

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ СУПЕРЭКОТОКСИКАНТОВ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ГИБРИДНЫХ C-Au-Ag НАНОЧАСТИЦАХ

<sup>1</sup>Киреев А.А., <sup>1</sup>Ольшин П.К., <sup>1</sup>Колесников И.Е., <sup>2</sup>Михайлов М.Д., <sup>1</sup>Поволоцкий А.В.,  
<sup>1</sup>Поволоцкая А.В., <sup>1</sup>Маньшина А.А.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия (198504, ул. Ульяновская, 5, Петродворец, г. Санкт-Петербург)

<sup>2</sup> ООО «АтомТяжМаш», Санкт-Петербург, Россия (190031, пер. Столярный, 11А, г. Санкт-Петербург)

Синтез гибридных наночастиц C-Au-Ag проводился методом лазерно-индуцированного осаждения из раствора. Прекурсором для синтеза являлся раствор гетерометаллического комплекса  $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_3$  в дихлорэтане. Физико-химические свойства полученных гибридных наноструктур исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии поглощения. Показано, что осажденные структуры состоят из гетерометаллических Au-Ag наночастиц, внедренных в углеродную матрицу. Построено распределение синтезированных наночастиц по размерам и определен средний размер наночастиц  $D=(22\pm 4)$  нм. Получена зависимость положения пика плазмонного резонанса гибридных наноструктурированных материалов от времени лазерного воздействия. В качестве суперэкоотоксиканта исследован полициклический ароматический углеводород – антрацен. Измерены спектры поверхностно-усиленного КРС растворов с различной концентрацией антрацена. Определена предельно обнаружимая концентрация антрацена в ацетоне методом поверхностно-усиленного КРС. Проведено исследование зависимости интенсивности люминесценции сорбированного антрацена от времени сорбции.

Ключевые слова: гибридные наночастицы, C-Au-Ag, поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света, антрацен.

## DETECTION OF THE NANOGRAM SUPERECOTOXICANTS AMOUNTS BY SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY ON HYBRID C-Au-Ag NANOPARTICLES

<sup>1</sup>Kireev A.A., <sup>1</sup>Olshin P.K., <sup>1</sup>Kolesnikov I.E., <sup>2</sup>Mikhailov M.D., <sup>1</sup>Povolotskiy A.V.,  
<sup>1</sup>Povolotckaia A.V., <sup>1</sup>Manshina A.A.

<sup>1</sup>St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia (198504, Ulianovskaya 5, Petrodvorets, St.Petersburg)

<sup>2</sup>AtomTyazhMash Ltd, St.Petersburg, Russia (190031, Stolyarniy alley 11A, St.Petersburg)

Synthesis of hybrid nanoparticles C-Au-Ag was carried out by laser-induced deposition from solution. Precursor for the synthesis solution was heterometallic complex  $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_3$  dissolved in dichloroethane. Physical and chemical properties of the hybrid nanostructures were investigated using scanning electron microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy and absorption spectroscopy. It was shown that the deposited heterometallic structures were composed of Au-Ag nanoparticles embedded in a carbon matrix. The size distribution of the synthesized nanoparticles was obtained. The average size of nanoparticles was found to be  $D = (22 \pm 4)$  nm. The dependence of the plasmon resonance peak position of the hybrid nanostructured materials on the laser exposure time was obtained. Polycyclic aromatic hydrocarbon anthracene was investigated as supercotoxicant. The spectra of the surface-enhanced Raman scattering of the solutions with different anthracene concentrations were measured. Minimal detectable anthracene concentration in acetone for surface-enhanced Raman scattering was determined. The dependence of anthracene luminescence intensity on the sorption time was studied.

Keywords: hybrid nanoparticles, C-Au-Ag, surface-enhanced Raman spectroscopy, anthracene.

### Введение

В последнее время большое внимание уделяется проблеме загрязнения окружающей среды суперэкоотоксикантами - стойкими органическими загрязнителями (СОЗ), обладающими высокой токсичностью даже в малых концентрациях. В связи с этим встает задача разра-

ботки эффективных способов мониторинга окружающей среды с целью обнаружения и идентификации СОЗ в малых количествах. Известно, что явления усиления комбинационного рассеяния света и люминесценции наночастицами благородных металлов (серебро, золото, медь) позволяют определять в растворах наличие примесей в нанограммовых количествах. Интенсивность аналитических сигналов зависит от размеров и взаимного расположения наночастиц. Данная работа посвящена исследованию возможности определения нанограммовых количеств суперэкоксидантов с помощью поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света на гибридных C-Au-Ag наночастицах [4-6].

### **Экспериментальная часть**

Синтез гибридных наночастиц C-Au-Ag проводился методом лазерно-индуцированного осаждения из раствора. В качестве прекурсора для синтеза гибридных наноструктурированных материалов использовался супрамолекулярный гетерометаллический комплекс, обладающий люминесцентными свойствами и способностью к образованию наночастиц в результате фотоиндуцированных процессов. В результате взаимодействия лазерного излучения с гетерометаллическим комплексом развиваются два конкурирующих процесса: процессы люминесценции и фотоиндуцированная реакция, приводящая к разрушению комплекса и образованию наночастиц сложного компонентного состава. В данной работе для проведения лазерно-индуцированного синтеза гибридных наноструктурированных материалов из раствора использовался гетерометаллический комплекс  $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_3$  (C23AgBr), так как он обладает низким квантовым выходом люминесценции [3]. Низкое значение квантового выхода показывает, что в результате взаимодействия света с раствором комплекса будут доминировать фотохимические процессы, которые приводят к трансформации исходного супрамолекулярного комплекса. Таким образом, в результате лазерно-индуцированного синтеза получают наиболее качественные и эффективные гибридные наноструктурированные материалы.

Морфология и состав осажденных структур исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии Oxford Instruments INCAx-act. Измерение спектров поглощения растворов и полученных гибридных наноструктурированных материалов проводилось с использованием прецизионного спектрофотометра Lambda 1050 (Perkin Elmer), оснащенного приставкой для измерения коэффициента отражения UV/Vis/NiR URA. Измерения комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с использованием спектрометра SENTERRA (Bruker), в котором спектрометр комбинационного рассеяния объединен с конфокальным микроскопом. Спектры люминесценции были измерены на спектрофлуориметре исследовательского класса Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon).

## Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунке 1 представлены микрофотографии гибридных наноструктурированных материалов, полученных при различном времени лазерного воздействия.

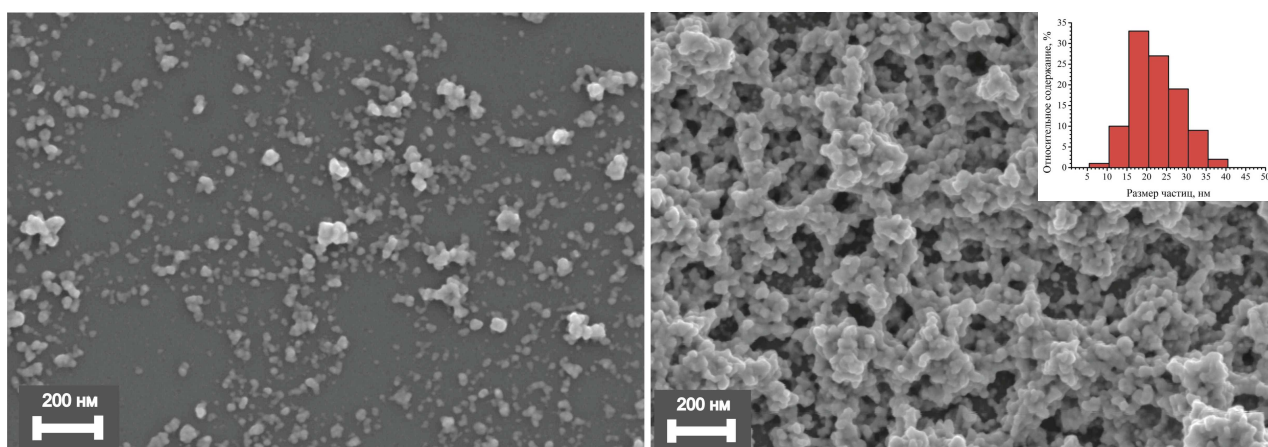


Рисунок 1 – Микрофотография гибридных наноструктурированных материалов (время воздействия лазерным излучением 1 мин (слева), 10 мин (справа)). На вставке представлено распределение синтезированных наночастиц по размерам

Как видно из рисунка 1, увеличение времени воздействия лазерного излучения на раствор гетерометаллического комплекса приводит к образованию более плотной упаковки гибридных наноструктурированных материалов, при этом существенно не влияет на размер формируемых частиц. Подложки с наночастицами обладают пористой структурой. Из анализа полученных микрофотографий было определено, что в результате синтеза получаются монодисперсные наночастицы со средним размером  $D=(22\pm 4)$  нм.

Для осажденных структур были измерены спектры энергетической дисперсии. На рисунке 2 приведен спектр энергетической дисперсии, полученный для структуры, осажденной на диэлектрическую подложку при воздействии лазерным излучением в течение 10 минут. Из рисунка 2 видно, что гибридные наноструктурированные материалы состоят из Au и Ag и C. Остальные полосы соответствуют элементам, входящим в состав подложки.

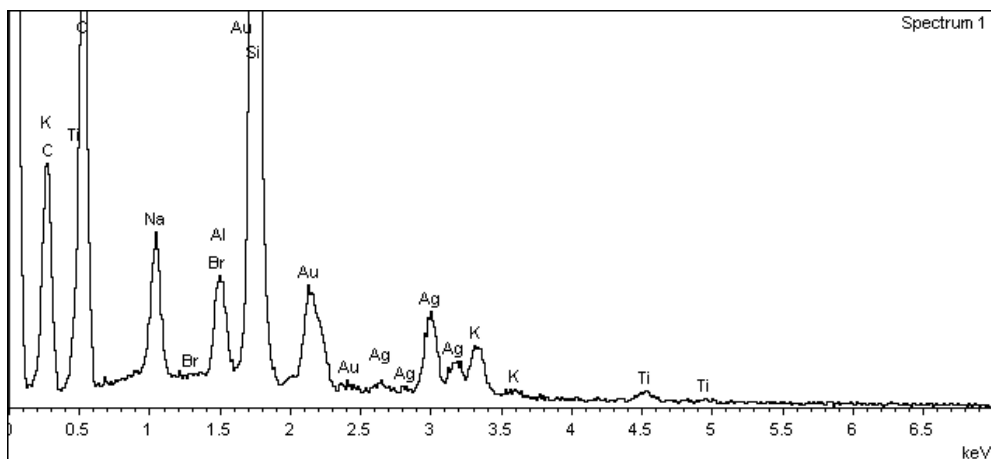


Рисунок 2 – Спектр энергетической дисперсии гибридных наночастиц

На рисунке 3 представлены спектры поглощения гибридных наноструктурированных материалов в зависимости от времени воздействия лазерного излучения. Спектры поглощения  $A$  рассчитывались исходя из измеренных спектров пропускания  $T$  и отражения  $R$  согласно формуле:  $A = 100 - T - R$ . Широкая полоса в спектре поглощения появляется из-за поглощения света наночастицами. Как видно из рисунка, увеличение времени лазерного воздействия приводит к смещению положения пика в красную область спектра.

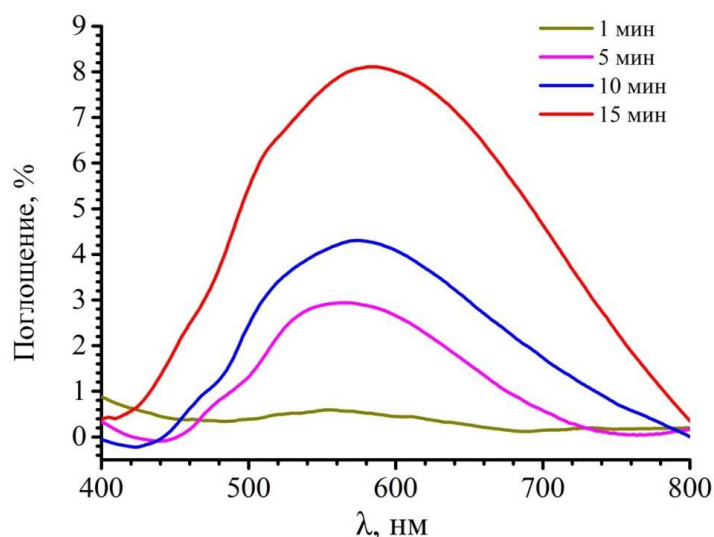


Рисунок 3 – Спектр поглощения гибридных наноструктурированных материалов

Суперэкоотоксиканты – химические вещества, загрязняющие поверхность Земли и приводящие к тяжелым экологическим последствиям. К ним относятся хлордиоксины, полихлорированные бифенилы, полициклические ароматические углеводороды, некоторые тяжелые металлы (в первую очередь, свинец, ртуть и кадмий) и долгоживущие радионуклиды. Все эти загрязнители попадают в окружающую среду в результате аварий на химических производствах, неполного сгорания топлива в автомобильных двигателях, неэффективной очистки сточных вод, катастроф на ядерных реакторах и даже сгорания полимерных изделий в кострах на садовых участках.

В малых дозах суперэкоотоксиканты обладают мощным индуцирующим или ингибирующим ферменты эффектом и могут оказывать мутагенное, тератогенное и канцерогенное действие. Пороговые дозы, вызывающие эти эффекты, нередко меньше пороговых (минимально действующих) доз токсичности таких соединений. Следовательно, отдаленные патологические последствия и реакции организма на воздействие суперэкоотоксикантов должны обязательно учитываться при оценке их опасности. В данной работе в качестве суперэкоотоксикантов использовался антрацен. Антрацен относится ко 2 классу опасности и является высокоопасным веществом.

Антрацен – полициклический ароматический углеводород, представляющий собой бесцветные кристаллы с голубовато-фиолетовой люминесценцией, которая сохраняется в растворе и расплаве. Токсические свойства антрацена представлены в таблице 1.

Таблица 1. Токсические свойства антрацена.

ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	0,1
Летальная доза $LD_{50}$ , мг/кг	430

На рисунке 4 представлены спектры люминесценции и КРС кристаллов антрацена.

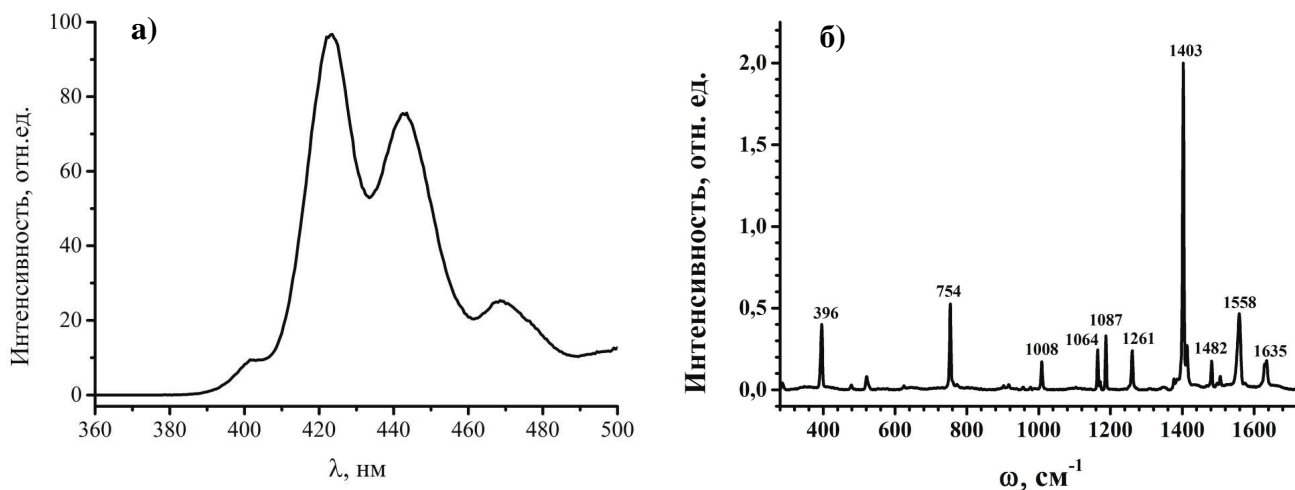


Рисунок 4 – Спектры люминесценции и КРС кристаллов антрацена

Спектр люминесценции измерялся в диапазоне от 360 до 500 нм при длине волны возбуждающего излучения 340 нм. Спектр состоит из довольно узких характеристических линий с максимумами на длинах волн 401, 423, 443, 468 нм. Наиболее интенсивной является полоса с максимумом на 423 нм. Люминесцентные линии соответствуют переходам с синглетного возбужденного электронного уровня на различные колебательные уровни основного электронного состояния антрацена.

Как видно из спектра КРС (рисунок 4б), антрацен обладает набором узких характеристических пиков, позволяющим легко его идентифицировать. Фононы с волновыми числами 1008, 1164, 1187 и 1261 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связи С-Н. Фононы с волновыми числами 396, 1403, 1482, 1558 и 1635 см<sup>-1</sup> соответствуют растягивающим колебаниям в кольце С-С.

Целью данной работы является определение нанogramмовых количеств суперэктоксикантов. Известно, что наиболее чувствительным и эффективным методом детектирования очень малых количеств вещества является поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света [1; 2]. Для реализации этого метода исследуемое вещество (раствор антрацена) наносилось на подложки с синтезированными гибридными С-Au-Ag наночастицами. На рисунке 5 представлены спектры поверхностно-усиленного КРС растворов антрацена в ацетоне с различной

концентрацией суперэкоксиданта. Были изучены растворы с концентрацией антрацена от  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  моль/мл. Наличие антрацена детектировалось по самой интенсивной полосе КРС, соответствующей растягивающим колебаниям в кольце С-С с максимумом на  $1403\text{ см}^{-1}$ . Из анализа полученных экспериментальных данных была определена предельно обнаружимая концентрация антрацена в ацетоне –  $10^{-5}$  моль/мл. С учетом объема раствора с концентрацией антрацена  $10^{-5}$  моль/мл, нанесенного на гибридные наночастицы, и размера фокусного пятна лазера масса антрацена, с которого регистрируется сигнал КРС, примерно равна 0,2 нг.

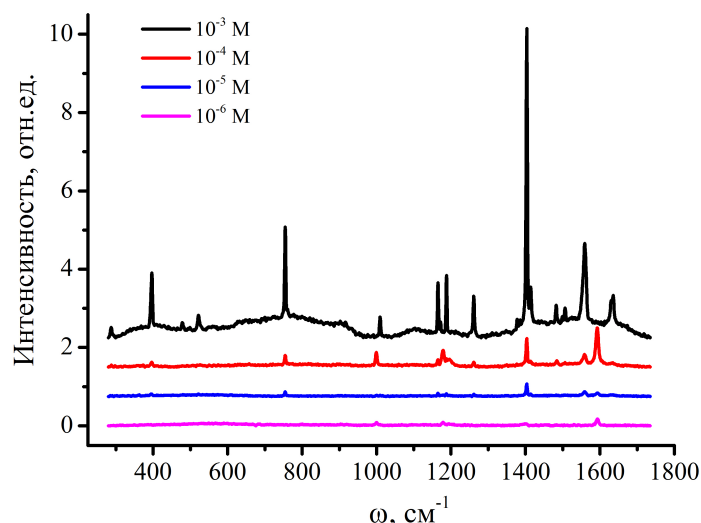


Рисунок 5 – Спектры КРС растворов с различной концентрацией антрацена

В состав синтезированных наноструктурированных материалов, кроме золота и серебра, входит также углерод. Спектры люминесценции антрацена, сорбированного из раствора на подложки с гибридными С-Au-Ag наночастицами, представлены на рисунке ба. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от времени сорбции изображена на рисунке бб. Видно, что при увеличении времени сорбции интенсивность люминесценции растет и достигает насыщения.

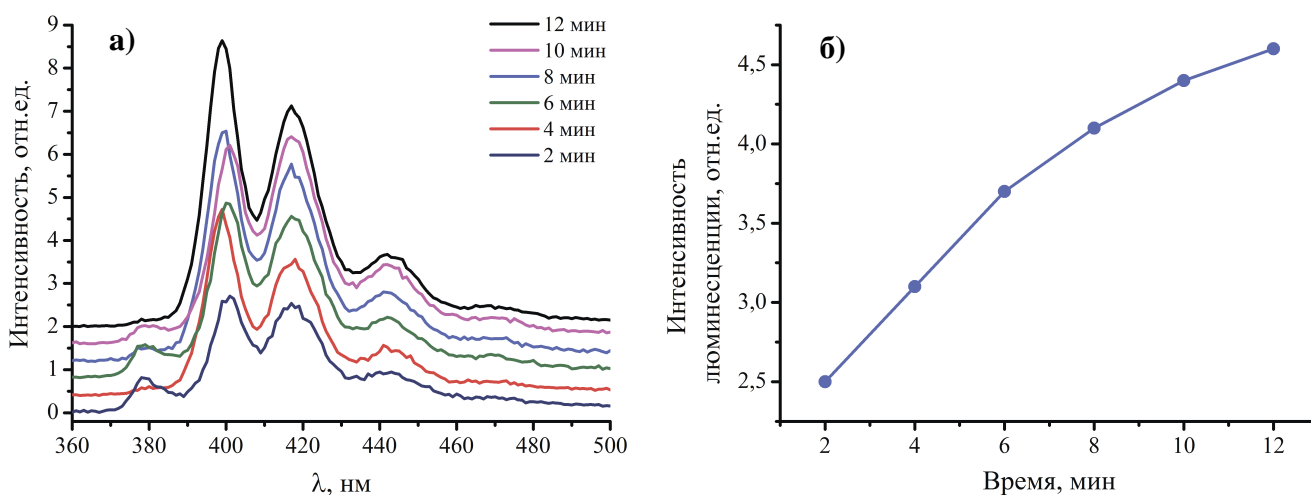


Рисунок 6 – Спектры люминесценции антрацена, сорбированного на гибридных C-Au-Ag наночастицах

### Выводы

Синтез гетерометаллических структур Au-Ag, инкапсулированных в углеродную матрицу, проведен методом лазерно-индуцированного осаждения из растворов супрамолекулярных комплексов. Физико-химические свойства синтезированных гибридных C-Au-Ag наночастиц исследованы при помощи электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии поглощения. В качестве суперэкоксиканта в статье исследован полициклический ароматический углеводород – антрацен. Измерены спектры поверхностно-усиленного КРС растворов с различной концентрацией антрацена. Определена предельно обнаруживаемая концентрация антрацена в ацетоне методом поверхностно-усиленного КРС. Проведено исследование зависимости интенсивности люминесценции сорбированного антрацена от времени сорбции.

Экспериментальные исследования проведены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Междисциплинарном ресурсном центре по направлению "Нанотехнологии"»

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта № 14.513.11.0079.*

### Список литературы

1. Bálint Š., Rao S., Sánchez M., Huntošová V., Miškovský P., Petrov D. Diffusion and cellular uptake of drugs in live cells studied with surface-enhanced Raman scattering probes // Journal of Biomedical Optics. — 2010. - Vol. 15, № 2. — P. 027005-027005-7.
2. Fan M., Andrade G.F.S., Brolo A.G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry // Analytica Chimica Acta. — 2011. - Vol. 693, № 1. — P. 7-25.
3. Koshevoy I., Karttunen A.J., Shakirova J.R., Melnikov A.S., Haukka M., Tunik S.P. and Pakkanen T.A. Halide-directed assembly of multicomponent systems: Highly ordered Au I-AgI molecular aggregates // Angewandte Chemie - International Edition. — 2010. - Vol. 49. — P. 8864-8866.
4. Manshina A., Ivanova T., Povolotskiy A. Laser-induced deposition of hetero-metallic structures from liquid phase // Laser Physics. — 2010. - Vol. 20, Issue 6. — P. 1532-1536.

5. Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T., Kurochkin A., Tver'yanovich Yu., Kim D., Kim M., Kwon S.C. CuCl<sub>2</sub>-based liquid electrolyte precursor for laser-induced metal deposition // Laser Physics Letters. — 2007. - Vol. 4, Issue 3. —P. 242-246.
6. Manshina A.A., Povolotskiy A.V., Povolotskaya A.V., Ivanova T.Yu., Koshevoy I.O., Tunik S.P., Suvanto M., Pakkanen T.A. Laser-induced heterometallic phase deposition from solutions of supramolecular complexes // Surface & Coatings Technology. — 2012. - Vol. 206. — P. 3454–3458.

**Рецензенты:**

Дунаев А.А., д.т.н., профессор, заместитель начальника отдела кристаллических материалов, ОАО НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», г. Санкт-Петербург.

Соколов И.А., д.х.н., профессор, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.