

УДК: 51-74  
+ 544.77

Набережный Д. О. [Naberezhnyi D. O.],  
Блинов А. В. [Blinov A. V.],  
Серов А. В. [Serov A. V.],  
Блинова А. А. [Blinova A. A.],  
Надеина А. С. [Nadeina A. S.],  
Кравцов А. А. [Kravtsov A. A.]

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Research of influence the parameters  
of a dispersive environment on stability  
of the colloidal silver stabilized by quarternary  
ammonium compounds**

Исследование устойчивости различных коллоидных систем представляет фундаментальный и прикладной интерес. Серебро в наноразмерном состоянии обладает бактерицидными свойствами и может применяться в промышленности как дезинфицирующий агент [6]. В работе представлены результаты изучения влияния различных факторов на устойчивость препарата коллоидного серебра. Наиболее важными факторами, оказывающими влияние на устойчивость коллоидной системы, являются: время выдержки, температура раствора, ионная сила раствора и активная кислотность. Данные факторы позволяют определить условия, в которых препарат на основе коллоидного серебра может успешно применяться и не агрегировать. Для изучения влияния каждого фактора была составлена матрица планирования эксперимента. Экспериментальные данные обработаны с помощью нейронных сетей [1, 2]. Получены поверхности отклика, адекватно описывающие влияние параметров дисперсионной среды на стабильность препарата коллоидного серебра.

**Ключевые слова:** коллоидное серебро, устойчивость золя, параметры дисперсионной среды, матрица планирования, нейронные сети.

Research of stability of diverse colloidal systems is main and applied interest. Silver in a nanodimensional state possesses bactericidal properties and can be applied in the industry as the disinfecting agent [6]. Results of research of various factors on stability of the preparation of the colloidal silver are presented in the work. The most important factors which have a influence on stability of colloidal system are: hold time, temperature of solution, ionic force of solution and active acidity. These factors allow to determine conditions where the preparation on a basis of colloidal silver can successfully be applied and not aggregate. The experiment planning matrix has been made for research of influence of each factor. Experimental date were processed by using of neural networks [1, 2]. Were got the response surface which describe adequately the influence the parameters of a dispersive environment on stability of the preparation of the colloidal silver.

**Key words:** colloidal silver, stability of sol, parameters of a dispersive environment, planning matrix, neural networks.

## ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что серебро обладает бактерицидными свойствами [6]. Коллоидные растворы серебра, в отличие от ионного серебра, обладают более высокой бактерицидной активностью при небольших рабочих концентрациях [9].

Одной из важнейших характеристик коллоидных растворов является их агрегативная устойчивость. В данной работе рассматривается влияние различных факторов на агрегативную устойчивость препарата коллоидного серебра [4], стабилизированного четвертичными аммониевыми соединениями. В качестве детерминирующих параметров [3, 5] были определены: активная кислотность среды ( $pH$ ), ионная сила (моль/л), температура ( $^{\circ}C$ ) и время выдержки (мин). Выходным параметром является гидродинамический радиус частиц  $R$  (нм). После выдерживания препарата коллоидного серебра в различных условиях, были получены зависимости гидродинамического радиуса коллоидных частиц от влияния активной кислотности среды, температуры раствора, времени выдержки и ионной силы раствора. Гидродинамический радиус коллоидных частиц был измерен с помощью фотонно-корреляционного спектрометра *Photocor Complex*. Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) измерялся на акустическом и электроакустическом анализаторе *DT 1202*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было изучение влияния параметров дисперсионной среды на агрегативную устойчивость препарата коллоидного серебра (ПКС) [4]. Одной из важнейших характеристик коллоидных систем является их стабильность во времени. Согласно литературным данным [3, 5] и результатам предварительных экспериментов было установлено, что на стабильность частиц коллоидного серебра влияют: температура, ионная сила раствора, активная кислотность среды и время выдержки при данных параметрах.

Ионная сила раствора – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе [8]. Согласно правилу Шульце-Гарди, ко-

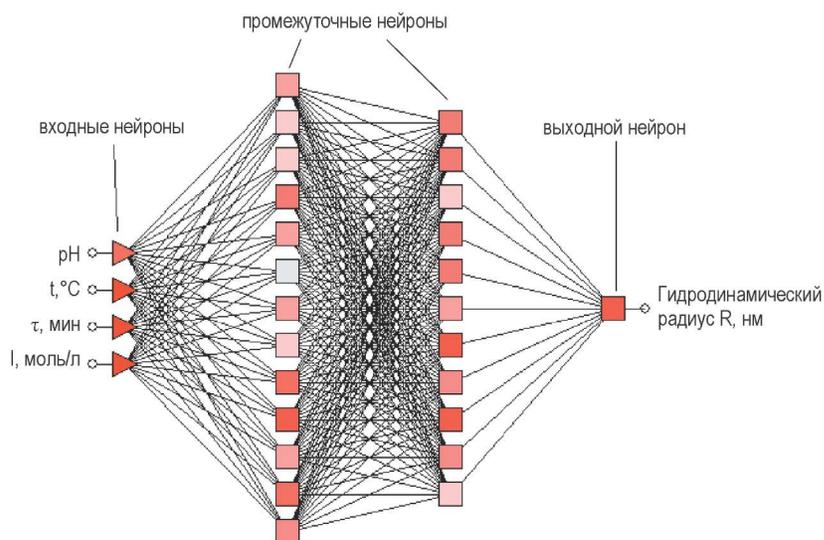
Табл. 1. МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыт	1	Опыт	2	Опыт	3	Опыт	4
<i>pH</i>	1	<i>pH</i>	1	<i>pH</i>	1	<i>pH</i>	1
<i>t</i> , °С	25	<i>t</i> , °С	45	<i>t</i> , °С	65	<i>t</i> , °С	85
<i>l</i> , моль/л	0	<i>l</i> , моль/л	1,5	<i>l</i> , моль/л	3	<i>l</i> , моль/л	4,5
$\tau$ , мин	10	$\tau$ , мин	30	$\tau$ , мин	50	$\tau$ , мин	70
Опыт	5	Опыт	6	Опыт	7	Опыт	8
<i>pH</i>	5	<i>pH</i>	5	<i>pH</i>	5	<i>pH</i>	5
<i>t</i> , °С	25	<i>t</i> , °С	45	<i>t</i> , °С	65	<i>t</i> , °С	85
<i>l</i> , моль/л	1,5	<i>l</i> , моль/л	0	<i>l</i> , моль/л	4,5	<i>l</i> , моль/л	3
$\tau$ , мин	50	$\tau$ , мин	70	$\tau$ , мин	10	$\tau$ , мин	30
Опыт	9	Опыт	10	Опыт	11	Опыт	12
<i>pH</i>	9	<i>pH</i>	9	<i>pH</i>	9	<i>pH</i>	9
<i>t</i> , °С	25	<i>t</i> , °С	45	<i>t</i> , °С	65	<i>t</i> , °С	85
<i>l</i> , моль/л	3	<i>l</i> , моль/л	4,5	<i>l</i> , моль/л	0	<i>l</i> , моль/л	1,5
$\tau$ , мин	70	$\tau$ , мин	50	$\tau$ , мин	30	$\tau$ , мин	10
Опыт	13	Опыт	14	Опыт	15	Опыт	16
<i>pH</i>	13	<i>pH</i>	13	<i>pH</i>	13	<i>pH</i>	13
<i>t</i> , °С	25	<i>t</i> , °С	45	<i>t</i> , °С	65	<i>t</i> , °С	85
<i>l</i> , моль/л	4,5	<i>l</i> , моль/л	3	<i>l</i> , моль/л	1,5	<i>l</i> , моль/л	0
$\tau$ , мин	30	$\tau$ , мин	10	$\tau$ , мин	70	$\tau$ , мин	50

агулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы (КЧ), и чем больше заряд, тем больше его коагулирующее действие. Концентрация ионов в растворе определяет электростатическую стабильность КЧ серебра [7].

Кислотность среды – мера активности ионов водорода в растворе, при этом, изменение кислотности среды может вызвать агрегацию или диспергирование коллоидных частиц, в зависимости от природы золя [7].

В эксперименте были использованы растворы коллоидного серебра с концентрацией 0,005 мг/мл по серебру. Ионную силу в растворе регулировали с помощью хлорида натрия, активную кислотность сре-



**Рис. 1.** Архитектура многослойного персептрона для определения влияния параметров дисперсионной среды на агрегативную устойчивость коллоидных частиц серебра.

ды – посредством добавления растворов соляной кислоты или гидроксида натрия.

На начальном этапе исследования была сформирована матрица планирования эксперимента, состоящая из 16 опытов, с различными уровнями варьирования переменных параметров (активная кислотность среды, ионная сила, температура, время выдержки), которая представлена в таблице 1.

Матрица позволяет изучить влияние всех факторов на агрегативную устойчивость препарата коллоидного серебра с минимальным числом экспериментов. В соответствии с матрицей планирования были проведены экспериментальные исследования, в которых при заданных параметрах дисперсионной среды проводили измерение среднего гидродинамического радиуса коллоидных частиц серебра методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Результаты проведенных экспериментов были обра-

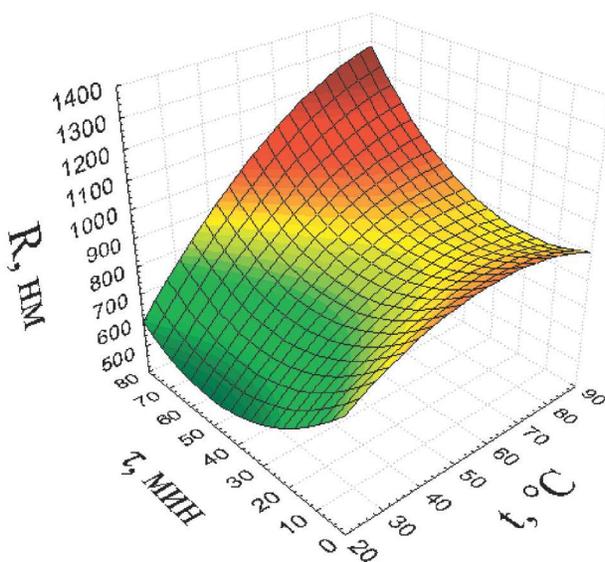


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра  $R$  от времени выдержки и температуры раствора.

ботаны с использованием пакета прикладных программ *Statistica Neural Networks*. В итоге была получена нейронная сеть, представляющая собой многослойный персептрон, архитектура которого представлена на рис. 1.

Обработка экспериментальных данных с использованием прикладной программы *Statistica Neural Networks*, дала возможность получить математические зависимости, которые достаточно точно описывают влияние параметров дисперсионной среды на агрегативную устойчивость коллоидных частиц серебра в ПКС. Были получены поверхности отклика выходного параметра – гидродинамического радиуса  $R$  от таких параметров дисперсионной среды как активная кислотность, температура, ионная сила раствора и время выдержки.

На рис. 2 представлена поверхность отклика выходного параметра  $R$  от времени выдержки и температуры раствора.

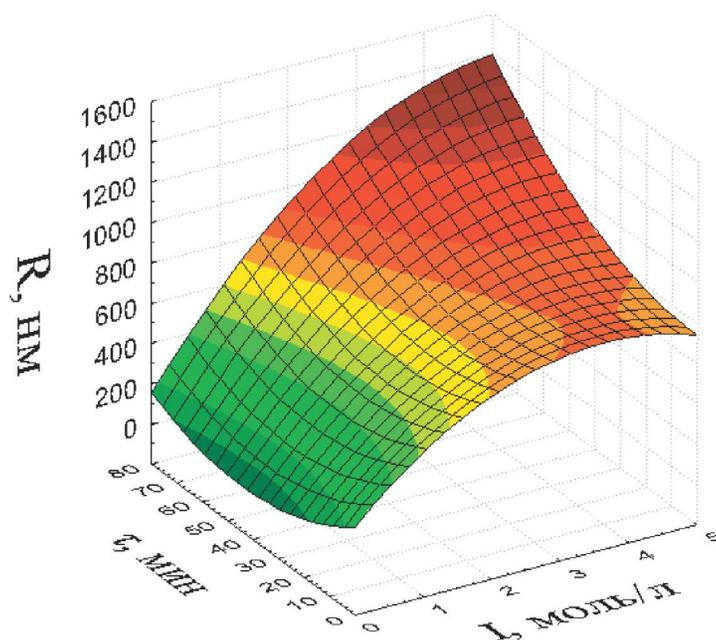


Рис. 3. Поверхность отклика выходного параметра  $R$  от времени выдержки и ионной силы раствора.

Анализ поверхности, представленной на рис. 2, показал, что при повышении температуры раствора происходит увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц, вследствие их агрегации из-за преодоления потенциального барьера поверхностной энергии частиц при повышении температуры. Зависимость гидродинамического радиуса от времени имеет вид параболы, что объясняется постепенным переходом системы в устойчивое состояние, при этом наблюдается диспергирование частиц, с последующей их агломерацией.

На рис. 3 представлена поверхность отклика выходного параметра  $R$  от времени выдержки и ионной силы раствора.

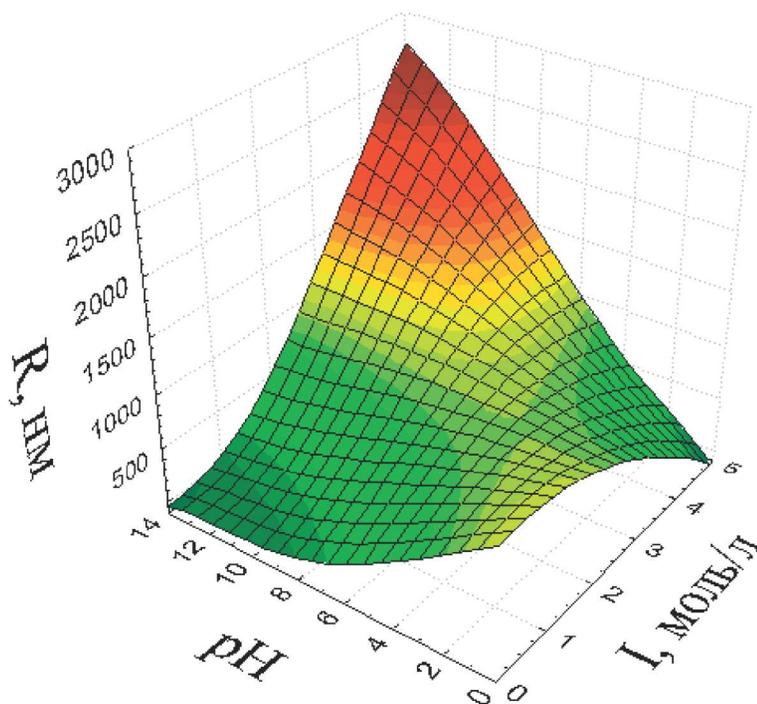


Рис. 4. Поверхность отклика выходного параметра  $R$  от кислотности среды и ионной силы раствора.

Анализ поверхности (рис. 3) показывает, что, при нулевой ионной силе раствора зависимость гидродинамического радиуса от времени имеет параболический характер, который можно объяснить медленным переходом коллоидной системы в устойчивое состояние. При высокой ионной силе (5 моль/л) ослабевает электрическое отталкивание частиц, при этом наблюдается экспоненциальное увеличение гидродинамического радиуса частиц во времени. На рисунке 4 представлена поверхность отклика выходного параметра  $R$  от кислотности среды и ионной силы раствора.

Анализ поверхности отклика (рис. 4), показал, что препарат устойчив в щелочной среде, однако, частицы серебра агломерируют в кислой

среде, что объясняется ослаблением электрического отталкивания при повышенной концентрации ионов  $H^+$ . В сильнощелочной среде при повышении ионной силы выше 1 моль/л ослабляется электрическое отталкивание и частицы агломерируют. При повышении ионной силы рабочего раствора в кислой среде наблюдается уменьшение среднего гидродинамического радиуса частиц серебра, что вероятно обусловлено участием ионов  $Cl^-$  в стабилизации частиц, однако не исключены и другие механизмы наблюдаемого явления.

С целью более детального исследования явления уменьшения размеров коллоидных частиц серебра при повышении ионной силы (при  $pH < 7$ ) был проведен эксперимент.

На акустическом и электроакустическом анализаторе была измерена зависимость электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) коллоидных частиц серебра от кислотности раствора. В результате была получена зависимость  $\zeta = f(pH)$ , представленная на рис. 5.

Анализ зависимости  $\zeta = f(pH)$  показывает, что  $\zeta$ -потенциал коллоидных частиц серебра в интервале  $pH$  от 2 до 11 практически остается неизменным и составляет порядка +25 мВ, что говорит о высокой стабильности коллоидных частиц серебра. При дальнейшем подкислении была зафиксирована перезарядка золя серебра: изменение величины  $\zeta$ -потенциала от +25 мВ до -60 мВ.

На рисунке 6 представлена поверхность отклика выходного параметра  $R$  от температуры раствора и ионной силы раствора.

Анализ профиля поверхности, представленной на рис. 6, показывает, что частицы агрегируют из-за ослабления электрического отталкивания мицелл при ионной силе раствора в пределах 3,5–4,0 моль/л. При увеличении ионной силы выше указанных значений, вероятно, происходит перезарядка золя и наблюдается процесс диспергирования. При высокой температуре ( $t > 50$  °С) преобладают температурные колебания, при этом размер частиц уменьшается незначительно.

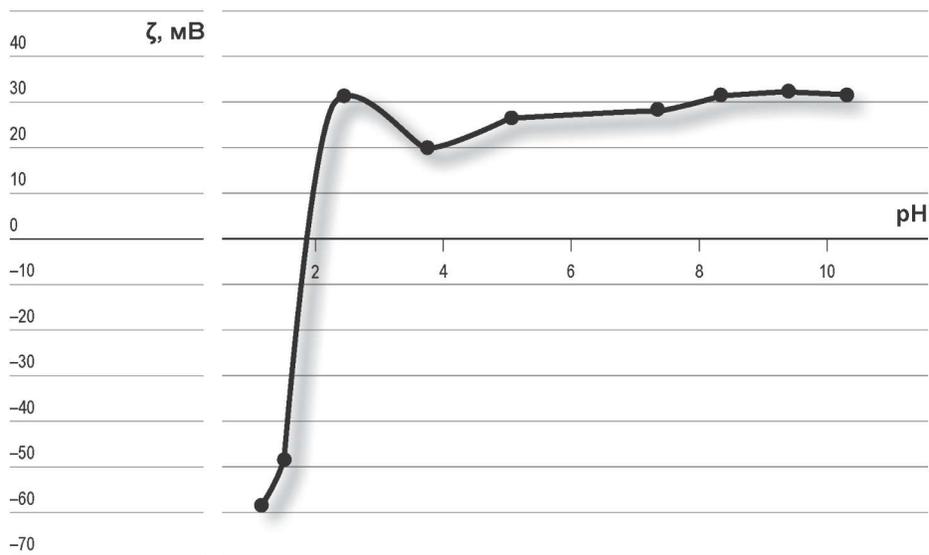


Рис. 5. Зависимость ζ-потенциала коллоидных частиц серебра в от pH среды.

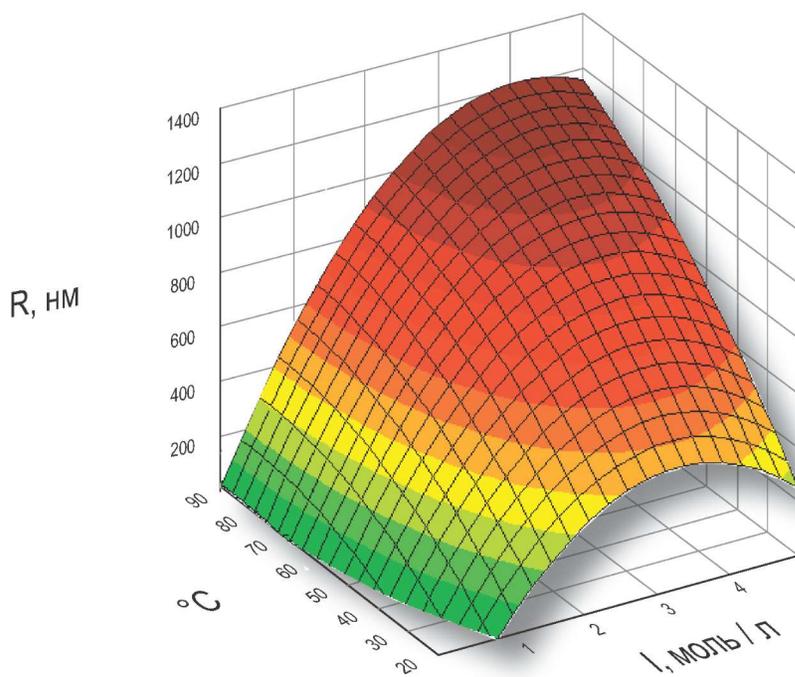


Рис. 6. Поверхность отклика выходного параметра R от температуры раствора и ионной силы раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрено влияние параметров дисперсионной среды на агрегативную устойчивость препарата коллоидного серебра. В частности было обнаружено, что гидродинамический радиус частиц серебра линейно зависит от температуры. Зависимость гидродинамического радиуса от времени, ионной силы раствора и активной кислотности имеет сложный характер. При высоких температурах величина гидродинамического радиуса частиц серебра экспоненциально зависит от времени выдержки системы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абриков В.С. Методы интеллектуального анализа данных при создании баз знаний / В.С. Абриков, С.В. Абриков, А.В. Смирнов, Е.В. Карлович // Вестник чувашского университета. 2015. №1. С. 140–145.
2. Баскин И.И. Применение искусственных нейронных сетей в химических и биохимических исследованиях / И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефилов // Вестник Московского университета, т. 40. 1999. № 5. С. 323–326.
3. Блинов А.В. Исследование устойчивости концентрата наночастиц серебра в различных средах / А.В. Блинов, А.А. Блинова, А.В. Серов, А.Г. Храмцов, Д.О. Набережный // Актуальные проблемы современной науки: сб. статей. Алушта, 2015. С. 393–395.
4. Блинова А.А. Разработка инновационного моюще-дезинфицирующего средства на основе наночастиц серебра для пищевой промышленности / А.А. Блинова, А.В. Блинов, А.В. Серов, А.Г. Храмцов, А.В. Герасимов // Университетская наука – региону: сб. науч. трудов / СКФУ. 2015. Вып. 3. С. 137–139.
5. Блинова А.А. Перспективы применения и исследование устойчивости концентрированного препарата коллоидного серебра / А.А. Блинова, А.В. Блинов, А.В. Серов, А.Г. Храмцов, Д.О. Набережный // Физико-химическая биология: сб. статей. Ставрополь, 2015. С. 36–39.
6. Букина Ю.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета, т. 15. 2012. № 14. С. 170–172.
7. Вережников В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников. Воронеж, 1984. 224 с.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / А.П. Крешков. М.: Химия, 1970. 458 с.
9. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // Успехи химии т. 77. 2008. № 3. С. 242–269.