

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного растворения кобальта и накопление на поверхности образца меди и олова.

Процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В. В области потенциалов, близких к бестоковому, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,01 моль/дм³. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации кобальтовой составляющей сплава является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице из электроположительных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
2. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов / Г. В. Халдеев. Пермь: ПГУ, 1994. 473 с.
3. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. Ленинград: Химия, 1989. 455 с.

УДК 541.34

Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. А. АЗАРОВА, В. Г. СОКОЛОВ,
Н. Б. БЕЛЯСОВА, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,
Т. Н. КАМЕНСКАЯ, С. М. АЗАРОВ, В. Н. МАКАТУН, В. А. ТАРАСЕВИЧ

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ С ПЛЕНОЧНЫМИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и некоторые его соединения относятся к числу наиболее эффективных средств защиты человека от бактериального воздействия, и в этой связи понятны причины, по которым они включаются в состав самой различной потребительской продукции [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана принципиальная возможность придания микробицидных свойств фильтрующим поверхностям алюмосиликатных материалов (формирование нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO₂), которая может быть реа-

лизована для предотвращения обрастания фильтроэлементов микроорганизмами в процессе работы.

В задачу настоящей работы входило установление взаимосвязи между составом пленочных Ag-содержащих слоев из оксигалогенидов олова на поверхности керамических фильтрующих материалов, их строением и условиями, при которых возникает микробицидная активность образцов в отношении тест-культур разных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida rubrum* и *Pseudomonas fluorescens*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах цилиндрической формы (наружный диаметр 16 мм, высота 70 мм, толщина стенки 4 мм), а также кольцах и сегментах из них (площадь 25—100 мм²). Материал образцов — силикатная керамика (открытая пористость 33—35 %), полученная прессованием с последующим спеканием (850 °С) шихты на основе кристаллического SiO₂ и алюмосиликатного связующего.

Формирование активных поверхностей осуществляли поочередным нанесением пленочных структур из растворов соединений олова и серебра. Для этого вначале использовали 0,1 М раствор SnCl₂ в 0,1 М растворе HCl, после обработки в котором следовала многократная промывка теплой (60 °С) водой для обеспечения гидролиза адсорбированных соединений, образования пленки и предотвращения попадания ионов Sn(II) в раствор нитрата серебра. Затем осуществляли осаждение серебра из 0,1—1,0 % растворов AgNO₃. В ряде опытов в них добавляли 5 % раствор, содержащий иод и иодид калия (5 %). Реактивы имели квалификацию х. ч. и не подвергались дополнительной очистке. Перед обработкой образцы промывали горячей (90 °С) дистиллированной водой и изопропиловым спиртом с последующей сушкой при 60 °С.

Для получения наиболее полной информации о влиянии условий формирования пленочных структур на их антимикробные свойства для обработки образцов использовали как свежеприготовленные, так и состарившиеся при хранении в темноте (до одного месяца) растворы SnCl₂: варьировали время обработки в растворах и промывок образцов, длительность и температуру сушки и температурной обработки.

Оценку биоцидных свойств по отношению к бактериям *Pseudomonas fluorescens* осуществляли суспензионным методом. Образцы стерилизовали автоклавированием, вносили в пробирки с суспензией бактерий в питательном бульоне (содержание клеток 10¹ КОЕ/см³) и инкубировали при 30 °С. Об антибактериальных свойствах образцов судили по изменению степени мутности и цвета суспензий через определенные промежутки времени. Для количественной оценки биоцидности материалов (способности вызывать гибель клеток) их вносили в суспензии бактерий с концентрацией 3 · 10³ КОЕ/см³ и инкубировали 24 ч, подсчитывая число сохранивших жизнеспособность бактерий методом высева на плотную среду. Использовали параметр «выживаемости» *B* (%), который определяли по формуле:

$$B = 100 K_1/K_2, \quad (1)$$

где K_1 — концентрация жизнеспособных клеток в суспензии с образцом; K_0 — исходная концентрация клеток в инокулянте.

Степень антимикробной активности R определяли как

$$R = \lg K_1/K_2, \quad (2)$$

где K_2 — концентрация жизнеспособных клеток в контрольном образце.

Изучение антимикробной активности образцов проводили также в отношении четырех тест-культур микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Candida rubrum* методом их диффузии в питательный агар, который используется для определения чувствительности микробов к антибиотикам [3]. Количество КОЕ тест-суспензии микробов составляло 10^9 в 1 см^3 . В ряде работ [4—6] показана пригодность этого метода для оценки биоцидных свойств галоидных солей серебра и некоторых других его труднорастворимых соединений, нанесенных из растворов на различные по своей природе материалы.

Как и в случае антибиотиков считали, что культура не чувствительна к биоциду при диаметре зоны просветления (зоны лизиса) ≤ 15 мм вблизи испытуемого образца керамики с серебросодержащей пленкой, помещенного в мясо-пептонный агар с тест-культурой микроорганизмов. Культуру считали малочувствительной при зонах 15—20 мм (проявление олигодинамического действия) и высокочувствительной при размерах зон ≥ 25 мм.

Структурные исследования материалов до и после модификации проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO-1420. Содержание серебра определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Liberty RL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что непосредственное осаждение серебра из растворов на многие материалы, как правило, сопряжено с рядом трудностей. К таковым, в частности, относится исследуемый фильтрующий материал. Экспериментально установлено, что при его пропитке в растворе AgNO_3 и последующей обработке в растворах восстановителей (NaBH_4 или CH_2O) серебро неравномерно осаждается на керамической поверхности и непрочо удерживается на ней. Если образцы вначале пропитать в растворе восстановителя, а затем в растворе соли серебра, то серебро образуется не только на поверхности, но и в объеме раствора, то есть используется нерационально. То же самое происходит при попытках сформировать пленку галогенидов серебра с использованием растворов, содержащих ионы серебра и галогенид-ионы.

Установлено, что серебро легко осаждается на поверхности керамических образцов, если перед помещением в раствор AgNO_3 их обработать в кислых растворах SnCl_2 и промыть водой. Аналогичный методический прием широко используется для активации поверхности неорганических и органических материалов с целью химического осаждения на них из растворов металлов и сплавов (Cu, Ni, Co, Ni—P, Ni—В и др.) [7]. В таких случаях материалы после пропитки в растворах SnCl_2 и промывки в воде для формирования пленки гидроксохлоридов Sn(II) обрабатывают в разбавленных ($\sim 0,01$ %) растворах PdCl_2 .

Состав продуктов гидролиза растворов SnCl_2 достаточно хорошо изучен [8]. Это малорастворимые оксигалогениды $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ и до конца не установленные, более сложные полимерные соединения $\text{Sn}(\text{II})$. Они могут образовываться не только на твердой поверхности (в виде частиц с размерами ~ 3 нм и небольших островков ~ 25 нм), но и в объеме растворов SnCl_2 при их длительном хранении. В свежеприготовленных растворах около 95 % коллоидных частиц имеют размеры от 5 нм до 20 нм. Процессы, протекающие в растворах при хранении, зависят от концентрации и pH растворов, условий хранения (в темноте, на свету), количества растворенного кислорода и др. При протекании параллельных процессов окисления и гидролиза $\text{Sn}(\text{II})$ в химический состав коллоидных частиц, образующихся в объеме растворов SnCl_2 , могут входить соединения $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, SnO_2 , Sn_2O_3 , $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Sn}$. Не исключается возможность образования подобных соединений в составе продуктов гидролиза, формирующихся на поверхности обрабатываемых в растворах материалов.

Целесообразно отметить, что, судя по известным данным, чистое металлическое серебро не проявляет антибактериальной активности. Такое свойство проявляют ионы серебра при их чрезвычайно малой концентрации ($\sim 2 \cdot 10^{-11}$ г-ион/дм³). Это так называемое «олигодинамическое действие» открыто в 1893 г. Нагели. Переход ионов Ag^+ в воду из металла можно представить в виде реакции, протекающей с участием кислорода:



Этот переход может осуществляться иначе, если на поверхности серебра присутствует оксид серебра Ag_2O . Характерно, что в изучавшихся ранее разных по составу системах он всегда обнаруживался в очень малых количествах. В качестве примера можно привести тонкопленочные структуры из серебра и диоксида титана, обладающие антимикробной активностью при облучении УФ-излучением [9].

Оксид серебра в воде малорастворим, однако он придает раствору основную реакцию: растворенная часть гидратируется до AgOH , который диссоциирует на ионы Ag^+ и OH^- . В работе [10] отмечается, что упомянутое «олигодинамическое действие» может проявлять и металлическое серебро, если оно загрязнено примесями или содержит промоторы (трудно растворимые оксиды или гидроксиды, например, титана, олова, цинка, тантала, алюминия и др., а также некоторые фосфаты). В их присутствии могут возникать локальные гальванические токи, облегчающие переход следовых количеств серебра в раствор. Есть основания считать, что это условие соблюдается не только в случае различных препаратов коллоидного серебра, но также в случае металлического серебра. Подтверждением могут быть полученные нами данные об антимикробных свойствах серебряного электрода и серебряного катализатора Д-53, предназначенного для промышленного использования в процессах парциального окисления метанола в формальдегид (табл. 1).

В обоих случаях размеры зон лизиса меньше 20 мм, что может быть следствием проявления невысокой чувствительности тест-культур к исследованным образцам.

Таблица 1

Результаты исследования микростатических свойств
серебряного электрода и катализатора Д-53

Образец	Размеры зон лизиса, мм			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
Серебряный электрод	19	16	18	16
Катализатор Д-53	18	16	13	14

В связи с изложенным становятся понятными причины, по которым в состав эффективных антимикробных средств включаются серебро и его галоидные соединения вместе с промоторами, облегчающими появление в окружающем их пространстве ионов Ag^+ . Механизм этого процесса не всегда понятен, однако есть основание считать, что промоторы стабилизируют серебро в форме Ag^+ . В составе антимикробных композиций, используемых для медицинских целей, содержание серебра или галогенидов серебра в сочетании с промоторами может составлять 1—75 вес. %. При этом до 25 вес. % приходится на долю серебра [6].

По аналогии можно предположить, что в случае исследуемых нами пленочных структур оксигалогениды Sn(II) могут выполнять функцию промотора реакции $Ag \rightarrow Ag^+$ и облегчать диффузию ионов Ag^+ в раствор. Это предположение получило экспериментальное подтверждение в опытах, результаты которых рассматриваются далее.

Как показали проведенные исследования, во всех случаях пленки оксигалогенидов олова без каких-либо трудностей могут быть сформированы как на поверхности керамических образцов, так и на поверхности стекол в параллельно проводившихся опытах. После промывки в воде и сушки на воздухе они прозрачны, а их толщина не превышает 150—200 нм. По данным электронной микроскопии пленки хорошо воспроизводят микрорельеф поверхности исходной керамики и имеют мелкозернистое строение с размерами элементов менее сотни нанометров (частицы неразличимы методом СЭМ). Пленки, содержащие серебро, имеют хорошую прочность сцепления с керамикой, их адгезия еще более возрастает после прогрева на воздухе при 150 °С в течение 30—60 мин.

По данным электронной микроскопии серебро неравномерно распределяется по поверхности керамики в виде Ag-содержащих частиц, максимальные размеры которых не превышают 200 нм (рис. 1). Отдельные частицы имеют квадратную форму, но в подавляющем большинстве случаев их форма неправильна. Скопления из таких близко расположенных друг к другу частиц на гладких участках могут занимать площадь более 100 мкм². На керамической поверхности, имеющей поры, в содержащей серебро пленке заметны разрывы (указано стрелками на рис. 1).

В табл. 2 представлены лучшие результаты изучения антимикробных свойств образцов с пленочными структурами из оксигалогенидов олова и серебра в отношении тест-культур микроорганизмов, которые свидетельствуют о более высокой антимикробной активности исследуемых образцов в сравнении с металлическим серебром (см. табл. 1). Это относится практически ко всем исследованным керамическим образцам с серебросодержащими пленочными структурами.

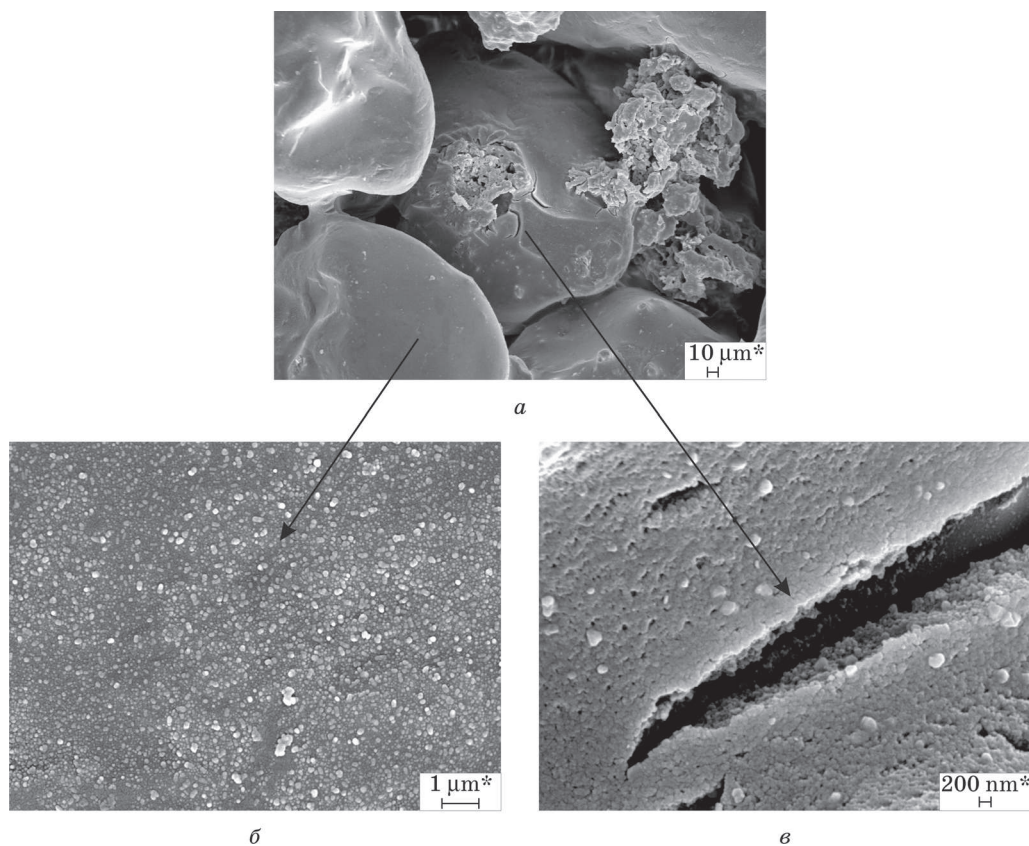


Рис. 1. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова

Таблица 2

Антимикробная активность керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами

Размеры зон лизиса, мм			
<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
25	24	23	29

Необходимо отметить, что образцы с оксигалогенидами олова, не содержащие серебро, не проявляли антимикробных свойств в отношении всех изучавшихся тест-культур. В этом состоит их принципиальное отличие от оловоорганических соединений, в особенности производных с тремя органическими группами, которые благодаря высокому биоцидному действию и нетоксичности широко используются (преимущественно за рубежом) для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (грибки, бактерии, насекомые и др.), а также как бактериостатики, в производстве бумаги из древесной пульпы [11].

На данном этапе исследований выявлена взаимосвязь между антимикробными свойствами керамических образцов и некоторыми условиями формирования пленочных структур. Так, для увеличения биоцидной активности образцов целесообразно использовать состарившиеся растворы SnCl_2 , а также прогревать образцы.

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследования биоцидных свойств керамических образцов с пленочными структурами в отношении бактерий *Pseudomonas fluorescens*. Из данных табл. 3 следует, что образцы, не содержащие серебра, не обладают бактерицидными свойствами, так как не способны ингибировать рост бактерий даже в течение суток в суспензии с минимальной концентрацией клеток (10^1 КОЕ/см³).

Таблица 3

**Рост бактерий *Pseudomonas fluorescens*
в присутствии керамических образцов**

Длительность инкубирования, сутки	Интенсивность мутности бактериальных суспензий, содержащих керамические образцы, модифицированные агентами					
	Исходная керамика	SnCl_2	SnCl_2 , AgNO_3	SnCl_2 , I_2	SnCl_2 , I_2 ; AgNO_3	SnCl_2 , I_2 ; AgNO_3 ; CH_2O
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
1	+	+	–	+	–	–
2	++++	++++	–	++++	–	–
3	++++	++++	–	++++	–	–
5	++++	++++	+++	++++	–	–
Добавление к суспензиям по 2 см ³ питательного бульона						
7	Испытания прекращены				–	–
9					–	++
12					–	+++
Добавление к суспензиям по 2 см ³ питательного бульона						
16	Испытания прекращены				–	Испытания прекращены
21					–	
26					–	

Примечание. (–) — отсутствие роста; (+), (++) , (+++) — промежуточная интенсивность роста; (++++) — наиболее интенсивный рост клеток.

Образец 3 ингибирует рост бактерий в течение трех суток, а образец 6 (дополнительная обработка образца 5 в растворе CH_2O с целью восстановления ионов серебра) — в течение семи. При более длительных испытаниях клеточные суспензии вновь достигают максимальной концентрации. Только образец 5 обеспечивает гибель всех клеток, содержащихся в суспензии, что объясняет отсутствие роста бактерий в течение 26 суток наблюдения.

Количественные параметры биоцидных свойств образцов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Выживаемость бактерий *Pseudomonas fluorescens* в присутствии керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами

Наименование образца	Содержание жизнеспособных клеток, КОЕ/см ³	Выживаемость <i>B</i> , %	Степень антимикробной активности <i>R</i>
Образец 1	$5,6 \cdot 10^8$	100	0
Образец 5	$< 10^1$	$< 0,33$	$> 7,75$
Образец 6	$3,9 \cdot 10^7$	100	1,16

Из данных табл. 3 и 4 следует, что наиболее эффективно проявляют биоцидные свойства структуры из оксигалогенидов, содержащие иод. Можно допустить, что этот результат является следствием формирования пленочной структуры, содержащей в своем составе не только металлическое серебро, но также такие труднорастворимые соединения, как AgCl (ПР $1,8 \cdot 10^{-10}$), AgI (ПР $1,1 \cdot 10^{-16}$) и возможно SnI₂ (ПР 10^{-4}). Их не удается идентифициро-

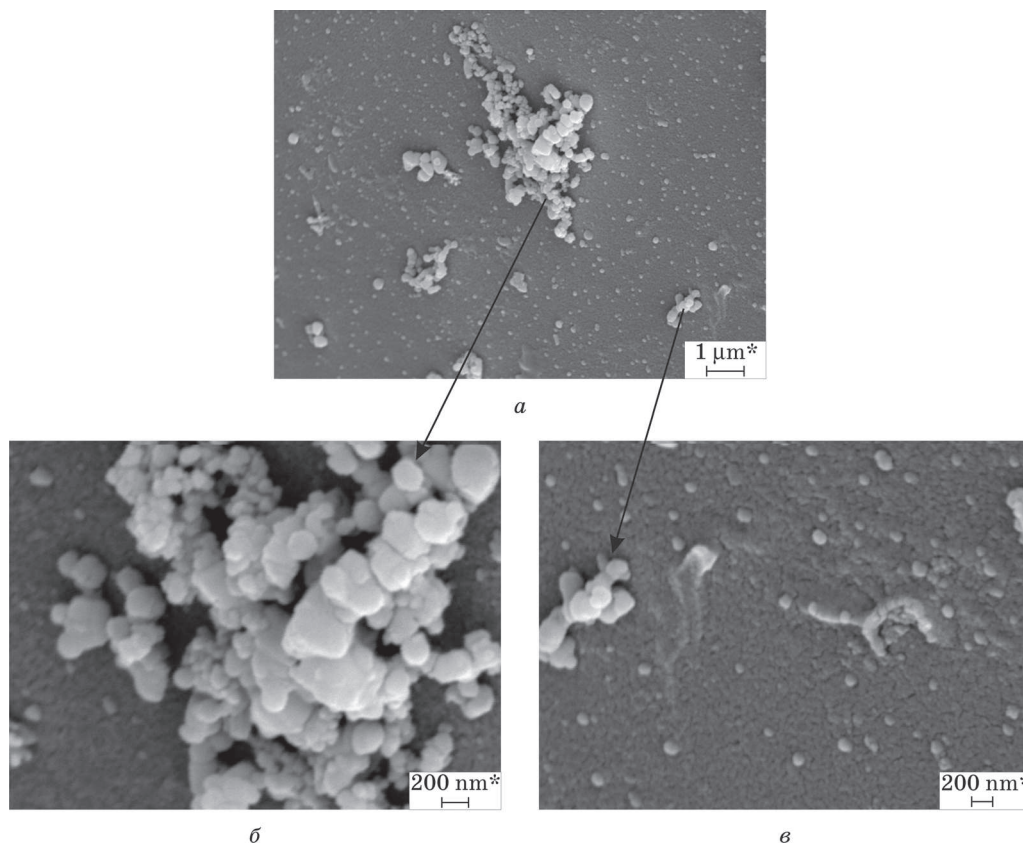


Рис. 2. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова с добавками иода

вать методом рентгеноструктурного анализа, однако можно предположить, что именно они визуализируются на электронно-микроскопических снимках поверхности Ag-содержащего слоя (рис. 2) в виде равномерно частиц округлой формы, распределенных либо равномерно, либо входящих в состав агрегатов и агломератов (см. стрелки на рис. 2).

Представленные результаты дают основание полагать, что необходимым условием проявления биоцидности пленочными структурами является присутствие в них ионов серебра. В рассмотренных случаях оксигалогениды олова могут выполнять функцию стабилизатора серебра, присутствующего как в легко окисляемой высокодисперсной форме, так и в форме труднорастворимых соединений, являющихся источниками Ag-ионов, обеспечивающих антимикробную защиту керамики. Это допущение находит косвенное подтверждение в опытах с обработкой образцов в растворах сильных восстановителей (CH_2O , NaBH_4). Так, восстановление ионов серебра должно улучшить свойства образцов, тем не менее их антимикробная активность в отношении всех изучавшихся тест-культур заметно уменьшается. Снижается она также после обработки образцов в 25 % растворе аммиака — растворителе галогенидов серебра.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на поверхности керамических материалов при обработке в растворах SnCl_2 и AgNO_3 формируются микрогетерогенные пленочные структуры из оксигалогенидов олова, нанодисперсных частиц серебра и его трудно растворимых соединений, придающие образцам антимикробные свойства.

2. Ионы серебра, как сильный окислитель многих органических соединений, являются биологически активным агентом антимикробной защиты керамики. В пленочных структурах их источником служит серебро и его трудно растворимые соединения, стабилизированные оксигалогенидами олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schneider D.* // Newsletter Tools and Products in Micro and Nanotechnology. 2007. Vol. 12, № 6. P. 1—6.
2. *Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г.* и др. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 3. С. 383—391.
3. Постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь № 68. 2007.
4. *Pratt A. S.* Pat. 4849223. USA. 1989.
5. *Edwards N., Mitchell S. B.* Pat. 4906466. USA. 1990.
6. *Edwards N., Mitchell S. B., Pratt A. S.* Pat. 5413788. USA. 1995.
7. Химическое осаждение металлов из водных растворов // Под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987. 270 с.
8. *Рева О. В.* // Химические, электрохимические и фотохимические превращения соединений олова в гетерогенных системах: дис. ...канд. хим. наук. Минск, БГУ. 1999.
9. *Page K., Palgrave R., Parkin I.* et al. // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 95—104.
10. *Ремь Г.* // Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
11. *Гринвуд Н., Эрншо А.* // Химия элементов. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. Т. 2. С. 375.