

УДК 543.544

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ 6,6-ИОНЕНОМ

Е.А. Терентьева, В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов

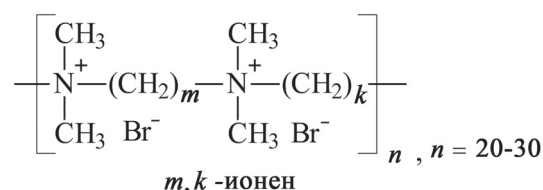
(кафедра аналитической химии; e-mail: apyari@mail.ru)

Путем восстановления нитрата серебра боргидридом натрия синтезированы наночастицы серебра, стабилизированные 6,6-ионеном. Полученные частицы охарактеризованы методами спектрофотометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Показана возможность их применения для спектрофотометрического определения сульфатов. Методика определения основана на агрегации наночастиц в присутствии сульфатов, что приводит к изменению оптических характеристик. Изучены особенности агрегации наночастиц в зависимости от времени взаимодействия, кислотности раствора, концентрации наночастиц и сульфатов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, 6,6-ионен, агрегация, сульфаты, спектрофотометрия.

Благодаря уникальным оптическим свойствам, таким как поверхностный плазмонный резонанс (ППР), гигантское комбинационное рассеяние, усиление или тушение флуоресценции, наночастицы (НЧ) серебра находят широкое применение в химическом анализе, в частности, при создании нового поколения биосенсоров [1–3]. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрическом анализе основано на сильной зависимости положения максимума поглощения полосы ППР от степени агрегации наночастиц в присутствии различных аналитов. В зависимости от размера агрегатов цвет растворов изменяется с желтого на красно-коричневый и даже синий. Успешному применению наночастиц серебра в спектрофотометрическом анализе способствуют относительная простота получения НЧ, высокие молярные коэффициенты поглощения, а также практически неограниченная возможность регулирования спектральных характеристик НЧ путем изменения их размеров, формы и химического окружения. Спектрофотометрические методики, основанные на применении НЧ серебра, отличаются экспрессностью и дешевизной. Благодаря контрастному изменению цвета растворов их можно реализовать и в тест-варианте. Чаще всего НЧ серебра используют для спектрофотометрического определения различных органических соединений [4–13] и ионов металлов [14–22], значительно реже – для определения анионов [23, 24]. Для определения сульфатов наночастицы серебра ранее не использовали. Большое

влияние на характеристики НЧ серебра как реагента для спектрофотометрического анализа оказывает природа стабилизатора, используемого на стадии синтеза. В настоящей работе в качестве стабилизатора НЧ серебра предложен 6,6-ионен как один из представителей класса поликатионных соединений-ионенов, имеющих следующую общую структурную формулу:



Применение таких поликатионов как стабилизаторов НЧ перспективно, так как эти полимеры могут оказывать влияние на формирование наночастиц и их агрегативную устойчивость благодаря высокой плотности заряда на конформационно подвижных полимерных цепях [25].

Цель данной работы – синтез положительно заряженных наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-ионеном, и изучение возможности их применения для разработки спектрофотометрического определения сульфатов в водных растворах.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и аппаратура. Для получения наночастиц использовали нитрат серебра («ч.д.а.»). Исходный (0,01 М) раствор нитрата серебра готовили растворением точной навески в деионизированной воде. В качестве

восстановителя использовали боргидрид натрия («х.ч.»). В роли стабилизатора был выбран 6,6-ионен (синтезирован в лаборатории хроматографии на кафедре аналитической химии МГУ).

Исходный раствор сульфатов (5 мг/мл) готовили растворением точной навески Na_2SO_4 («ч.д.а.») в деионизированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Кроме того, использовали NaOH , HNO_3 , NaF , NaCl , NaBr , NaClO_3 , NaClO_4 , NaH_2PO_4 , NaNO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (все «ч.д.а.»).

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «СФ-103» фирмы «Аквилон» в диапазоне длин волн 350–800 нм. Значение pH контролировали на иономере «Эксперт 001». Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе («LEO912 AB OMEGA», центр коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова).

Методика синтеза наночастиц, стабилизированных 6,6-ионеном. Синтез НЧ серебра осуществляли восстановлением в водном растворе нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии 6,6-ионена. Методика синтеза включала последовательное выполнение следующих операций. К 7,4 мл деионизированной воды, содержащей 0,02 г 6,6-ионена, добавили при перемешивании 2,5 мл 0,1 М HNO_3 . Затем при перемешивании по каплям вводили 10 мл $1,5 \cdot 10^{-3}$ М нитрата серебра. Смесь перемешивали 15 мин. Наблюдали помутнение раствора, связанное с образованием золя бромида серебра. После этого при перемешивании по каплям добавляли 20 мл раствора, содержащего 0,01 г боргидрида натрия. При введении в раствор восстановителя раствор приобретал коричневую окраску, что свидетельствует об образовании НЧ серебра. После перемешивания в течение 30 мин раствор выдерживали 1 сутки для полной стабилизации НЧ и завершения процессов перекристаллизации. Концентрация синтезированных НЧ серебра составляла 40 мкг/мл (0,37 мМ по серебру). Полученный раствор сохраняет стабильность в течение, по меньшей мере, нескольких недель, о чем свидетельствует отсутствие изменений в его спектре поглощения.

Методика определения сульфатов. Для построения градуировочного графика в пробирки вводили от 0 до 600 мкг сульфата, добавляли

по 0,5 мл раствора наночастиц с концентрацией 0,37 мМ и деионизированную воду до объема 3 мл. Через 10 мин после введения наночастиц регистрировали спектры поглощения растворов, рассчитывали отношение A_{650}/A_{400} и строили градуировочный график в координатах A_{650}/A_{400} – концентрация сульфата.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы, стабилизированные 6,6-ионеном, характеризуются интенсивной полосой поглощения в водных растворах при 400 нм (рис. 1, а). Присутствие наночастиц серебра в растворе было подтверждено электронно-микроскопическим исследованием. Как видно из микрофотографии (рис. 1, б) и гистограммы распределения наночастиц по размерам (рис. 1, в), в растворе наночастиц, стабилизированных 6,6-ионеном, преобладают частицы с размером 18–25 нм, средний диаметр НЧ равен 23 нм. Электронограмма, приведенная на рис. 1, г, подтвердила, что это наночастицы серебра.

Изучена агрегативная устойчивость синтезированных НЧ серебра в присутствии различных анионов: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и PO_4^{3-} . Установлено, что на уровне концентраций 0,25 мг/мл агрегацию положительно заряженных наночастиц, сопровождающуюся изменением цвета раствора от темно-желтого в серо-синий, вызывают только сульфат- и пирофосфат-ионы. По-видимому, это связано с относительно высокой плотностью зарядов на этих анионах: при pH 4–5 только эти анионы из числа изученных присутствуют в форме двухзарядных частиц и обладают относительно небольшими размерами. В указанных условиях ионы CO_3^{2-} и PO_4^{3-} протонируются и переходят в HCO_3^- и H_2PO_4^- соответственно. Агрегация НЧ серебра в присутствии сульфатов изучена детально.

Как видно из сравнения спектров поглощения (рис. 2, а), в присутствии сульфатов наблюдается уменьшение полосы поглощения ППР наночастиц серебра при 400 нм и появление полосы поглощения агрегатов при 650 нм, амплитуда которой увеличивается с ростом концентрации сульфатов. На электронных микрофотографиях (рис. 2, б) видны плотные жгуты агрегатов наночастиц. Электронная дифракция подтвердила, что они состоят из серебра, т.е. ядро наночастицы во взаимодействии с сульфатом участия не принимает (рис. 2, в).

Степень агрегации НЧ серебра в присутствии сульфатов характеризовали по аналогии с лите-

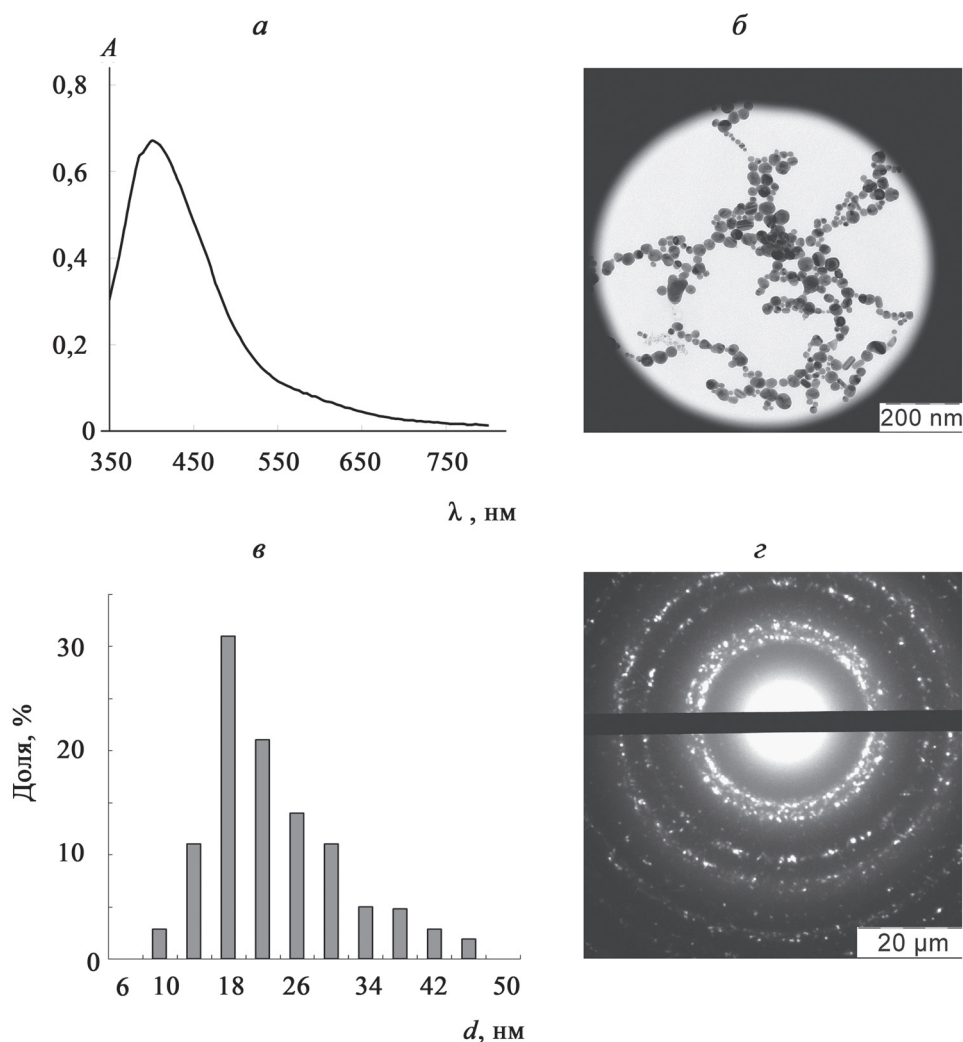


Рис. 1. Спектр поглощения (а), электронная микрофотография (б), гистограмма распределения по размерам (в) и электронограмма (г) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иоденом

ратурными данными отношением значений оптической плотности при 650 и 400 нм (A_{650}/A_{400}). Установлено, что максимальная агрегация НЧ достигается через 10 мин (рис. 3). Характер зависимости степени агрегации от рН (рис. 4, кривая 1) свидетельствует о том, что сульфаты вызывают агрегацию НЧ серебра в интервале рН 4–6, тогда как в отсутствие сульфатов наночастицы устойчивы в интервале рН 3–12 (рис. 4, кривая 2). Зависимость степени агрегации от концен-

трации сульфата имеет вид S-образной кривой с линейным участком (рис. 5), что можно использовать для спектрофотометрического определения сульфатов в диапазоне 75–200 мкг/мл (табл. 1).

Предел обнаружения рассчитывали подобно тому, как это делают в ионометрии, т.е. определяли точку пересечения линейных участков на зависимости отношения A_{650}/A_{400} от концентрации сульфата (рис. 5). По существу, эта точка

Таблица 1

Диапазоны определяемого содержания и пределы обнаружения при определении сульфат-иона с использованием наночастиц серебра при их разной концентрации

$c_{НЧ}$, мМ	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$c_{мин}$, мкг/мл
0,06	75–200	65
0,12	105–200	100
0,25	120–210	110

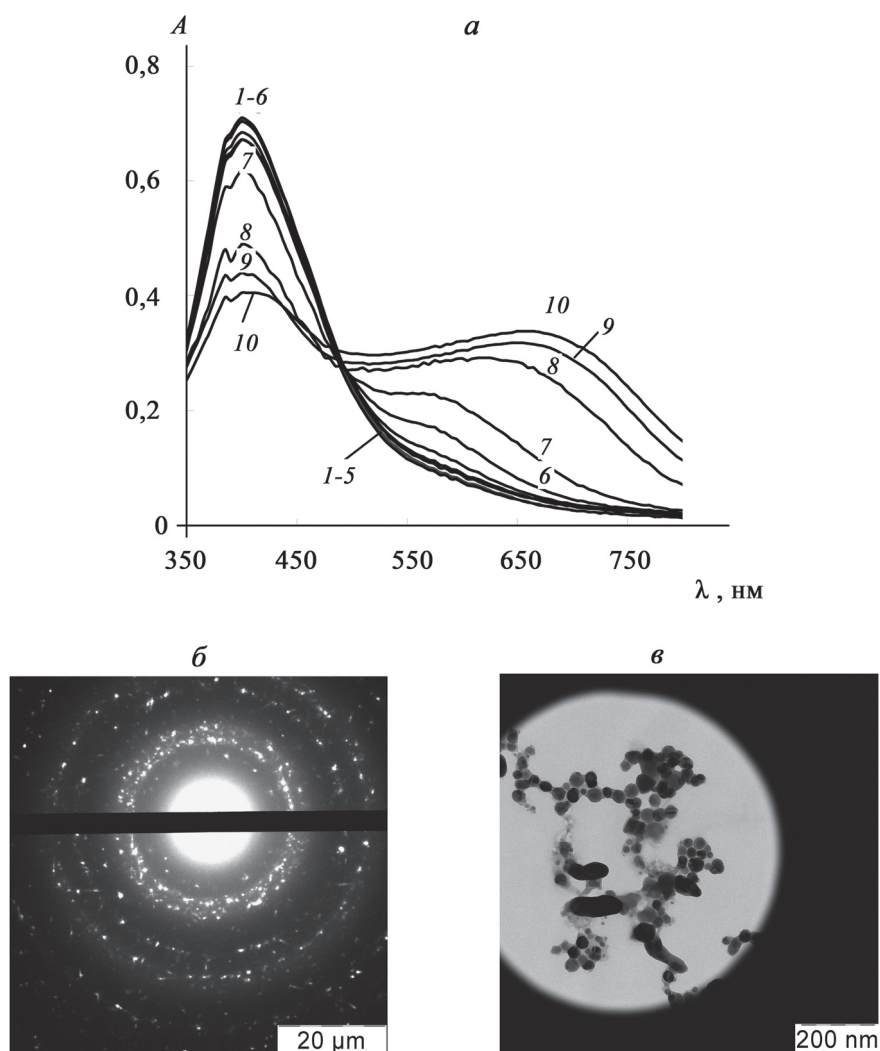


Рис. 2. Спектры поглощения (а) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иононом, после взаимодействия с сульфатом при $c_{\text{SO}_4^{2-}}$, мг/мл: 0 (1); 0,03 (2); 0,06 (3); 0,075 (4); 0,09 (5); 0,105 (6); 0,12 (7); 0,15 (8); 0,20 (9); 0,30 (10); электронная микрофотография (б) и электронограмма (в) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иононом, после взаимодействия с сульфатом; $c_{\text{нч}} = 0,12$ мМ, $t = 10$ мин

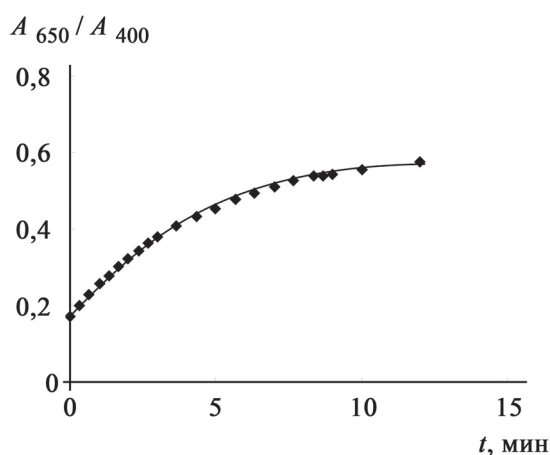


Рис. 3. Влияние времени взаимодействия на степень агрегации (A_{650}/A_{400}) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иононом; $c_{\text{нч}} = 0,06$ мМ, $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,13$ мг/мл, pH ~5

отвечает той концентрации сульфата, по достижении которой в системе наблюдаются первые признаки агрегации наночастиц, приводящей к изменению отношения A_{650}/A_{400} .

Метрологические характеристики методики определения сульфатов можно изменять, варьируя концентрацию наночастиц в анализируемом растворе (табл. 1). Пределы обнаружения сульфатов возрастают от 65 до 100 и далее до 110 мкг/мл при увеличении концентрации наночастиц от 0,06 до 0,12 и 0,25 мМ соответственно. Методика позволяет определять сульфаты в присутствии, по крайней мере, 10-кратных количеств Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , HCO_3^- , ClO_4^- и сопоставимых количеств Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- и H_2PO_4^- .

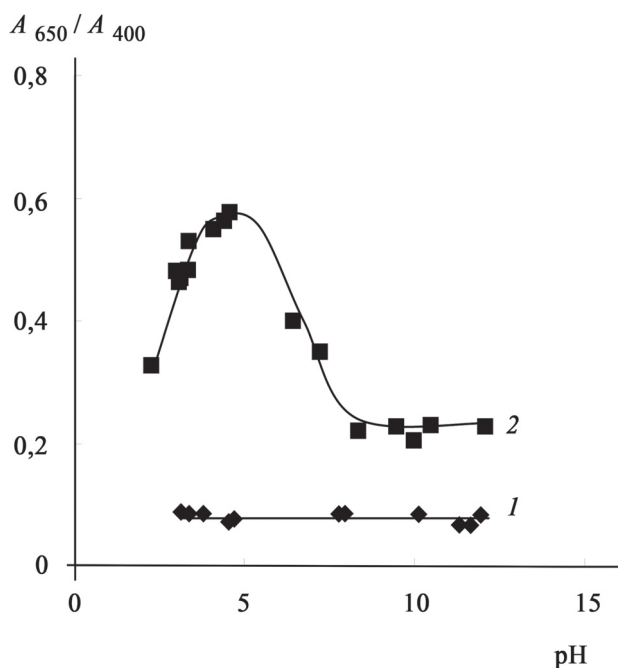


Рис. 4. Влияние pH раствора на степень агрегации (A_{650}/A_{400}) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иононом, в отсутствие (1) и в присутствии сульфата (2); $c_{нч} = 0,06$ мМ, $c_{SO_4^{2-}} = 0,13$ мг/мл, $t = 10$ мин

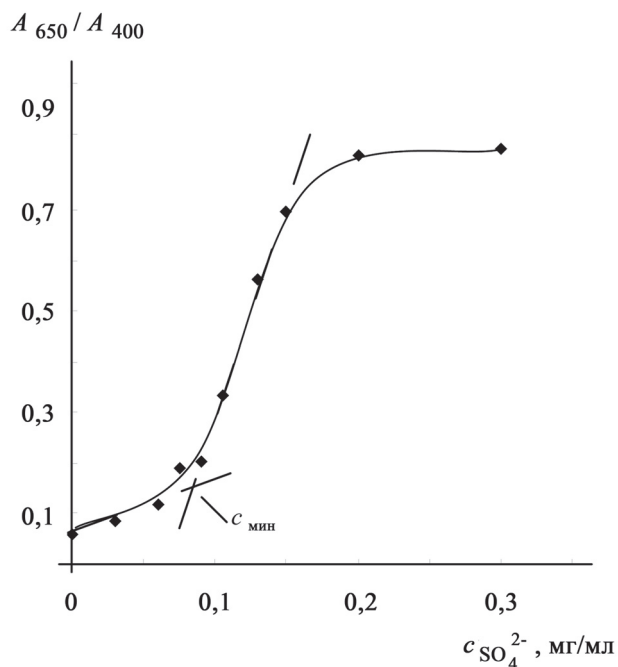


Рис. 5. Влияние концентрации сульфатов на степень агрегации (A_{650}/A_{400}) наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-иононом; $c_{нч} = 0,06$ мМ, pH ~5, $t = 10$ мин

Таблица 2

Результаты определения сульфат-иона в минеральных водах методами спектрофотометрии (СФ) и капиллярного электрофореза (КЭ) ($n = 3, P = 0,95$)

Вода (состав, мг/л)	Найдено сульфата, мг/л			
	СФ	s_r	КЭ	s_r
Новотерская целебная ¹	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	0,05	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	0,04
Стелмас ²	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	0,05	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	0,04

¹Гидрокарбонат 1000–2000, сульфат 900–1700 хлорид 300–500, кальций 300–400, магний <100, натрий + калий 700–1200, кремниевая кислота 30–90; ²сульфат 2400–3400, гидрокарбонат 550–750, хлорид 100–500, кальций 250–450, магний 250–450, натрий + калий 700–950).

Мы применили приведенную методику для определения сульфатов в минеральных водах «Новотерская целебная» и «Стелмас». Результаты, представленные в табл. 2, согласуются с

данными, полученными методом капиллярного электрофореза, что свидетельствуют о правильности методики, основанной на агрегации наночастиц в присутствии сульфатов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 14-23-00012)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 242.
 2. Rycenga M., Cobley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 3669.

3. Shenashen M.A., El-Safy S.A., Elshehy E.A. // Part. Part. Syst. Charact. 2014. Vol. 31. P. 293.
4. Laliwala S.K., Mehta V.N., Rohit J. V., Kailasa S.K. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2014. Vol. 197. P. 254.
5. Rastegarzadeh S., Hashemi F. // Spectrochim. Acta. A. 2014. Vol. 122. P. 536.
6. Rezanka P., Koktan J., Rezanková H., Matejkac P., Král V. // Colloid. Surface. A. 2013. Vol. 436. P. 961.
7. Chen S., Gao H., Shen W., Lu C., Yuan Q. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2014. Vol. 190. P. 673.
8. Leesutthiphonchai W., Dungchai W., Siangproh W., Ngamrojnavanich N., Chailapakul O. // Talanta. 2011. Vol. 85. P. 870.
9. Ping H., Zhang M., Li H., Li S., Chen Q., Sun C., Zhang T. // Food Control. 2012. Vol. 23. P. 191.
10. Song J., Wu F., Wan Y., Ma L.-H. // Microchim. Acta. 2014. Doi 10.1007/s00604-014-1227-4
11. Filippo E., Manno D., Buccolieri A., Serra A. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2013. Vol. 178. P. 1.
12. Miao P., Liu T., Li X., Ning L., Yin J., Han K. // Biosens. Bioelectron. 2013. Vol. 49. P. 20.
13. Zheng L.-Q., Yu X.-D., Xu J.-J., Chen H.-Y. // Talanta. 2014. Vol. 118. P. 90.
14. Ma Y., Niu H., Zhang X., Cai Y. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 12643.
15. Li H., Cui Z., Han C. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2009. Vol. 143. P. 87.
16. Zhou Y., Zhao H., Li C., He P., Peng W., Yuan L., Zeng L., He Y. // Talanta. Vol. 2012. 97. P. 331.
17. Wu X., Tang W., Hou C., Zhang C., Zhu N. // Microchim. Acta. 2014. Doi 10.1007/s00604-014-1185-x.
18. Modi R.P., Mehta V.N., Kailasa S.K. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2014. Vol. 195. P. 562.
19. Farhadi K., Forough M., Molaei R., Hajizadeh S., Rafipour A. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2012. Vol. 161. P. 880.
20. Rastogi L., Sashidhar R.B., Karunasagar D., Arunachalam J. // Talanta. 2014. Vol. 118. P. 111.
21. Rameshkumar P., Manivannan S., Ramaraj R. // J. Nanopart. Res. 2013. Vol. 15. P. 1.
22. Duann J., Yin H., Wei R., Wang W. // Biosens. Bioelectron. 2014. Vol. 57. P. 139.
23. Yang X.-H., Ling J., Peng J., Cao Q.-E., Ding Z.-T., Bian L.-C. // Anal. Chim. Acta. 2013. Vol. 798. P. 74.
24. Jiang X.C., Yu A.B. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 4300.
25. Arkhipova V.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. // Spectrochim. Acta. 2015. Vol. 139. P. 335.

Поступила в редакцию 20.10.14

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SULFATES USING SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY 6,6-IONENE

E.A. Terenteva, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov

(Division of analytical chemistry; e-mail: apyari@mail.ru)

Silver nanoparticles stabilized by 6,6-ionene were synthesized by reduction of silver nitrate with sodium borohydride. The obtained particles were characterized by spectrophotometry and transmission electron microscopy. The possibility of their using for spectrophotometric determination of sulfates was shown. The method is based on aggregation of the nanoparticles in the presence of sulfates, which leads to the color change that can be registered by spectrophotometry. The features of the aggregation of nanoparticles depending on the interaction time, the acidity solution, the concentration of nanoparticles and sulfates are studied.

Key words: silver nanoparticles, 6,6-ionene, aggregation, sulfates, spectrophotometry.

Сведения об авторах: Терентьева Екатерина Александровна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (ekaterinaaleks92@mail.ru); Аняри Владимир Владимирович – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (aryari@mail.ru); Дмитриенко Станислава Григорьевна – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (dmitrienko@analyt.chem.msu.ru); Золотов Юрий Александрович – зав. кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ, академик (zolotov@analyt.chem.msu.ru).