}$ до $9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ не приводило к сдвигам максимумов, однако интенсивность поглощения в области 420-460 нм увеличивалась. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=260$ нм может отвечать олигомерным кластерам серебра, а полосы с $\lambda_{\text{макс}} > 450$ нм – агрегатам малых частиц, имеющих диаметр $d=10-20$ нм [8]. Аналогичные спектры были получены при синтезе наночастиц серебра в обратных мицеллах в системе вода – АОТ – алкан [1]. Согласно работе [9] полосу $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм можно отнести к более крупным кластерам состава Ag_{14}^{2+} .

При концентрировании исходного образца наночастиц серебра с концентрацией $1,0$ г/дм³ в 4 раза, а затем его разбавлении наблюдались незначительные изменения в спектрах поглощения без смещения максимумов (рис. 2).

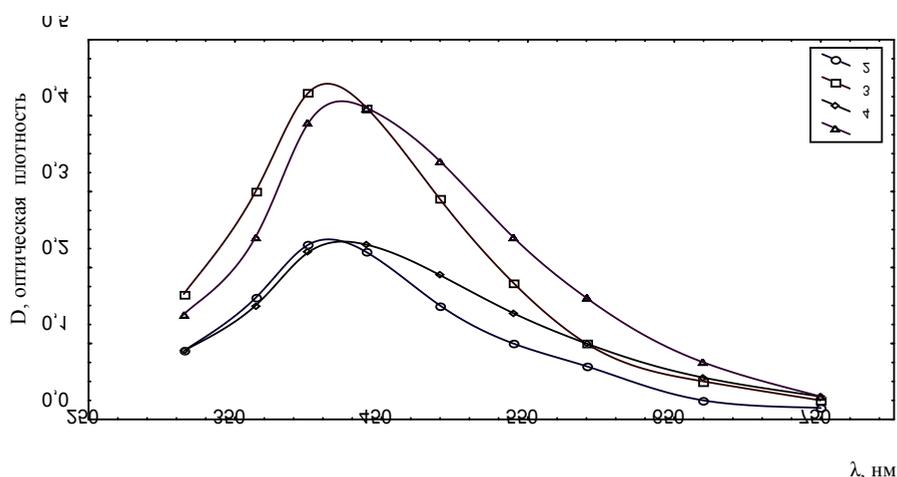


Рис. 2. Спектры оптического поглощения нанобиоконпозитов серебра и альгината натрия в зависимости от степени концентрирования.

Исходный образец – 1, 2; образец после 4-х кратного концентрирования и разбавления – 3, 4. Концентрация наночастиц серебра: 1, 3 - $2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2, 4 - $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полученные образцы наночастиц серебра были стабильны в течение длительного времени (до 3-х месяцев), о чем свидетельствует отсутствие значительных изменений в их спектрах поглощения (рис. 3). Стабильность наночастиц достигается благодаря тому, что альгинат связывается с частицами и создает вокруг них препятствующую агрегации и росту оболочку

По данным исследованиями просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) размеры сферических наночастиц серебра, образующихся при фотовосстановлении катионов серебра альгинатом натрия, имели узкий интервал распределения по размерам (10 – 20 нм).

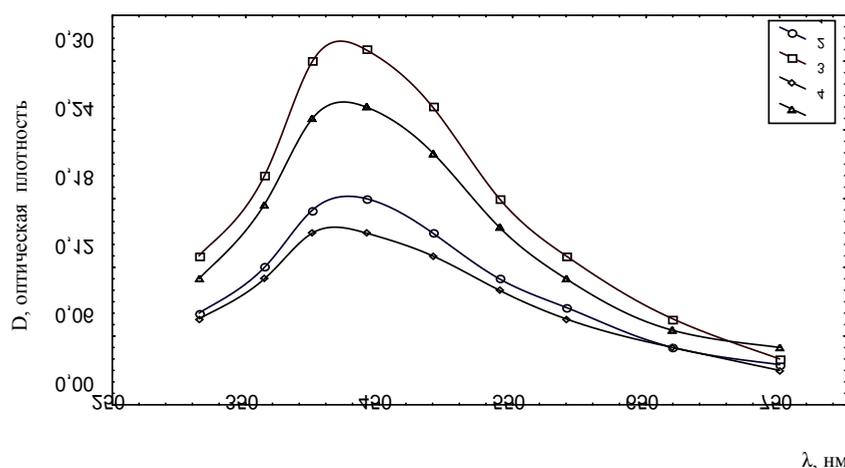


Рис. 3. Спектры оптического поглощения нанобиокомпозитов серебра и альгината натрия: через 1 сутки (1, 2); через 3 месяца (3, 4).
 Концентрация наночастиц серебра: 1, 3 - $2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2, 4 - $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

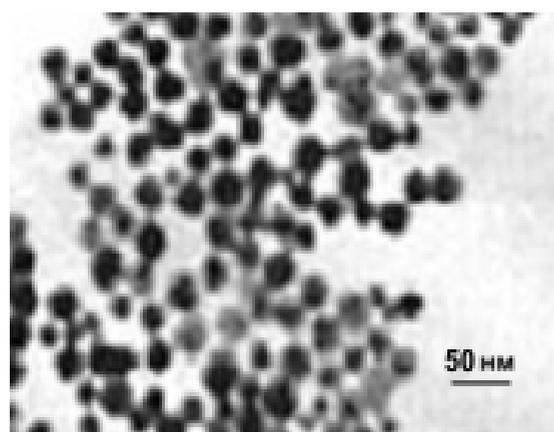


Рис. 4. Микрофотография наночастиц серебра, полученных фотовосстановлением катионов серебра альгинатом натрия.

Таким образом, альгинат натрия может быть использован для получения нанобиокомпозита на основе серебра. Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким интервалом распределения по размерам (10–20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании.

ВЫВОД

Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким

интервалом распределения по размерам (10 – 20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании

Список литературы

1. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. - № 5. – С. 332-337.
2. Добродеева Л. К. Лечебные препараты водорослевого происхождения / Л. К. Добродеева. - Архангельск, 1997. – 24 с.
3. Egorova E. M. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin / E. M. Egorova, A. A. Revina // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – Vol. 168. – P. 87-96.
4. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. - 672 с.
5. Копейкин В. В. Водорастворимые наноконпозиты нуль-валентного металлического серебра с повышенной антимикробной активностью / В. В. Копейкин // Доклады АН. – 2001. – Т. 380, № 4. – С. 497-450.
6. Пат. №10539 Україна, МКІ⁷ А61К33/38, А61К31/715. Спосіб отримання водорозчинної бактерицидної композиції, що містить наночастишки срібла / І. М. Юркова, В. Р. Естрела-Льопис, В. І. Рябушко, Л. І. Рябушко. - Пріоритет від 13.05.05. – Надрук. 15.11.05, Бюл. № 11.
7. Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Г. Ершов // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. XLV. - № 3. – С. 20-38.
8. Ершов Б. Г. Нуклеация серебра при восстановлении водородом в водных растворах, содержащих полифосфат: образование кластеров и наночастиц / Б. Г. Ершов, Е. В. Абхалимов // Колл. журн. – 2007. –Т. 69, № 5. – С. 620-625.
9. Ершов Б. Г. Кластеры серебра: расчеты оптических переходов, образование и свойства / Б. Г. Ершов, Г. В. Ионова, А. А. Киселева // Журн. физической химии. – 1995. – Т. 69, № 2. – С. 260-270.

Юркова І.М., Панов Д.О., Рябушко В.І. Дослідження оптичних властивостей нанобіокомпозитів на основі срібла й полісахаридів морських водоростей // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 203-207.

Методом оптичної спектроскопії досліджено фізико-хімічні властивості наночастинок срібла й показано, що отримані наночастишки мають вузький інтервал розподілу по розмірах (10–20 нм) і зберігають агрегативну стабільність при тривалому зберіганні й концентруванні

Ключові слова: наночастишки срібла, полісахариди, нанобіокомпозити, спектри поглинання.

Yurkova I.I., Panov D.A. and Ryabushko V.I. Studies of nanobiocomposite optical properties on argentums and algae polysaccharides basis // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 203-207.

Physical and chemical properties of argentums nanoparticle by the method of optical spectroscopy was investigated by the method of optical spectroscopy and it is shown that got nanoparticle possess the narrow interval of distributing on sizes (10–20 nm) and save aggregate stability at the protracted storage and concentration.

Keywords: argentums nanoparticle, polysaccharides, nanobiocomposites, absorption spectrums.

Поступила в редакцію 11.05.200 г.