



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38459 (13) U

(51) МПК (2006)

B01J 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) МАТОЧНИЙ КОЛОЇДНИЙ РОЗЧИН МЕТАЛІВ

1

2

(21) u200810314

(22) 12.08.2008

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) ЛОПАТЬКО КОСТЯНТИН ГЕОРГІЙОВИЧ, UA,  
АФТАНДІЛІАНЦЬ ЄВГЕН ГРИГОРОВИЧ, UA, КА-  
ЛЕНСЬКА СВІТЛАНА МИХАЙЛІВНА, UA, ТОНХА  
ОКСАНА ЛЕОНІДІВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,  
UA(57) Маточний колоїдний розчин металів, що міс-  
тить водний розчин наночастинок металів концен-  
трацією не менше 10мг/л, який відрізняється тим,  
що розмір наночастинок металів складає від  
250нм до 1000нм, а їх концентрація у бідистильо-  
ваній воді не більше значення, розрахованого за  
наступною формулою:

$$m \leq 1278 \cdot V^{0,8},$$

де: m - концентрація наночастинок металів, мг/л;  
V - об'єм 1 моля атомів металів, см<sup>3</sup>/моль.

Корисна модель відноситься до колоїдних розчинів і може бути застосована для виготовлення дезінфектантів, лікарських препаратів, біологічно активних добавок, а також як добриво і речовини для захисту рослин.

Відомі колоїдні (нанодисперсні) розчини металів, які містять:

- частинки сполуки заліза в аморфній формі, що мають розміри в діапазоні від 1нм до 5нм, і, щонайменше, один амфифільний агент [Патент РФ №2277510. Коллоидная органическая дисперсия частиц железа, способ ее получения и ее применение в качестве добавки к топливу для двигателей внутреннего сгорания. МПК C01G49/00, B01J13/00, C10L10/06. Оpubл. 2006.06.09]. Наночастинки металу розміром не більше 8нм з рівномірним розподілом наночастинок металу в полімері, а метал вибраний з групи, що складається з срібла, міді, нікелю, паладію і платини [Патент РФ №2259871. Коллоидный раствор наночастиц металла, нанокмпозицы металл-полимер и способы их получения. МПК7 B01J13/00, B82B3/00. Оpubл. 2005.09.10];

- наночастинки металу, в якому розміри частинок, що створюють міцели, знаходяться в діапазоні від 1нм до 15мкм, при цьому розміри частинок-ядер перевищують розміри частинок оболонки, а метал вибраний з групи: срібло, золото, платина, мідь, паладій, родій, іридій, тантал, нікель, ванадій, молибден, кобальт, залізо, марганець, вольфрам, хром, цинк, олово, цирконій, ніобій, титан, алюміній, магній [Патент України №23945. Колоїд-

ний розчин металу. МПК (2006) B01J13/00; C01G49/00; C10L10/00. Оpubл. 11.06.2007];

- металеві наночастинки, розміром від 1нм до 100нм, в діелектричній рідині, а метали вибрані з групи, що складається з срібла, золота, міді, нікелю, заліза, паладію, платини, молибдену, кобальту, родію, іридію [Патент України №26599. Колоїдний розчин металу або суміші металів. МПК(2006) B01J13/00, C01G49/00. Оpubл. 25.09.2007, бюл. №15].

Недоліком відомих колоїдних розчинів є обмежена область застосування [Патенти РФ №№2277510; 2259871], наявність катіонів та аніонів, продуктів реакції відновлення, для звільнення від яких потрібна додаткова операція, наприклад, діалізу, а також наявність речовини-стабілізатора в колоїдному розчині, роль якого виконує полімер, що ускладнює технологію отримання колоїдного розчину і звужує область його застосування [Патент РФ №2259871], а також низька стійкість при високих концентраціях металів в діелектричній рідині [Патент України №26599]. Відомі колоїдні розчини мають невизначені оптимальні концентрації та невеликі розміри наночастинок металів і тому можуть надавати недовготривалу корисну дію. Все це звужує область застосування відомих колоїдних розчинів.

Відомий колоїдний (нанодисперсний) розчин срібла і міді, який містить наночастинки срібла і наночастинки міді і воду в наступних кількостях, в мг/л: наночастинки срібла - 0,001-0,1; наночастинки міді - 0,1-100; деіонізована вода - решта [Патент України №26298. Металовмісний препарат на вод-

(13) U

(11) 38459

(19) UA

ній основі з біоцидними властивостями "Шумерське срібло". МПК (2006) C02F1/50, B22F9/16. Опубл. 10.09.2007, бюл. №14]. Недоліком відомого нанодисперсного розчину срібла і міді є низька стійкість.

Відомий також нанодисперсний розчин, який містить як дисперсну фазу наночастинки срібла і/або міді, розміри яких складають 1-1000нм, а як дисперсійне середовище воду і/або спирт, при цьому компоненти узяті в наступних співвідношеннях, мас. %: наночастинки срібла і/або наночастинки міді 0,0001-0,1; вода і/або спирт до 100 [Патент України №32614. Нанодисперсний розчин. Опубл. 26.05.2008]. Недоліком такого розчину є низька концентрація наночастинок срібла і міді у воді і неможливість отримання достатньо насичених концентрованих розчинів цих металів у великих кількостях.

Найбільш близьким до складу, що заявляється, є колоїдний розчин металу або суміші металів у воді, що містить наночастинки металу, розміром від 1нм до 100нм, метали вибрані з групи, що складається з срібла, золота, платини, міді, паладію, родію, іридію, танталу, нікелю, ванадію, молибдену, кобальту, заліза, марганцю, вольфраму, хрому, цинку, олова, цирконію, ніобію, титану, алюмінію, магнію, а концентрація наночастинок металу в розчині не менше 10мг/л. [патент України - прототип №24390. Колоїдний розчин металу або суміші металів у воді. МПК<sup>8</sup> B01J13/00. Опубл. 25.06.2007. Бюл. №9].

Недоліком цього колоїдного розчину є недостатня стійкість, що змушує область його застосування а також невеликі розміри наночастинок металів, при яких колоїдний розчин надає недовготривалу корисну дію. Крім того у відомому колоїдному розчині [патент України №24390 - прототип] невизначено максимальний вміст наночастинок металів у воді, при якому існує колоїдний розчин. Це не дає можливість отримання достатньо насичених концентрованих розчинів металів у великих кількостях, оскільки невідома межа існування колоїдних розчинів при високих концентраціях наночастинок металів.

Корисною моделлю ставиться завдання - розробки маточних колоїдних розчинів пролонгованої дії, з максимально можливою концентрацією наночастинок.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що у маточному колоїдному розчині металів, що включає водний розчин наночастинок металів концентрацією не менше 10мг/л, згідно корисній моделі розмір наночастинок металів складає від 250нм до 1000нм, а їх концентрація у бідистильованій воді не більше значення розрахованого за наступною формулою:

$$m \leq 1278 \cdot V^{0,8}, (1),$$

де  $m$  - концентрація наночастинок металів, мг/л;

$V$  - об'єм 1 моля атомів металів, см<sup>3</sup>/моль.

Відомо, що ефективність впливу наночастинок металів істотно залежить від їх розмірів, оскільки при зменшенні розмірів наночастинок збільшується поверхнева енергія, що зумовлює інтенсифікацію процесу взаємодії наночастинок з навколиш-

нім середовищем [Русанов А.И. Коллоидно-химические аспекты нанонауки / Материалы первой междунар. науч. конф. "Наноструктурные материалы". - Минск: Белорус, наука. 2008. - 11с.]. Це призводить, наприклад, до того, що наночастинки металів невеликих розмірів при контакті з мікроорганізмами інтенсивно взаємодіють з ними і роблять ефективний, але нетривалий вплив на їх інгібування або знищення, оскільки швидко вичерпують свій бактерицидний потенціал.

Власними дослідженнями встановлено, що оптимальні розміри наночастинок, при яких спостерігається тривала корисна дія (бактерицидна при дезінфекції, лікувальна та інше) складають від 250нм до 1000нм. При розмірі наночастинок менше 250нм спостерігається їх ефективна, але короткотермінова дезінфікуюча дія. При розмірі наночастинок більше 1000нм зменшується сумарна площа взаємодії наночастинок з навколишнім середовищем і, як наслідок, зменшується ефективність впливу.

Відомо, що оптимальна концентрація наночастинок металів в колоїдних розчинах залежить від їх призначення і змінюється в широких межах [Патенти України №№25023; 26298; 32614. Патент RU №2186810]. Тому найефективніше застосування колоїдних розчинів наночастинок металів спостерігається тільки у тому випадку, коли виготовляється один маточний колоїдний розчин наночастинок металів максимальної концентрації, який поставляється на підприємство або господарство, де залежно від необхідності (дезінфекція, лікування маститу у тварин, передпосівна обробка насіння або рослин в процесі зростання і інше) розчиняється до необхідної концентрації, при якій відбувається його використання. Виробництво маточних колоїдних розчинів наночастинок металів максимальної концентрації дає можливість з одного маточного колоїдного розчину одержувати декілька колоїдних розчинів з різною оптимальною концентрацією наночастинок металів (для дезінфекції, лікування маститу у тварин, передпосівної обробки насіння або рослин в процесі зростання), що розширює область застосування колоїдних розчинів.

У зв'язку з відсутністю інформації про максимальну розчинність наночастинок металів у воді нами були виконані дослідження, які показали, що максимальна розчинність ( $m$ ) наночастинок Ag, Cu, Mo, Zn, Mn, Fe в деіонізованій воді, при якій існує колоїдний розчин, залежить від молярного об'єму атомів металу ( $V$ ), що розчиняється, і описується наступним рівнянням

$$m = 1287 \cdot V^{0,8}, (2),$$

де:  $m$  - концентрація наночастинок металів, мг/л;

$V$  - об'єм 1 моля атомів металів, см<sup>3</sup>/моль.

Довірчий інтервал, для вірогідності 95%, визначається наступною нерівністю

$$1278 \cdot V^{0,8} \leq m \leq 1295 \cdot V^{0,8}, (3).$$

Отже, при концентрації наночастинок не більше значення розрахованого за формулою

$$m \leq 1278 \cdot V^{0,8}, (4),$$

гарантовано буде існувати колоїдний розчин.

При концентрації колоїдних наночастинок більше значення розрахованого за формулою  $m=1278 \cdot V^{0.8}$ , (5),

буде відбуватися коагуляція та седиментація (випад в осад) наночастинок, що означає поступово зникнення колоїдного розчину.

На Фіг. показана область існування максимальних концентрацій наночастинок Ag, Cu, Mo, Zn, Mn, Fe, при яких існують колоїдні розчини.

Застосування бідистильованої води (дистильована вода за ГОСТ 6709-72 після повторної дистильації), як розчинника при виготовленні маточного колоїдного розчину наночастинок металів, є найбільш оптимальним, оскільки вона містить незначну кількість домішок і є достатньо дешевою.

Застосування деіонізованої води, як розчинника при виготовленні маточного колоїдного розчину наночастинок металів, є недоцільним, оскільки не дивлячись на те, що деіонізована вода містить мінімальну кількість домішок (до 0.00001%) вона, в теж час, є достатньо дорогою.

Застосування дистильованої води, як розчинника при виготовленні маточного колоїдного розчину наночастинок металів, є недоцільним, оскільки вона містить значну кількість домішок (відповідно ГОСТ 6709-72 до 6,99мг/л), що погіршує стабільність колоїдного розчину.

Маточні колоїдні розчини наночастинок міді отримували за допомогою методу об'ємної електроіскрової ерозії. Склад відомого колоїдного розчину (варіант 1 - прототип), колоїдного розчину що заявляється (варіанти 2-4) та складу що виходять за межі які заявляються (варіанти 5, 6) приведені в таблиці 1. Отримані колоїдні розчини (варіанти 1-4) розчиняли дистильованою водою до концентрації наночастинок міді 20мг/л, обробляли стіни стайні у присутності тварин і визначали час появи кишкової палички після дезінфікуючої обробки. Кількість дезінфікуючого розчину в якому концентрація наночастинок міді 20мг/л, отриманого з 1 літру маточного колоїдного розчину, площа обробленої поверхні та час появи кишкової палички після дезінфекції приведені в таблиці 2.

З приведених в таблицях 1, 2 даних видно, що маточний колоїдний розчин, який заявляється, має вміст наночастинок міді в 2,1-2,2 рази більше ніж прототип, що дозволяє отримати в 2,1-2,2 рази більше дезінфікуючого колоїдного розчину і обробити на 111-118% більше поверхні ніж колоїдним розчином виготовленим згідно прототипу. Крім того дезінфікуюча активність протягом певного часу, тобто пролонгуюча дія дезінфікуючого колоїдного розчину, який виготовлений з маточного колоїдного розчину, який заявляється в 1,6-2,1 рази більше в порівнянні з прототипом.

Таблиця 1

Склад відомого колоїдного розчину (варіант 1 - прототип), маточного колоїдного розчину, що заявляється (варіанти 2-4) та складу, що виходять за межі, які заявляються (варіанти 5, 6))

№ варіанту	Розмір на- ночастинок міді, нм	Концентрація на- ночастинок міді в розчині, мг/л	Вода		Відношення маси іонів міді до маси наночастинок міді в розчині	Питома елект- ропровідність, мкСіменс/см	Тип розчину
			Тип	Концентрація, мг/л			
Відомий колоїдний розчин - прототип							
1	50	90	Деіонізат	Решта	$9 \cdot 10^{-5}$	0,09	Колоїд
Маточний колоїдний розчин, що заявляється							
2	250	190	Бідистилат	Решта	Не визначались		Колоїд
3	600	196	Бідистилат	Решта	Не визначались		Колоїд
4	1000	194	Бідистилат	Решта	Не визначались		Колоїд
Маточний колоїдний розчин, складу якого виходять за межі, що заявляються							
5	200	220	Бідистилат	Решта	Не визначались		Вода та осад
6	1100	200	Бідистилат	Решта	Не визначались		Вода та осад

Таблиця 2

Кількість дезінфікуючого розчину (концентрація наночастинок міді 20мг/л), отриманого з 1 літру маточного колоїдного розчину, площа обробленої поверхні та час появи кишкової палички після дезінфекції

№ варіанту	Кількість дезінфікуючого розчину (концентрація наночастинок міді 20мг/л), отриманого з 1 літру маточного колоїдного розчину, л	Площа обробленої поверхні, м <sup>2</sup>	Час появи кишкової палички після дезінфекції, доба
Відомий колоїдний розчин - прототип			
1	4,5	25,7	12
Маточний колоїдний розчин, що заявляється			
2	9,5	54,3	19
3	9,8	56,0	22
4	9,7	55,4	25

Істотними відмінностями корисної моделі є: розмір наночастинок металів; концентрація наночастинок металів не більше значення розрахова-

ного за визначеної формулою; використання у якості розчинника бідистильованої води.

