

В предыдущих работах [1-3] нами было обнаружено образование новой фазы элементного серебра в желатиновой матрице путем своеобразного «пересадения» предварительно иммобилизованного в тонком слое данного биополимера элементного серебра, на первой стадии которого оно трансформировалось в галогенид серебра AgHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) путем обработки водным раствором, содержащим гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и соответствующий галогенид калия или натрия, на второй – восстановлению этого галогенида водно-щелочным раствором, содержащим дихлорид олова SnCl_2 , N,N-этилендиаминтетраацетат натрия и какое-либо вещество, способное образовывать достаточно прочный комплекс с $\text{Ag}(\text{I})$ по брутто-реакциям (например тиоцианат калия KSCN). Протекающие при этом реакции могут быть описаны совокупностью брутто-уравнений (1-3) (жирным шрифтом в фигурных скобках {.....} выделены желатин-иммобилизованные химические вещества)

$$\{\text{Ag}\} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Hal}^- \rightarrow \{\text{AgHal}\} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \quad (1)$$

$$\{\text{AgHal}\} + 2 \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- + \text{Hal}^- \quad (2)$$

$$2[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- + [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 4\text{SCN}^- + [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \quad (3)$$

Характерной особенностью указанного выше процесса «пересадения» является изменение цвета тонкого желатинового слоя с иммобилизованным веществом с первоначального серо-черного на коричневый, темно-коричневый или кирпично-красный (в зависимости от природы Hal и комплексообразующего вещества). Рентгенодифракционный анализ, проведенный в работах [2,3], показал, что иммобилизованное вещество состоит почти исключительно из элементного серебра и олицетворяет собой его новую, ранее неизвестную в физикохимии данного элемента фазу; в этих же работах было высказана и теоретически обоснована гипотеза о том, что эта самая фаза представляет собой совокупность наночастиц элементного серебра. Однако прямых экспериментальных данных, подтверждающих эту гипотезу, в цитируемых работах представлено не было, и вопрос о том, действительно ли частицы элементного серебра этой новой фазы являются наноразмерными хотя бы по одному из двух показателей (по линейному размеру, определяемому по минимальному диаметру сферы, в которую может быть «вложена» эта частица, и ее толщине), пока что остался открытым. Достаточно надежный ответ на этот вопрос может быть получен путем проведения электронно-микроскопического исследования твердой фазы иммобилизованного вещества, изолированных из соответствующих желатин-иммобилизованных матриц, в варианте сканирующей электронной микроскопии (SEM) высокого разрешения; изложению результатов такого исследования и посвящено данное сообщение. Исходным материалом для получения серебросодержащих желатин-иммобилизованных матричных имплантатов (далее Ag-GIM) служила рентгентехническая пленка РТ-1 производства ОАО «Тасма-Холдинг» (Казань). Образцы этой пленки размером 20 x 30 см² экспонировали рентгеновским излучением с дозой облучения в диапазоне 0.1 – 1.0 Рентген согласно [4], после чего подвергали стандартной

обработке, как описывалось в [5]. По завершении ее полученные образцы с Ag-GIM выдерживали в водном растворе, содержащем гексацианоферрат(III) калия 50.0 г/л, хлорид, бромид или иодид калия (10-100) г/л, триоксокарбонат(IV) натрия 60.0 г/л в течение 5 мин при 20°C, промывали в проточной воде 2 мин, выдерживали в водном растворе, содержащем хлорид олова(II) 50.0 г/л, N,N'-этилендиаминтетраацетат натрия 35.0 г/л, гидроксид калия 50.0 г/л и тиоцианат калия 20.0 г/л в течение 1 мин при 20°C, после чего промывали проточной водой 15 мин и высушивали 2-3 час при комнатной температуре. Все используемые нами в работе химикаты имели квалификацию «хч» или «чда»; все указанные выше растворы готовились на дистиллированной воде. Иммобилизацию иммобилизованного вещества из полученных серебросодержащих желатин-иммобилизованных матричных имплантатов осуществляли посредством воздействия на них водных растворов трипсина, разрушающих полимерный носитель иммобилизованной матрицы и последующего отделения твердой фазы от маточного раствора согласно методике [6]. Элементный микрозондовый анализ проводился на рабочей станции высокого разрешения AURIGA совмещенной с EDS детектором компании OXFORD Instrumets X-MAXS. Исследуемые образцы предварительно помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя 15 нм, затем помещались в камеру электронного микроскопа. Данные этого анализа свидетельствуют о том, что выделенное из GIM вещество представляет собой элементное серебро с небольшой примесью Sn и Fe (что вполне естественно, если учесть, что оба этих элемента присутствуют в химических соединениях, участвующих в упомянутом выше процессе «переосаждения»). Выделенные таким образом из Ag-GIM образцы порошков с элементным серебром далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam компании CARL ZEISS, совмещенной с ионной колонной COBRA в режиме детектирования вторичных электронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2-5 мм, что позволяет получить оптимальную сохранность образца от воздействия электронов и наилучший контраст при данном режиме детектирования. SEM-фотоснимки частиц, содержащихся в вышеуказанных порошках, представлены на Рис. 1. Как можно видеть, на них достаточно отчетливо проявляются частицы серебра, линейный размер которых варьируется в основном в диапазоне 80-120 нм, что позволяет в соответствии с принятыми нормативами [7-9] однозначно отнести их к объектам наноразмерного масштаба. Форма их сколько-нибудь отчетливо не выражена, что, впрочем, вполне естественно для по- Рис. 1 - SEM частиц элементного серебра, содержащихся в порошке, выделенном из Ag-GIM после процедуры «переосаждения» при различном увеличении добных объектов. В связи с этим интересно то

обстоятельство, что агрегация наночастиц полученной нами новой фазы элементного серебра выражена не особенно сильно, и это несмотря на высокую (и хорошо известную) склонность наночастиц вообще и серебра в частности к формированию более крупных их конгломератов...