

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 661.225.3

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ**

Р.М. Зайнитдинова¹, А.Н. Хусаинов², Л.Р. Зарипова¹, И.А. Массалимов^{1,2}, А.Г. Мустафин¹

¹Башкирский государственный университет,

450074, Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

²Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов
роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук

Республики Башкортостан

450029, Башкортостан, Уфа, ул. Ульяновых, 65

nitig@anrb.ru

Аннотация: Изучен процесс образования наночастиц серы, полученных путем смешивания полисульфидов с растворами органических и неорганических кислот. Выявлено существенное ускорение роста растений при введении наночастиц серы в композиции со спиртами и гликолями, определены оптимальные концентрации препаратов, обеспечивающие максимальный рост побегов до 58% в течение 3-х дней вегетации.

Ключевые слова: сера, полисульфиды, наночастицы, биологическая активность.

Ценные свойства серы широко используются на протяжении многих лет в медицине, сельском хозяйстве, химической промышленности для получения серной кислоты и серосодержащих солей, для вулканизации резины и др. Чрезвычайно высокая активность серы в качестве фунгицида и акарицида и ее экологическая безопасность, стали причиной появления большого количества работ, направленных на практическое применение серы в виде препаративных форм, предназначенных для обработки растений [1]. Так как эффективность использования препаратов зависит от дисперсности серы, основное внимание в этих работах уделялось методам получения высокодисперсной серы.

В связи с актуальностью проблемы применения наночастиц серы в различных областях, предложен метод получения наночастиц серы из полисульфидных растворов. Который является более технологичным и дешевым по сравнению с другими способами получения наночастиц серы и может быть использован для утилизации отходов серы в высоко технологический продукт.

Полисульфидный раствор был изготовлен посредством термохимической реакции, описанной в [2]. В результате был получен прозрачный водный раствор вишневого цвета, который для получения частиц серы смешивали с растворами органических и неорганических кислот. Для этой цели в полисульфидный раствор при постоянном перемешивании постепенно добавляли раствор кислоты. При этом раствор терял прозрачность, так как образовывалась дисперсия частиц серы. Наряду с частицами серы в растворе находились и растворенные в воде

соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые удалялись путем промывания водой дисперсии серы на фильтре. Затем промытый порошок был высушен при комнатной температуре.

При выделении серы были использованы неорганические (азотная, соляная) и органические (муравьиная, лимонная) 20% кислоты. Из рис. 1 видно, что распределение частиц лежит в пределах от 10 до 80 нм. Наилучшие результаты получаются при использовании неорганических кислот. В этом случае мы получаем практически совпадающие распределения частиц серы по размерам, максимальный размер которых не превышает 64 нм, а максимум кривой распределения расположен в точке 23 нм. В случае использования органических кислот, мы получаем распределения частиц по размерам в пределах 80 нм и максимумами в районе от 23 нм до 28 нм. Следует отметить, что при использовании кислот с концентрациями превышающих 20% приводило к ухудшению результатов.

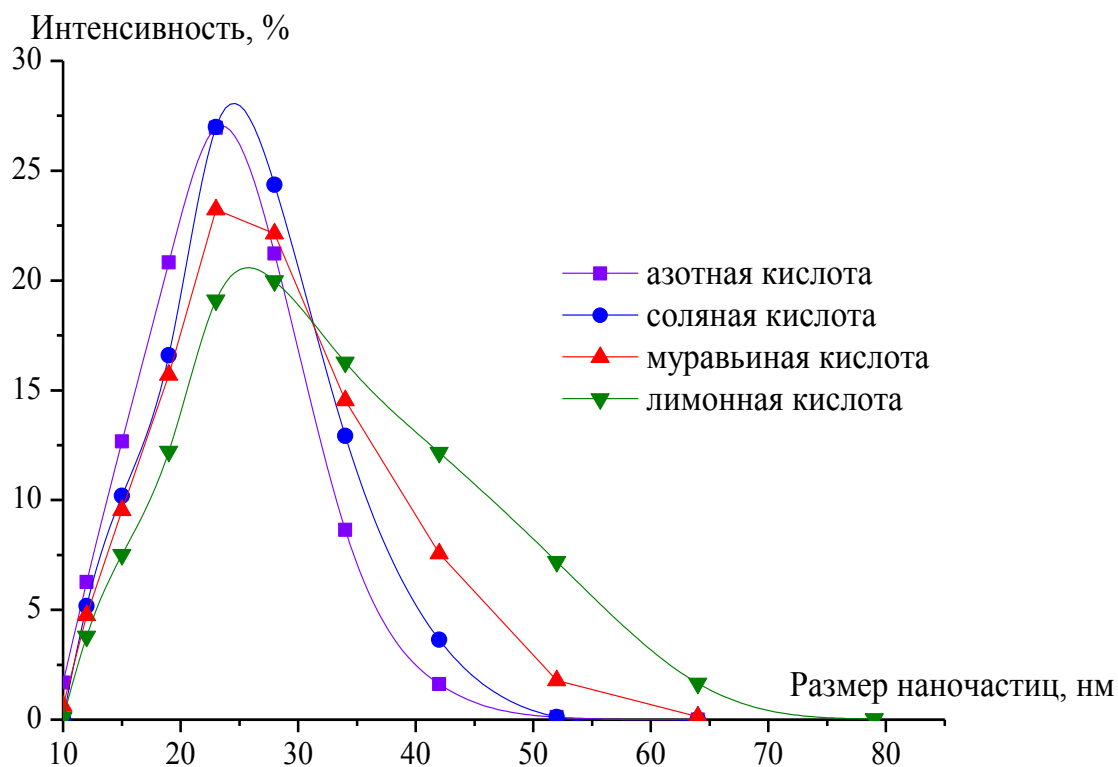


Рис. 1. Распределения частиц серы по размерам для неорганических и органических 20% кислот.

Так как сера является гидрофобным веществом перед проведением измерений на лазерном анализаторе она смачивалась спиртами, на рис. 1 приведены графики с использованием изопропилового спирта. Была также изучена зависимость распределения частиц серы по размерам для четырех различных спиртов: изопропилового, пропилового, этилового и

метилового (см. рис. 2). Наилучшие результаты были получены с применением пропилового и изопропилового спиртов, максимум распределения которых лежал в точке 23 нм, а максимальное значение размера частиц не превышало 64 нм. Наихудшие результаты были получены в случае этилового спирта, максимум распределения которого лежал в точке 64 нм, а максимальное значение размера частиц - в районе 179 нм. Результаты, приведенные на рис. 2 указывают на то, что молекулы изопропилового и пропилового спиртов стабилизируют дисперсию частиц серы в воде в виде более мелких частиц по сравнению с этиловым и метиловым спиртами.

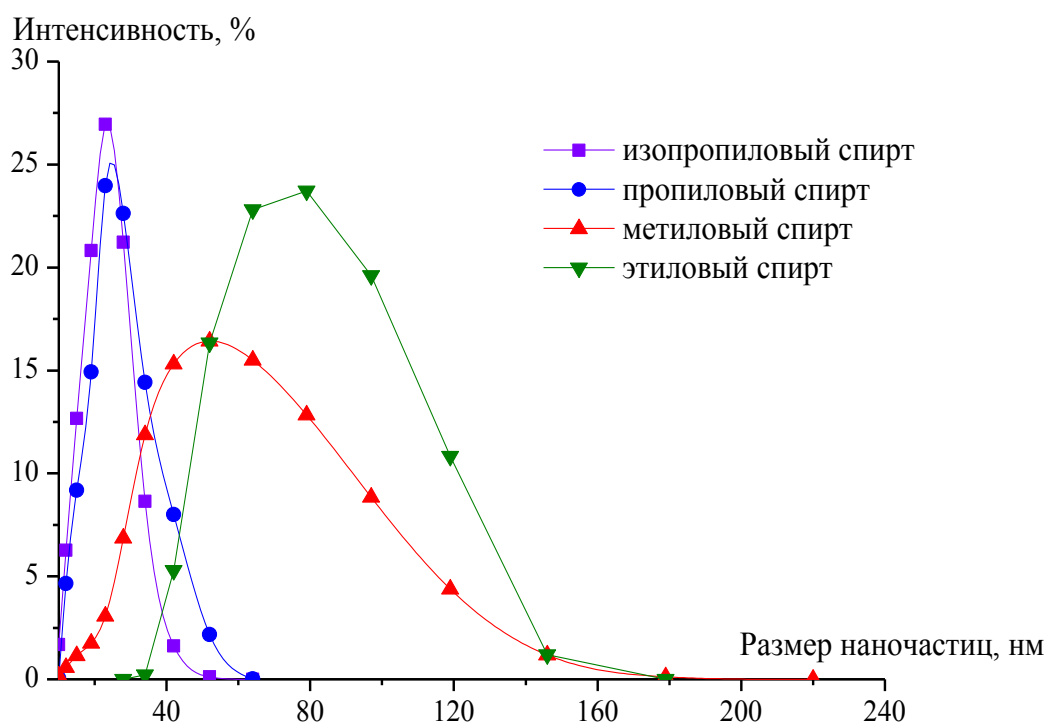


Рис. 2. Зависимость распределения частиц серы по размерам от вида спирта, использованного для смачивания порошка серы перед введением его в заполненную водой кювету анализатора.

Таким образом, результаты исследований показывают, что для выделения частиц серы в диапазоне меньшем, чем 64 нм можно использовать как органические, так и неорганические кислоты. Выявлено, что конечное распределение частиц серы зависит от концентрации использованной кислоты – увеличение концентрации свыше 20% приводит к увеличению размеров частиц. Установлено также, что распределение частиц серы в водной среде также зависит от того каким спиртом смочен порошок перед введением его в водную среду. Можно также отметить, что влияние на размер частиц серы в дисперсии природы спирта при выделении неорганическими кислотами существенно меньше, чем при использовании органических кислот (см. рис. 1).

Далее мы определяли биологическую активность дисперсии серы полученной при помощи 20% -ной лимонной кислоты при обработке зерен пшеницы сорта «Жница» с добавками различного количества этилового спирта. Было найдено, что максимальный прирост дает концентрация серы равная $0,00125 \text{ г/см}^3$. Добавки спирта в концентрации $0,005 \text{ г/см}^3$ дало увеличение побегов на 41%, а корешков на 21%. Максимальный эффект был достигнут при использовании концентрации спирта $0,0125 \text{ г/см}^3$. Причем, максимальный эффект увеличения длины побега равнялся 58%, корня – 34%. Увеличение концентрации спирта свыше $0,005 \text{ г/см}^3$ приводило к подавлению роста и побегов и корней (см. рис. 3). Следует также отметить, что применение микронной серы, полученной измельчением в мельнице (размеры частиц лежали в диапазоне от 1 до 49 мкм) не показало биологическую активность в данном эксперименте. Малые концентрации микронной дисперсии не меняли активность, а более высокие подавляли рост.

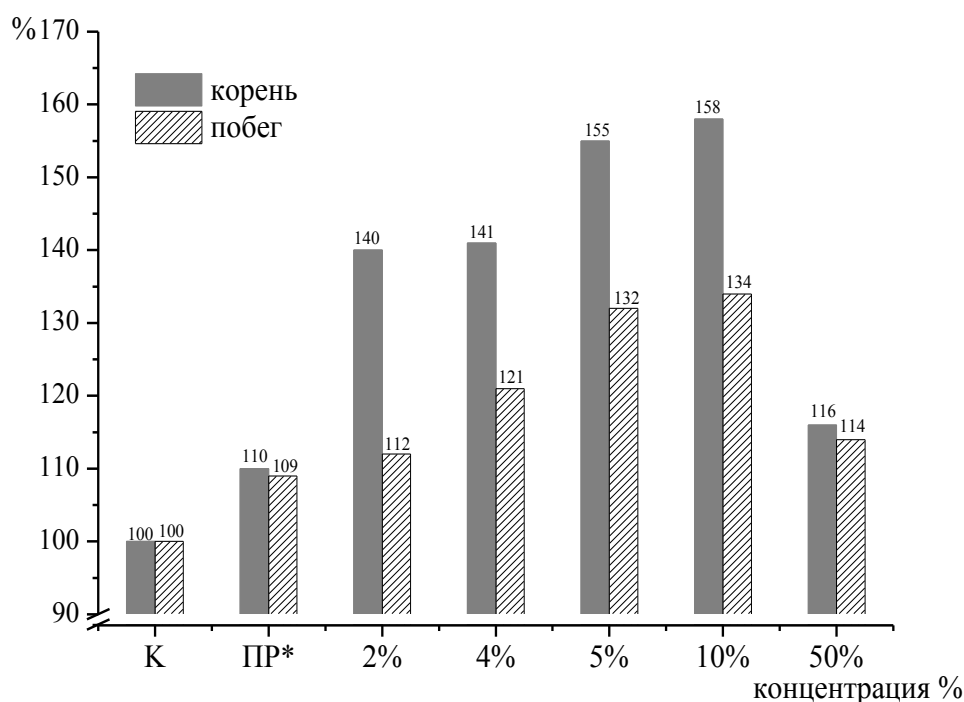


Рис. 3. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации этилового спирта в дисперсии серы. *ПР – полисульфидный раствор без добавок.

Также изучено влияние на проростки пшеницы добавок этиленгликоля (ЭГ) и диэтиленгликоля (ДЭГ), взятых в разных концентрациях (см. рис. 4 а и 4 б).

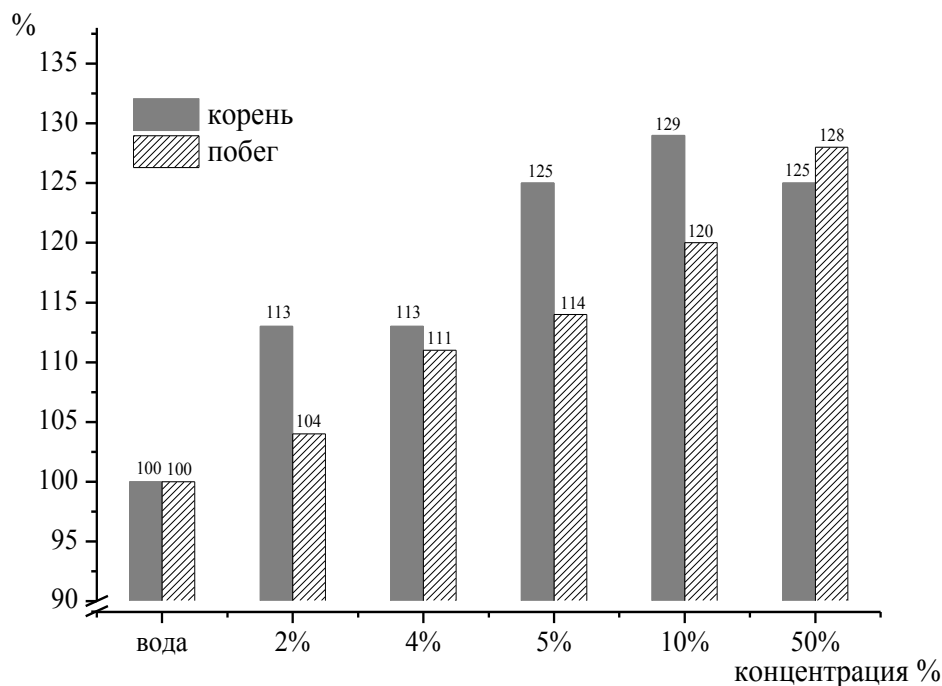


Рис. 4 а. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации и природы химических добавок в дисперсии серы с добавками диэтиленгликоля.

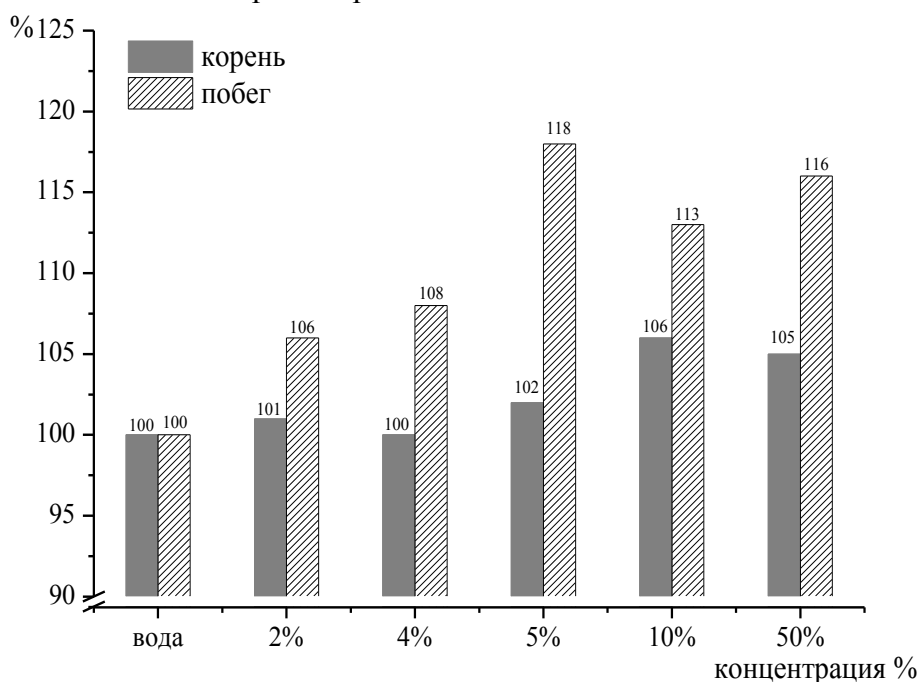


Рис. 4 б. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации и природы химических добавок в дисперсии серы с добавками этиленгликоля.

Установлено, что максимальным стимулирующим эффектом обладает смесь диэтиленгликоля с дисперсией наночастиц серы, позволившая довести увеличение длины ростков и корешков в среднем на 15–30%. Наилучшие результаты дают такие концентрации

диэтиленгликоля, как 10% и 50%. Эти концентрации увеличивают длину проростка на 16%.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. С использованием метода кислотного разложения полисульфидного раствора можно получить наночастицы серы без применения метода микроэмульсий. Причем, размеры частиц серы зависят от вида и концентрации использованных кислот и спиртов. В результате наблюдений установлено, что простейший способ получения и наблюдения наименьших размеров частиц серы в водной среде реализуются при смешивании полисульфидного раствора с неорганическими кислотами концентрации не более 20% и использовании пропилового или изопропилового спирта. Установлено, что применение полученного порошка серы с добавками гликолей при проращивании зерен пшеницы позволяет существенно увеличить рост побегов и корешков. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении препаративных форм на основе наночастиц серы с высокой биологической активностью для применения в качестве эффективных регуляторов роста растений на ранней стадии вегетации.

Библиографический список:

1. **Kutney, G.** Sulfur: History, Technology, Applications & Industry: First Edition / G. Kutney. – Toronto: ChemTec Publishing, 2007. – 260 p.
2. **Массалимов, И.А.** Применение полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной серы / И.А. Массалимов, М.С. Киреева, И.Н. Вихарева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 2. – С. 195-199.