

Наночастицы, полученные при лазерной абляции селеновой мишени в воде, и их биодоступность

П.Г.Кузьмин, Г.А.Шафеев, В.В.Воронов, Р.В.Распопов, Е.А.Арианова,
Э.Н.Трушина, И.В.Гмошинский, С.А.Хотимченко

Описан процесс получения коллоидных растворов наночастиц селена в воде методом лазерной абляции. Исследованы их морфология и оптические характеристики. Обсуждаются перспективы использования наночастиц элементарного Se в качестве пищевого источника этого микроэлемента.

Ключевые слова: лазерная абляция, наночастицы, биодоступность, селен.

1. Введение

Микроэлемент селен является биооксидантом непрямого действия [1]. Обычно Se поступает в организм с пищей в виде аминокислот либо неорганических солей – селената и селенита натрия [2]. Считается, что нульвалентный селен биодоступен для человека в очень малой степени [3, 4]. Однако реакционная способность химических элементов в виде наночастиц возрастает [5]. Так, в недавних работах [6, 7] было показано, что наночастицы селена размером меньше 100 нм могут усваиваться в организме мышей.

Отдельной задачей является получение наночастиц селена, свободных от примесей. При такой постановке задачи химические методы синтеза наночастиц не могут быть использованы, т. к. коллоидные растворы в этом случае содержат продукты реакций, а также поверхностно-активные вещества. Альтернативным способом синтеза «чистых» наночастиц является лазерная абляция в жидкости, позволяющая варьировать параметры процесса таким образом, чтобы получать коллоидные растворы наночастиц с заданными свойствами [8].

Целью настоящей работы было получение чистых наночастиц селена методом лазерной абляции в жидкости и исследование их биодоступности.

2. Эксперимент

Эксперименты по формированию наночастиц путем лазерной абляции твердых тел в жидкости были детально описаны ранее [9–18]. Мишенью служил поликристаллический селен. Для получения наночастиц Se нами использовался импульсный лазер на парах меди с длинами волн

излучения 510.6 и 578.2 нм, длительностью импульсов 15 нс и частотой их следования 15 кГц. Средняя мощность излучения составляла 7 Вт. Наночастицы нарабатывались в стеклянной пробирке. Рабочей жидкостью служила вода, очищенная при помощи обратного осмоса. Так как плотность селена больше плотности воды, то мишень во время облучения находилась на дне пробирки и лазерное излучение заводилось в пробирку снизу. Коллоидный раствор наночастиц селена в воде имеет красный цвет, поэтому сильно поглощает излучение лазера на парах меди. Из-за высокой средней мощности излучения коллоидный раствор нагревался вплоть до вскипания, поэтому для его охлаждения необходимо было прерывать процесс наработки наночастиц.

Впоследствии было принято решение нарабатывать наночастицы селена с использованием проточной кюветы. Эта мера позволяет не прерывать облучение, т. к. коллоидный раствор может проходить через теплообменник во время циркуляции от насоса к кювете. Подобный подход позволяет также получать большие объемы коллоидных растворов наночастиц, которые впоследствии можно частично испарить для повышения концентрации.

Поверхностно-активные вещества не использовались ни в процессе абляции, ни после нее. Коллоидные растворы наночастиц селена в воде, полученные методом лазерной абляции, обладают высокой стабильностью. Отстаивание коллоида в течение месяца не привело к образованию осадка, характерного для агломерировавшихся наночастиц.

Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц, полученных при абляции, регистрировались в диапазоне 200–850 нм при помощи волоконного спектрометра OceanOptics. Морфология наночастиц селена исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) CX-100 (Jeol) с энергией пучка электронов 100 кэВ.* Для этой цели коллоидный раствор испарялся на медной сетке, покрытой углеродной мембраной. Распределение наночастиц селена по размерам определялось при помощи измерительной центрифуги CPS. Исследования по рентгеновской дифракции проводились на установке ДРОН-4, излучение CuK α .

П.Г.Кузьмин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: qzzma@gmail.com, shafeev@kapella.gpi.ru

В.В.Воронов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Р.В.Распопов, Е.А.Арианова, Э.Н.Трушина, И.В.Гмошинский, С.А.Хотимченко. НИИ питания РАМН, Россия, 109240 Москва, Устьинский проезд, 2/14

Поступила в редакцию 24 октября 2011 г., после доработки – 5 октября 2012 г.

* Исследование проведено С.М.Придворовой (Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН).

3. Результаты эксперимента

Репрезентативная электронная микрофотография наночастиц, полученная методом лазерной абляции селеновой мишени в воде, приведена на рис.1. Морфометрический анализ изображения позволил установить, что средний диаметр наночастиц, имеющих форму, близкую к сферической, составил 65.3 ± 1.6 нм.

Спектр поглощения (рис.2) коллоидного раствора наночастиц селена демонстрирует спад поглощения от 200 к 600 нм, что объясняет красную окраску раствора.

Размеры наночастиц, образовавшихся в процессе абляции, равны 20 – 100 нм. Распределение по размерам, полученное при помощи измерительной центрифуги CPS, имеет четко выраженный максимум вблизи 60 нм (рис.3),

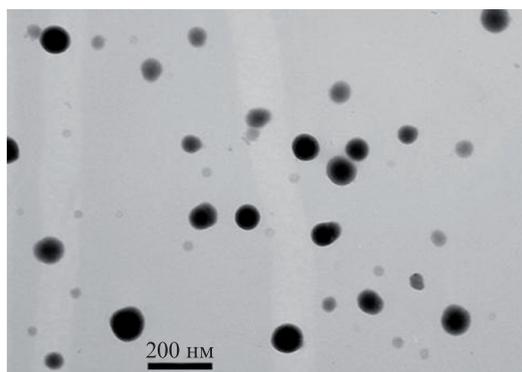


Рис.1. ПЭМ-изображение наночастиц селена.

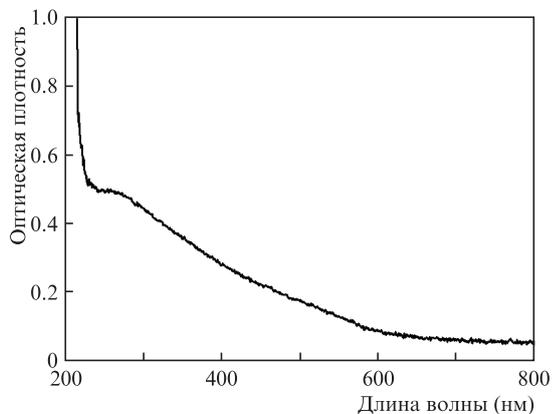


Рис.2. Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц.

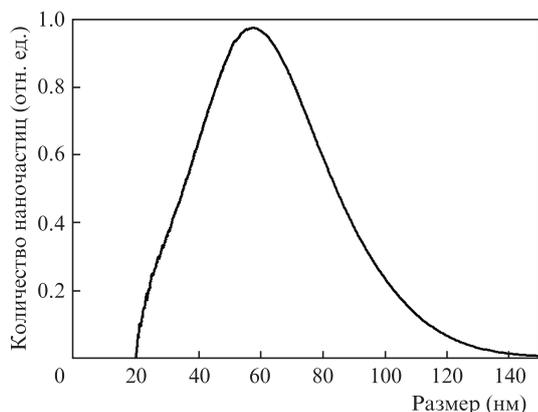


Рис.3. Распределение наночастиц по размерам.

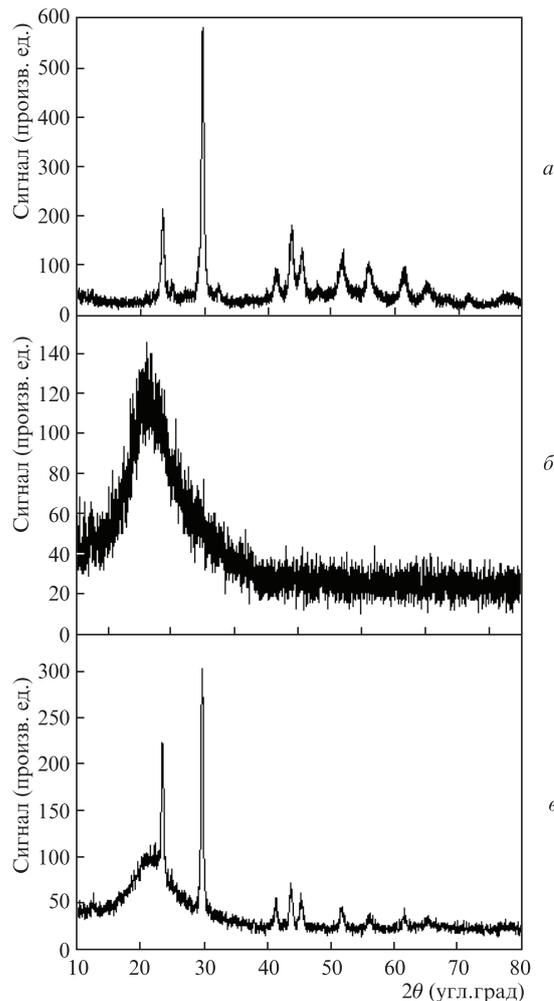


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы исходного поликристаллического образца селена (а), порошка наночастиц красного селена (б) и прогретого порошка наночастиц селена на воздухе (в).

что хорошо совпадает с данными электронно-микроскопического исследования (65.3 ± 1.6 нм).

На рис.4 представлены дифрактограммы трех образцов селена: слитка, который служил мишенью при абляции, порошка, осажденного из раствора и высушенного при комнатной температуре, а также порошка, осажденного из раствора и высушенного при температуре 120–150° С на атмосферном воздухе.

На дифрактограммах слитка (рис.4,а) и прогретого порошка (рис.4,в) наблюдаются пики, соответствующие двум фазам селена – гексагональной (№ 3-363 по базе данных PCPDFWIN) и моноклинной (№ 24-1202). По соотношению интенсивностей пиков можно оценить количество моноклинной фазы в слитке и отожженном порошке: оно не превышает 5% от гексагональной.

На дифрактограмме осажденного порошка красного цвета (рис.4,б) наблюдается сильное гало, соответствующее рентгеноаморфному состоянию селена – состоянию, при котором размер кристаллитов селена не превышает единиц нанометров. Слабые пики, которые можно разглядеть на фоне гало, не удается отождествить с какими-либо фазами селена. При этом они не являются флуктуациями, поскольку воспроизводятся при повторных измерениях.

4. Обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что лазерная абляция мишени из поликристаллического селена в воде ведет к образованию коллоидного раствора рентгеноаморфных наночастиц красного селена. Иными словами, при лазерной абляции происходит аллотропная модификация материала мишени. Полученные наночастицы имеют размеры от 20 до 100 нм с максимумом вблизи 60 нм. Аморфизация связана, по-видимому, с высокой скоростью остывания наночастиц, выносимых с поверхности расплавленного слоя мишени давлением паров окружающей ее воды [19]. Последующий отжиг наночастиц в воздухе вызывает их кристаллизацию. Переход селена из аморфного состояния в кристаллическое начинается при температуре 115–125 °С [20], что хорошо согласуется с результатами, полученными в настоящей работе.

Селен представляет большой интерес как компонент биологически активных добавок к пище. Лазерное получение наночастиц селена, свободных от примесей и поверхностно-активных веществ, позволяет сразу, без какой-либо обработки, использовать их для тестирования на лабораторных животных. Подробные исследования биодоступности селенового препарата на основе коллоидного раствора наночастиц селена проводились на крысах [21].

Анализ показал, что наночастицы элементарного Se, введенные в желудочно-кишечный тракт крыс, получающих селенодефицитный рацион, могут усваиваться организмом в количествах, приблизительно соответствующих физиологической потребности в данном микроэлементе. При выборе пищевого источника Se следует учитывать не только биодоступность препарата, но также и его токсичность, которая существенно ниже у элементарного селена, нежели у его неорганических соединений (селениты, селенаты).

5. Заключение

В работе были получены коллоидные наночастицы селена в воде методом лазерной абляции массивной мишени излучением лазера на парах меди. В отличие от исходной мишени полученные наночастицы являются аморфными. Перспективы использования наночастиц элементарного Se в качестве пищевого источника этого

эссенциального микроэлемента могут быть рассмотрены после получения их детальной токсикологической характеристики.

Авторы работы благодарят А.В.Жердева и С.М.Придворову (Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН) и И.А. Сухова (НЦВИ ИОФ РАН) за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 10-02-90044, 11-08-00574 и 12-02=31053_мол_а).

1. *Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе.* Под ред. В.А.Тутельяна, В.А.Княжева, С.А.Хотимченко и др. (М.: изд-во РАМН, 2002).
2. Гмошинский И.В., Мазо В.К. *Medicina Altera*, № 4, 18 (1999).
3. Гмошинский И.В., Мазо В.К. *Вопросы питания*, **75** (5), 15 (2006).
4. Combs G.F., Garbisu C., Yee B.C., et al. *Biol. Trace Elem. Res.*, **52** (3), 209 (1996).
5. Верников В.М., Арианова Е.А., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Тутельян В.А. *Вопросы питания*, **78** (2), 4 (2009).
6. Peng D., Zhang J., Liu Q., Taylor E.W. *J. Inorg. Biochem.*, **101** (10), 1457 (2007).
7. Zhang J., Wang X., Xu T. *Toxicol. Sci.*, **101** (1), 22 (2008).
8. Kuzmin P.G.; Shafeyev G.A. *J. Optoelectron. Adv.Mater.* **12** (3), 491 (2010).
9. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
10. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeyev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).
11. Nedersen J., Chumanov G., Cotton T.M. *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1959 (1993).
12. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
13. Toshima N., Yonezawa T. *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998).
14. Toshima N., in *Surfactant Science Series*. T.Sugimoto (ed.) (New York: M.Dekker, 2000, vol. 92, p. 430).
15. Kamat P. V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
16. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeyev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
17. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104** 6152 (2000).
18. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
19. Shafeyev G.A., in *Lasers in Chemistry. Vol. 2: Influencing matter*. M. Lackner (ed.) (Wienheim: Wiley VCH Verlag GmbH&Co, 2008, pp. 713–741).
20. Абдуллаев Г.Б., Абдинов А.Ш. *Физика селена* (Баку: Элм, 1975).
21. Располов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Мальцев Г.Ю., Кузьмин П.Г. и др. *Вопросы питания*, **80** (4), 36 (2011).