

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ С
ДОКСИЦИКЛИНОМ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

студентки IV курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии

Шуваровой Ксении Андреевны

Научный руководитель

профессор, д.х.н, доцент

Смирнова Т.Д.

Заведующий кафедрой

д.х.н, доцент

Русанова Т.Ю.

Саратов 2016

С 90 годов прошлого века наблюдается повышенный интерес к наноструктурам, имеющим размер до нескольких сотен нанометров. При переходе к наноразмерному диапазону меняются свойства веществ, появляются новые специфические функции материалов, которые находят применение при создании электронных, оптических и сенсорных устройств нового поколения. Такие материалы синтезируют с помощью самоорганизующихся коллоидных наноструктур. Особый интерес представляют композиционные материалы на основе наноструктур благородных металлов и люминофоров, в которых управление процессами переноса энергии или заряда осуществляется в результате воздействия на них квантов света.

В литературе приводятся немногочисленные примеры использования наночастиц серебра в анализе для определения антибиотиков, меланинов, глюкозы, антитиреоидных лекарственных средств и пр. в лекарственных препаратах, пищевых продуктах, биологических жидкостях. Методики отличаются высокой чувствительностью и избирательностью определения аналитов в биологических жидкостях, лекарственных препаратах и пищевых продуктах. Определение остаточных концентраций антибиотиков в объектах самого разного происхождения является актуальной задачей аналитической химии в связи с высокой токсичностью и широким применением антибактериальных препаратов в пищевой промышленности и ветеринарии. Наиболее часто контроль содержания тетрациклиновых и фторхинолоновых антибиотиков осуществляют с помощью флуориметрического метода.

Известны приемы, позволяющие повысить чувствительность определения антибиотиков, которые предполагают использование сенсibilизированной флуоресценции, второго лиганда или второго иона лантанида, мицеллярных растворов поверхностно - активных веществ. Из литературы видно, что развитая поверхность наночастиц серебра способствует концентрированию молекул аналита из разбавленных

растворов, изменяя их флуоресцентные свойства, причем характер изменения зависит от взаимного расположения энергетических уровней компонентов. Увеличение интенсивности флуоресценции доксициклина, находящегося вблизи поверхности сорбента возможно за счет влияния поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра. На молекулы вещества у поверхности наночастиц кроме поля падающей волны света действует поле поверхностного плазмонного резонанса. При этом облегчается переход между основным и возбужденным состояниями молекулы адсорбата, что и приводит к увеличению интенсивности соответствующей полосы. Такое увеличение флуоресценции молекул адсорбированных на поверхности НЧ или химически связанных с ней наблюдается при совпадении длины волны, соответствующей поверхностному плазмонному резонансу и длины волны возбуждения флуоресценции. Коэффициент увеличения флуоресценции от размера НЧ серебра имеет максимум при совпадении указанных длин волн.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния на флуоресцентные свойства доксициклина и его комплекса с европием (III) наночастиц серебра и изучение возможности разработки флуориметрического определения антибиотика в растворах.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Получены по известным методикам гидрозоль наночастиц серебра;
- Изучены некоторые характеристики (оптические, флуоресцентные, размеры наночастиц, дзетта- потенциал) наночастиц серебра;
- Установлена возможность переноса энергии возбуждения от донора – наночастиц серебра на акцептор – молекула доксициклина;
- Проведена химическая модификация наночастиц серебра солями Eu^{3+} ;
- Установлено влияние наночастиц серебра, модифицированных солями Eu^{3+} на флуоресцентные свойства доксициклина.

Выпускная квалификационная работа изложена на 45 страницах машинописного текста, включая введение, 3 главы, вывод, список литературы (29 наименований), используемые сокращения и приложение.

В первой главе систематизирована литература, посвященная различным способам получения наночастиц серебра, описанию их основных оптических свойств, таких как: взаимодействие света с наночастицами серебра, влияние поверхностного плазмонного резонанса на оптические характеристики приповерхностного слоя наночастиц, особенности флуоресценции вблизи поверхности наночастиц серебра, а так же применение наночастиц в промышленности и их использование во флуориметрическом анализе.

Во второй главе дано описание использованных в ходе работы органических и неорганических реагентов различных классов, аппаратура и методы исследования.

В третьей главе представлены результаты изучения синтезированных наночастиц серебра различными способами: боргидратным (стабилизация наночастиц цитрат-ионом и желатином), цитратным (стабилизатор – цитрат-ион) и с помощью «зеленого» реагента – глюкозы (стабилизатор – глюкоза). Полученные продукты охарактеризованы методами оптической спектроскопии поглощения и динамического рассеяния.

Метод	Размер, нм	ζ-потенциал, мВ	ППР, нм
Боргидридный метод (стабилизатор цитрат-ион)	20	-50	400
Боргидридный метод (стабилизатор желатин)	99	-19	440
Цитратный метод (стабилизатор цитрат-ион)	133	-14,2	425
Восстановление глюкозой (стабилизатор глюкоза)	52	-47,4	430

Наночастицы, полученные в результате восстановления ионов серебра боргидридным методом (стабилизатор - цитрат-ион) характеризуются спектром плазмонного резонанса в области 405 нм, что наиболее близко к

спектрам возбуждения доксициклина ($\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$) и, согласно литературным данным, должны оказывать максимальное влияние на флуоресцентные свойства доксициклина.

Следующим этапом исследования явилось изучение флуоресцентных свойств наночастиц серебра (рис.1). Установлено, что наночастицы обладают флуоресценцией ($\lambda_{\text{возб}} = 242 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 364 \text{ нм}$).

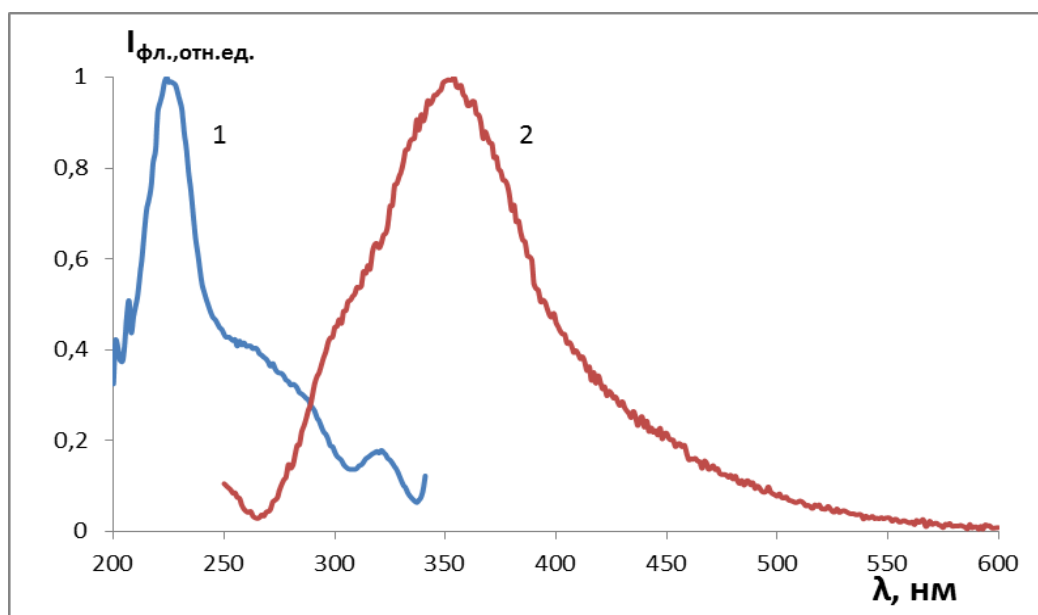


Рис. 1. Флуоресцентные свойства НЧ серебра. 1 - спектр возбуждения раствора наночастиц серебра; 2 - спектр флуоресценции раствора наночастиц серебра; $C_{\text{НЧ}} = 10^{-5} \text{ М}$, $\lambda_{\text{возб}} = 224 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{фл}} = 362 \text{ нм}$

Спектр флуоресценции наночастиц серебра перекрывается со спектром поглощения доксициклина (рис. 2), что свидетельствует о возможном межмолекулярном переносе энергии возбуждения в системе при эффективной сорбции доксициклина на поверхности наночастиц серебра.

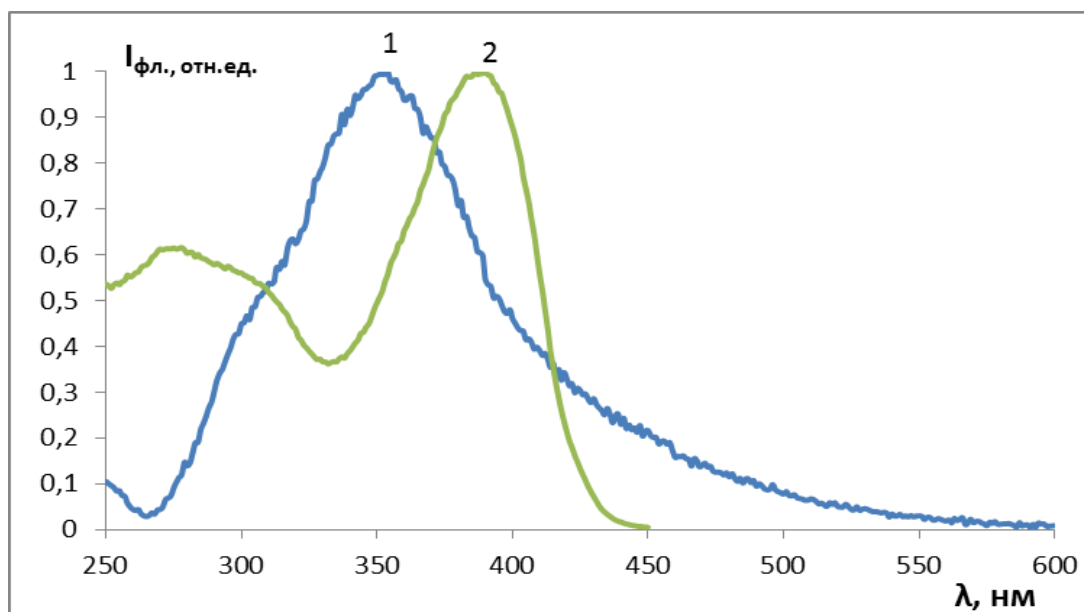


Рис. 2. Спектр флуоресценции раствора ДЦ в присутствии и отсутствии НЧ серебра.

$$C_{\text{НЧ}} = 10^{-6} \text{ М}, C_{\text{ДЦ}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}, \lambda_{\text{возб.}} = 387 \text{ нм}, 10_20$$

Однако введение в раствор доксициклина добавок наночастиц серебра не сопровождается увеличением флуоресцентных свойств антибиотика, что связано с отсутствием сорбционных процессов в системе и значительным расстоянием между донором энергии возбуждения и акцептором, препятствующим эффективному переносу энергии.

С целью сближения и сокращения расстояния между донором энергии возбуждения и акцептором энергии проведена химическая модификация поверхности наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-ионом, ионами европия. Показано, что предварительная модификация солями европия поверхности наночастиц серебра позволила повысить эффективность переноса энергии возбуждения. В результате электростатического взаимодействия ионов европия со стабилизатором наночастиц цитрат-ионом ион металла сорбируется на поверхности наночастиц.

Введение в раствор модифицированных гидрозолей серебра добавок доксициклина приводит к образованию на поверхности наночастиц серебра комплекса антибиотика с доксициклином. При этом цитрат-ион, возможно, выступает в роли второго лиганда. В результате сближения донора энергии

возбуждения (наночастиц серебра) и акцептора (доксциклина) эффективность переноса энергии возрастает до 10 раз (рис.3).

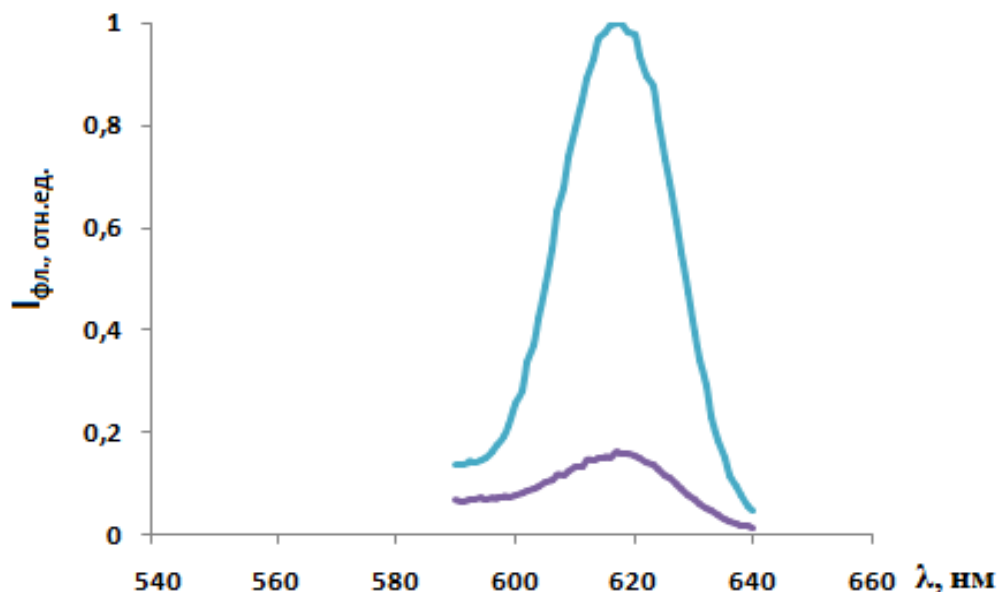


Рис.3. Спектры возбуждения и флуоресценции комплекса Eu^{3+} - ДЦ в присутствии и отсутствии наночастиц серебра. $C_{\text{НЧС}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{ДЦ}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $\lambda_{\text{фл.}} = 615$ нм

В спектрах флуоресценции системы появляется новая полоса с $\lambda_{\text{фл.}} = 615$ нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 242$ нм), характерная для эмиссии ионов европия. Отмечено, что механизм переноса энергии носит смешанный характер и заключается в сочетании межмолекулярного переноса энергии от наночастиц серебра к органической части комплекса европия с доксциклином и внутримолекулярного, от лиганда антибиотика к иону РЗЭ. Эмиссия комплекса характеризуется интенсивностью сенсibilизированной флуоресценции европия, соответствующей сверхчувствительному электродипольному переходу (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), при λ_{612} .

Установлено, что интенсивность комплексов европия с доксциклином на поверхности наночастиц серебра зависит от концентрации европия, наночастиц серебра, а также кислотности среды.

Для выбора оптимальной концентрации Eu^{3+} была исследована зависимость интенсивности флуоресценции хелата от различных содержаний ионов Eu^{3+} . Оптимальной является концентрация $2,5 \cdot 10^{-4}$ М (рис.4). Так, для хелата Eu^{3+} интенсивность максимальна в слабощелочной

среде (рН 8-9), максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при рН 9 (рис.5). Интенсивность флуоресценции комплекса Eu-ДЦ достигла максимального значения при 10 мкМ НЧ (рис.6).

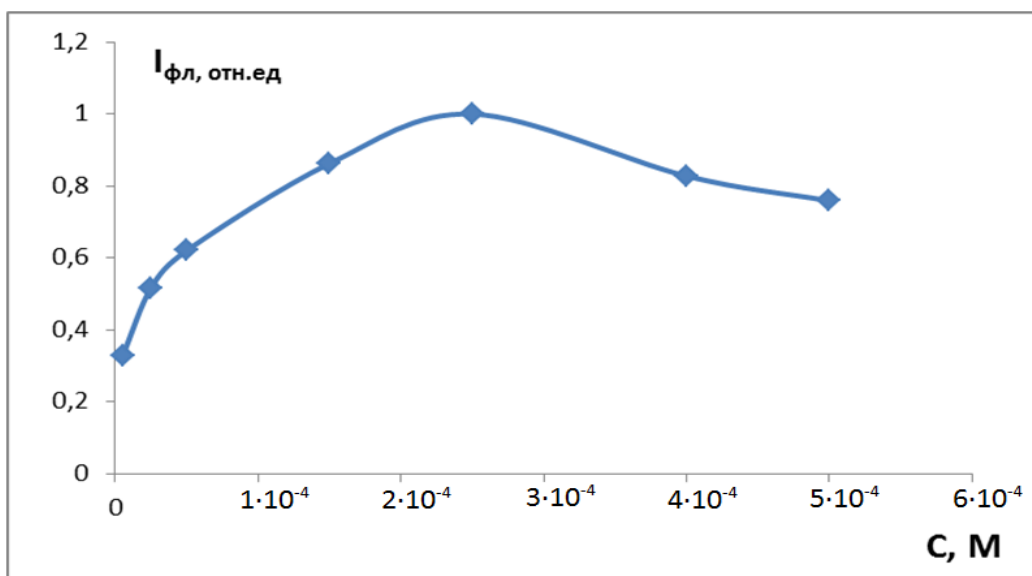


Рис. 4. Зависимость интенсивности сенсibilизированной флуоресценции хелата Eu^{3+} -ДЦ от концентрации Eu^{3+} . $C_{\text{ДЦ}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{НЧ}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ М, рН=9, $\lambda_{\text{фл}}=615$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=397$ нм

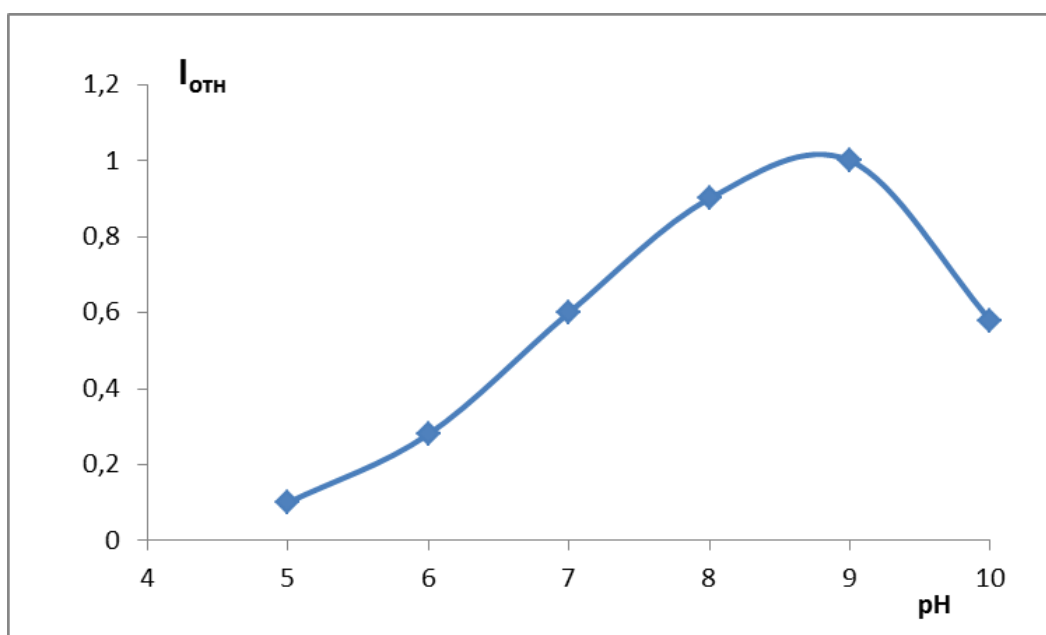


Рис. 5. Влияние кислотности среды на систему Eu^{3+} -ДЦ. $C_{\text{Eu}^{3+}}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{ДЦ}}=1 \cdot 10^{-6}$ М

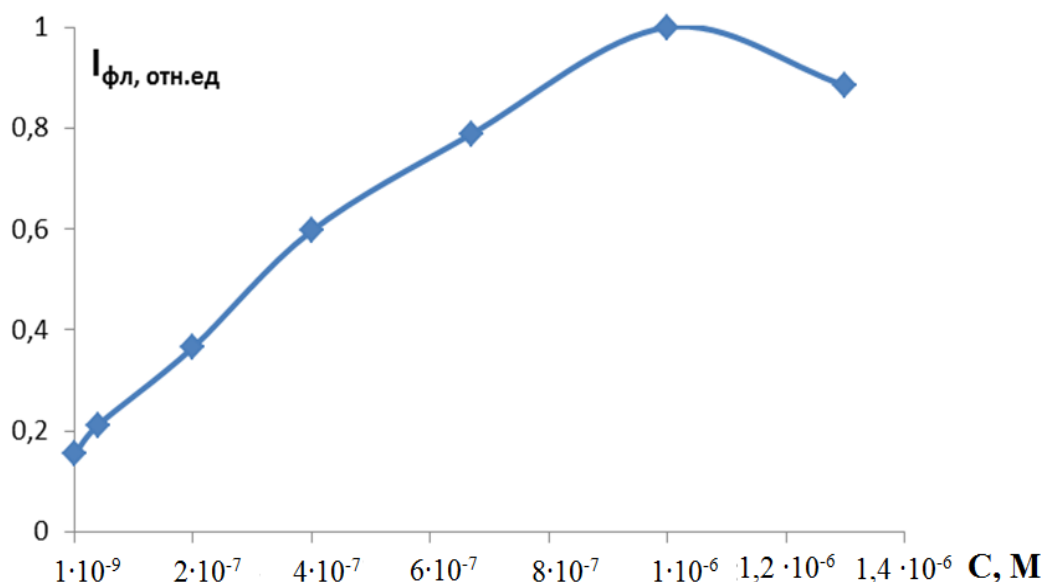


Рис. 6. Зависимость интенсивности сенсibilизированной флуоресценции хелата Eu(III)–Дц от концентрации НЧ. $C_{\text{Дц}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{Eu(III)}}=1.0 \cdot 10^{-6}$ М, pH=9, $\lambda_{\text{фл}}=615$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=397$ нм

Выявлены оптимальные условия получения максимальной сенсibilизированной флуоресценции в системе. Показано, что интенсивность сенсibilизированной флуоресценции зависит от концентрации доксициклина и может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения антибиотика (табл 1).

Таблица 1.

Система	Диапазон линейности, М	R^2	Уравнение
В присутствии НЧ	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	0,99	$y = -0,9x + 7,6$
В отсутствии НЧ	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	0,97	$y = -7,1x + 5,3$

Как видно из таблицы диапазон концентраций доксициклина в присутствии наночастиц шире на два порядка, чем в их отсутствии.

В работе сделаны следующие выводы:

1. Получены наночастицы серебра, которые характеризуются средним размером 20 нм, отрицательным зарядом -50 мВ и стабильностью свойств в течение 14 суток. Выявлены флуоресцентные свойства наночастиц серебра ($\lambda_{\text{возб}}=224$ нм, $\lambda_{\text{фл}}=362$ нм)
2. Установлено, что предварительная химическая модификация AgNPs солями европия позволяет увеличить интенсивность флуоресценции до 10 раз в результате эффективного переноса энергии от наночастиц к ДЦ.
3. Показана возможность использования исследуемых систем в анализе для определения антибиотиков в различных объектах.