

## Лазерная абляция селена в воде

М. А. Федотов, Г. Э. Фолманис, В. И. Ролдугин, Л. В. Коваленко

---

На основе лазерной абляции разработан метод получения водных коллоидных растворов селена. Облучение мишени элементарного селена проводили твердотельным импульсным лазером с длиной волны 1064 нм, энергией 2,50 Дж при длительности импульса 12 нс и частотой следования 1 Гц. По размерному составу образующиеся в растворе частицы можно поделить на три группы: первая — со средним размером ~ 15 нм, следующая — превышает 100 нм, последняя — частицы микронных размеров. Определен дзета-потенциал коллоидных растворов. Полученные коллоидные растворы селена пригодны для обогащения растений данным микроэлементом

**Ключевые слова:** лазерная абляция, коллоидный раствор, селен, размер частиц, микроэлементы, обогащение растений.

---

### Введение

У большинства населения России, как и многих стран, снижена концентрация эссенциального микроэлемента — селена, важного элемента антиоксидантной защиты организма. Актуальным направлением решения этой проблемы является поиск новых адаптогенов — препаратов, способных повышать неспецифическую сопротивляемость организма к широкому спектру вредных воздействий [1]. Понятие “адаптоген” было введено российским ученым И.И. Брехманом в 80-х годах прошлого века [2]. С тех пор большое внимание стали уделять разработке и выпуску продуктов лечебно-профилактического назначения, в состав которых вводят биологически активные вещества. При этом растительные препараты имеют значительные преимущества перед синтетическими, в них содержится естественный комплекс биологически активных веществ в наиболее доступной и усвояемой форме. Поэтому разумно искусственно обогащать эссенциальными микроэлементами растения, широко используемые для приготовления продуктов питания.

Один из наиболее перспективных методов получения водных коллоидных растворов эссенциальных микроэлементов пригодных для обогащения растений, в первую очередь — селена, — метод

лазерной абляции. В отличие от химических способов лазерная абляция позволяет получать коллоидные растворы, не содержащие продукты реакции и посторонние примеси. Значительное количество исследований посвящено получению наночастиц методом лазерной абляции твердых тел в различных жидкостях, в том числе и в воде [3 – 7].

Цель данной работы — получение водных коллоидных растворов селена методом лазерной абляции, исследование свойств полученных растворов.

### Материалы и методы исследования

В качестве мишени для лазерного облучения использовали гранулы элементарного селена марки ОСЧ (ТУ 6-09-2521-77). Облучение проводили твердотельным импульсным лазером с длиной волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе составляла 2,50 Дж при длительности импульса — 12 нс и частоте следования импульсов — 1 Гц. В экспериментах использовали бидистиллированную воду. Сканирование мишени и перемешивание жидкости принудительным путем не проводили. Концентрацию селена в коллоидном растворе измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на приборе ULTIMA 2 (HoribaJobinYvon, Франция-Япония). Для определе-

ния концентрации селена выбрали наиболее чувствительную аналитическую линию 196,026 нм с пределом обнаружения 1,5 ppb Se.

Распределение частиц селена по размерам в водной дисперсии концентрацией 3,15 мг/л оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора ZetasizerNano ZS (Malvern, Великобритания).

Структуру частиц коллоидного раствора изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO-912 AVOmega (K. Zeiss, Германия) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты распределение частиц селена по размерам в водной дисперсии приведены на рис. 1.

Из полученных данных видно, что в растворе образуются несколько групп частиц разных размеров. Первая группа имеет средний размер около 15 нм, следующая — превышает 100 нм, и последняя группа

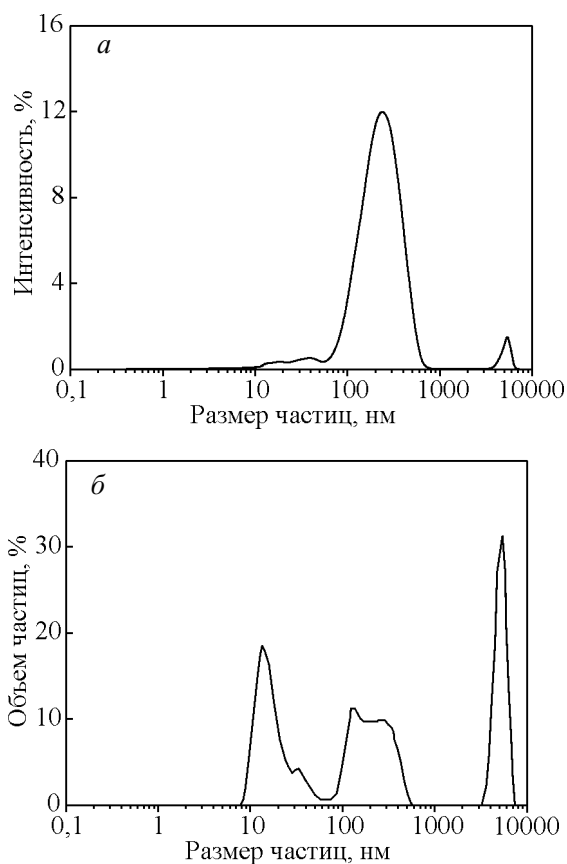
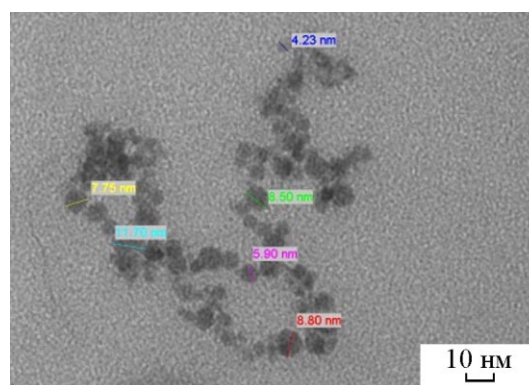


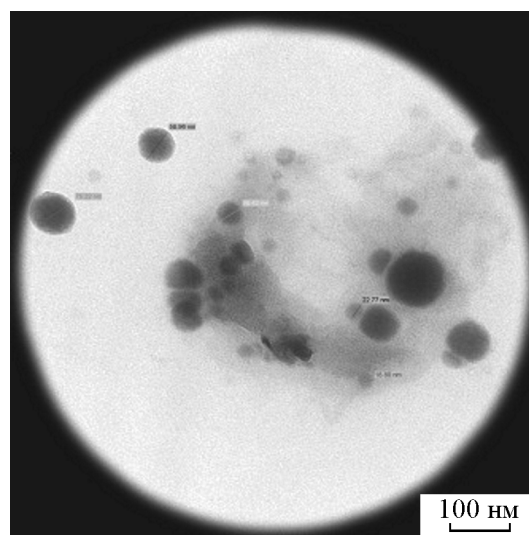
Рис. 1. Распределение частиц селена по размерам с учетом: *a* — интенсивности сигнала; *б* — объема частиц.

представляет собой частицы микронных размеров. Возникновение несколько групп частиц согласуется с данными, представленными в [8], где изучены условия формирования полимодальных ансамблей наночастиц.

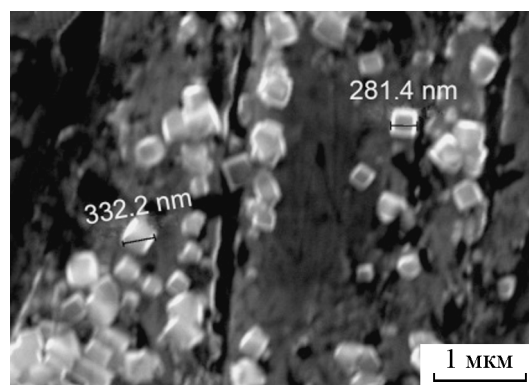
Для определения размеров и структуры частиц из дисперсии, частицы осаждали на покрытую



*a*



*б*



*в*

Рис. 2. Микрофотография частиц селена разных размеров: *a, б* — ПЭМ; *в* — СЭМ.

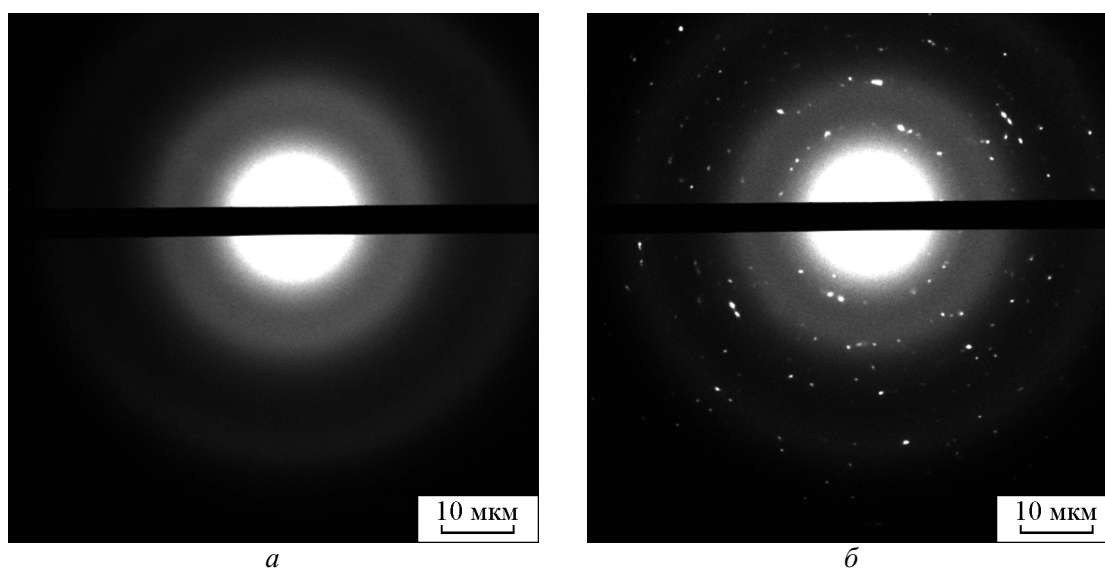


Рис. 3. Электронограмма наноразмерного селена: *а* – аморфного; *б* – кристаллического.

формваром медную сеточку в случае просвечивающей электронной микроскопии, и высушивали микрокаплю коллоидного раствора на стеклянной подложке — в случае сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 приведены микрофотографии частиц селена разных размеров и формы, присутствовавших в водном коллоидном растворе.

В коллоидном растворе присутствуют частицы со средним размером порядка 15 нм, выше 100 нм и частицы микронных размеров. Последнюю группу перед использованием раствора отфильтровывают. Наноразмерные частицы имеют аморфную структуру, а частицы с размерами свыше 100 нм — кристаллическую (рис. 3). В [4] при использовании лазера с длинами волн излучения 510,6 и 578,2 нм и частотой следования импульсов 15 кГц получены

аморфные сферические частицы со средним диаметром  $65,3 \pm 1,6$  нм. В нашем случае при частоте повторения лазерных импульсов 1 Гц ванна расплава на поверхности мишени не формируется. Удаление вещества из мишени осуществляется из твердого состояния без плавления мишени. При частоте 15 кГц вещество удаляется из ванны расплава, чем и объясняется отличие наших результатов от результатов [4].

Дзета-потенциал является одним из основных параметров, характеризующих электроповерхностные свойства частиц коллоидного раствора, и его значение определяет устойчивость дисперсных систем, стабилизированных по электростатическому механизму. Значения дзета-потенциала частиц селена в водном коллоидном растворе с концентрацией 3,15 мг/л не превышает 13,2 мВ. Тем не менее, концентрация селена в растворе не менялась в течение двух лет, что позволяет применять данный раствор для обработки растений.

На спектре поглощения коллоидного раствора селена (рис. 4) заметен спад оптической плотности в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм, что объясняет красную окраску раствора и согласуется с данными [4]. На рисунке пунктирной линией показан спектр поглощения воды.

Полученные коллоидные растворы использовали для обогащения растений эссенциальным микроэлементом-селеном [9, 10].

#### Заключение

Получены водные коллоидные растворы селена методом лазерной абляции.

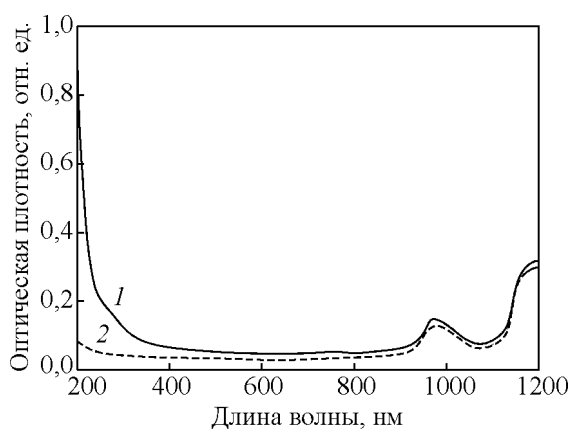


Рис. 4. Спектр поглощения: *1* – коллоидного раствора селена, *2* – воды.

По размерному составу образующиеся в растворе частицы можно поделить на три группы: первая — со средним размером ~ 15 нм, следующая — превышает 100 нм, последняя — частицы микронных размеров.

Полученные коллоидные растворы селена пригодны для обогащения растений данным микроэлементом.

## Литература

1. Матвеева Т.В., Корячкина С.Я. Физиологически функциональные пищевые ингредиенты для хлебобулочных и кондитерских изделий. Орел: ФГБОУ ВПО “Госуниверситет – УНПК”, 2012, 947 с.
2. Брехман И.И. Человек и биологически активные вещества. М.: Наука, 1980, 120 с.
3. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии. Успехи физических наук, 2013, т. 183, № 7, с. 673 – 718.
4. Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Воронов В.В., Распопов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А. Наночастицы, полученные при лазерной абляции селеновой мишени в воде, и их биодоступность. Квантовая электроника, 2012, т. 42, № 11, с. 1042 – 1044.
5. Бозон-Вердюр Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции в жидкостях. Квантовая электроника, 2003, т. 33, № 8, с. 714 – 720.
6. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Яреско П.С., Нестеров И.Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012, т. 14, № 4, с. 64 – 69.
7. Смагулов А.А., Лапин И.Н., Светличный В.А. Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости. Известия Томского политехнического университета, 2013, т. 323, № 2, с. 152 – 155.
8. Журавлев Н.Д., Ролдугин В.И., Тихонов А.П. Кинетике формирования металлополимерного композиционного материала. Коллоидный журнал, 1999, т. 61, с. 322 – 325.
9. Никонов И.Н., Фолманис Ю.Г., Коваленко Л.В., Лаптев Г.Ю., Фолманис Г.Э., Егоров И.А., Фисинин В.И., Тананаев И.Г. Биологическая активность наноразмерного коллоидного селена. ДАН, 2012, т. 447, № 6, с. 675 – 677.
10. Голубкина Н.А., Фолманис Г.Э., Тананаев И.Г. Сравнительная оценка аккумуляции наночастиц элементарного селена, селената и селенита натрия растениями рода *Allium* при внекорневом внесении элемента. ДАН, 2012, т. 444, № 2, с. 230 – 233.

## References

1. Matveeva T.V., Korjachkina S.Y. *Fiziologicheski funktsionalnye pishchevye ingredienty dlya khlebo-bulochnykh i konditerskikh izdeliy* [Physiologically functional food ingredients for bakery and confectionery products]. Orel, Russia, FSBI HVE State University — ERPC, 2012, 947 p.
2. Brehman I.I. *Chelovek i biologicheski aktivnye veshchestva* [Man and biologically active substances]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 120 p.
3. Makarov G.N. *Primeneniye lazerov v nanotekhnologii: polucheniye nanochastits i nanostruktur metodami lazernoy ablyatsii i lazernoy nanolitografii* [Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2013, vol. 56, no. 7, pp. 643 – 682.
4. Kuzmin P.G., Shafeev G.A., Voronov V.V., Raspopov R.V., Arianova E.A., Trushina E.N., Gmoshinskii I.V., Khotimchenko S.A. *Nanochastitsy, poluchennyye pri lazernoy ablyatsii selenovoy misheni v vode, i ikh biodostupnost* [Bioavailable nanoparticles obtained in laser ablation of a selenium target in water]. *Kvantovaya elektronika — Quantum Electronics*, 2012, vol. 42, no. 11, pp. 1042 – 1044.
5. Bozon-Verduraz F., Brayner R., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Obrazovaniye nanochastits pri lazernoy ablyatsii v zhidkostyakh* [Production of nanoparticles by laser-induced ablation of metals in liquids]. *Kvantovaya elektronika — Quantum Electronics*, 2003, vol. 33, no. 8, pp. 714–720.
6. Kazakevich V.S., Kazakevich P.V., Yaresko P.S., Nesterov I.G. *Vliyaniye fiziko-khimicheskikh svoystv zhidkosti na protsessy lazernoy ablyatsii i fragmentatsii nanochastits Au v izolirovannom obyeme* [Influence of physico-chemical properties of the liquid to the laser ablation processes and fragmentation of Au nanoparticles in the isolated volume]. *Proceedings of the Samara Scientific center of the Russian Academy of sciences*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 64 – 69.
7. Smagulov A.A., Lapin I.N., Svetlichny V.A. *Razrabotka avtomatizirovannoy ustanovki dlya sinteza nanochastits blagorodnykh metallov metodom lazernoy ablyatsii obyemnykh misheney v zhidkosti* [Development of automated installation to synthesize nanoparticles of noble metals by laser ablation of volume targets in liquid]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 2, pp. 152–155.
8. Zuravlev N.D., Roldugin V.I., Tihonov A.P. *Kinetics of the formation of metal-containing polymer composite*. *Kolloidny zhurnal — Colloid Journal*, 1999, vol. 61, pp. 322 – 325.
9. Nikonov I.N., Folmanis Y.G., Kovalenko L.V., Laptev G.Y., Folmanis G.E., Egorov I.A., Fisinin V.I., Tananaev I.G. *Biologicheskaya aktivnost nanorazmernogo kolloidnogo selena* [Biological activity of nanoscale colloidal selenium]. *DAN — Doklady biochemistry and biophysics*, 2012, vol. 447, no. 1, pp. 297 – 299.

10. Golubkina N.A., Folmanis G.E., Tananaev I.G. Sravnitel'naya otsenka akkumulirovaniya nanochastits elementarnogo selena, selenata i selenita natriya rasteniyami roda allium pri vnekornevom vnesenii elementa [Comparative

evaluation of selenium accumulation by allium species after foliar application of selenium nanoparticles, sodium selenite and sodium selenate]. *DAN—Doklady biological sciences*, 2012, vol. 444, no. 1, pp. 176 – 179.

*Статья поступила в редакцию 29.01.2015 г.*

**Федотов Михаил Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), аспирант, специализируется в области порошковой металлургии. E-mail: *mikle\_fed@mail.ru*.

**Фолманис Гундар Эдуардович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), ведущий научный сотрудник, доктор технических наук, специалист в области получения наноразмерных материалов. E-mail: *folm@imet.ac.ru*.

**Ролдугин Вячеслав Иванович** — Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр. 31), заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, специалист в области поверхностных явлений, коллоидных систем, кинетической теории.

**Коваленко Лев Васильевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), заведующий лабораторией, доктор технических наук, специалист в области материаловедения.

---

## **Laser ablation of selenium in water**

**М. А. Fedotov, Y. G. Folmanis, V. I. Roldugin, L.V. Kovalenko**

On the basis of laser ablation a method for obtaining an aqueous colloidal solution of selenium that useful for plant enrichment by microelements was developed. Elemental selenium is used as the target. Solid target was irradiated by a solid-state pulsed laser with a wavelength of 1064 nm, the energy 2.50 J with pulse duration of 12 ns. Pulse frequency – 1 Hz. Several groups of different sizes particles are formed in solution: the first group has an average size of about 15 nm, following group is above 100 nm, the last group is a micron-sized particles. Obtained selenium colloidal solutions were used for plant enrichment by micronutrients.

**Keywords:** laser ablation, colloidal solution, selenium, particle size, microelements, plant enrichment.

---

**Fedotov Mikhail** — A.A.Baykov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49, Leninskiy pr., 119991 Moscow, Russia), graduate student, area of interests — powder metallurgy. E-mail: *mikle\_fed@mail.ru*.

**Folmanis Gundar** — A.A.Baykov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49, Leninskiy pr., 119991 Moscow, Russia), leading researcher, Dr Sci (Eng), nanosized materials. E-mail: *folm@imet.ac.ru*.

**Roldugin Vyacheslav** — A.N. Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (31, Leninskiy pr., 119071 Moscow, Russia), head of laboratory, Dr Sci (Eng), specialist in surface effects, colloidal systems, kinetic theory.

**Kovalenko Lev** — A.A.Baykov's Institute of Metallurgy and Material Science RAS, head of laboratory, Dr Sci (Eng), specialist in material science.