

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.26+546.57

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ПИРЕНА

© 2009 г. А. Ю. Оленин^{*,**}, Г. И. Романовская^{**}, Ю. А. Крутяков^{*}, С. Ю. Васильева^{**}, А. А. Кудринский^{*}, Г. В. Лисичкин^{*}

^{*}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

^{**}Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 10.12.2007 г., после доработки 08.02.2008 г.

Разработана методика синтеза гидрофобных наночастиц серебра средним размером 4 нм в двухфазных водно-органических эмульсиях. Исследованы физико-химические свойства полученного органозоля серебра методами молекулярной спектроскопии и электронной микроскопии. Установлено, что синтезированные наночастицы серебра обладают удельной поверхностью 60–110 м²/г. Показана возможность использования химически модифицированных наночастиц серебра в качестве сорбента для концентрирования полициклических ароматических углеводородов из разбавленных растворов в *n*-гексане с последующим люминесцентным определением при комнатной температуре.

Люминесцентные методы определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), среди которых особое место занимают сорбционно-люминесцентные методы, в настоящее время являются одними из наиболее чувствительных. Они не требуют дорогостоящего оборудования (как хромато-масс-спектрометрия), просты в пробоподготовке, не требуют больших затрат времени. Сорбционно-люминесцентные методы сочетают предварительное концентрирование ПАУ на поверхности сорбента с их последующим люминесцентным определением непосредственно в матрице сорбента, что позволяет определять ПАУ в анализируемых растворах при содержании менее 0.01 мкг/мл [1, 2]. Актуален поиск новых сорбентов для сорбционно-люминесцентного анализа ПАУ, при которых повышается точность прогнозирования условий количественного извлечения ПАУ, чувствительность и специфичность их определения в разбавленных растворах. Особое внимание заслуживают наноразмерные организованные среды, в частности наночастицы благородных металлов, модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). В методах синтеза наночастиц благородных металлов для их стабилизации чаще всего используют ПАВ [3]. Известно [4], что ПАВ изменяют свойства не только анализируемого раствора, но и поверхности сорбента. Поэтому использование стабилизированных наночастиц благородных металлов в качестве сорбентов ПАУ при их определении сорбционно-люминесцентным методом позволит радикально изменять процесс сорбции исследуемых соединений ПАУ и оптимизиро-

вать спектрально-люминесцентные параметры аналитического сигнала.

Цель настоящей работы – синтез стабилизированных ПАВ наночастиц серебра и изучение возможности сочетания сорбционного концентрирования на них ПАУ из разбавленных растворов с последующим люминесцентным определением при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворители. Боргидрид натрия (Lancaster, 98%), нитрат серебра (Реахим, 99%), бромид цетилтриметиламмония (Acros, 99+%), метиленхлорид (Экос-1, х.ч.) использовали без дополнительной очистки, также как *n*-гексан (Экос-1, х.ч.) и пирен (Fluka, ≥99.0% для флуоресценции). Для получения органозолой серебра в водно-органических эмульсиях применяли бидистиллированную воду.

Получение органозолой серебра. В 25 мл метиленхлорида растворяли 0.44 г (1.2 ммоль) бромида цетилтриметиламмония (ЦТМА), к полученному раствору добавляли 10 мл воды, формировали эмульсию, а затем по каплям вводили 10 мл 0.1 М (1 ммоль) водного раствора нитрата серебра. Полученную двухфазную систему перемешивали в течение 15 мин, после чего по каплям вводили свежеприготовленный раствор, содержащий 0.08 г (2 ммоль) боргидрида натрия в 10 мл воды. При добавлении восстановителя цвет системы изменялся от белого до красно-коричневого. После окончания введения боргидрида натрия смесь перемешивали в течение

15 мин, а затем после расслоения органическую (нижнюю) фазу отделяли от водной.

Регистрация спектров поглощения, возбуждения и испускания. Для регистрации спектров поглощения в УФ- и видимой области использовали спектрофотометр SPECORD M 40 (Carl Zeiss- Jena, Германия). Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS с ксеноновой газоразрядной лампой в качестве источника возбуждения люминесценции. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Исходный раствор пирена в *n*-гексане с концентрацией 10^{-3} г/мл готовили растворением точной навески. Полученный раствор хранили в темном месте во избежание фотохимического разрушения. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора пирена *n*-гексаном непосредственно перед проведением исследования из-за возможности сорбции на стенках сосудов. Рабочие растворы готовили смешением 15, 30, 45 мкл золя наночастиц серебра в метилхлориде с 3 мл раствора пирена в *n*-гексане.

Получение и обработка микрофотографий. Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с рабочим ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1–2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ($d = 3.05$ мм), которую затем высушивали на воздухе. Распределение наночастиц по размерам рассчитывали на основе полученных микрофотографий с помощью программы Femtoscan Online v. 2.2.91 (Центр Перспективных технологий, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения гидрофобных наночастиц серебра использовали двухфазную водноорганическую среду. Формирование гидрофобных серебряных наночастиц происходит за счет восстановления нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде с последующим перемещением их в органическую фазу при помощи межфазного переносчика – ЦТМА. Молекулы ЦТМА выполняют роль стабилизатора поверхности наночастиц серебра. Цвет полученных органозолов свидетельствует о наличии в них наночастиц, имеющих полосу поверхностного плазмонного резонанса, лежащую в области 260–500 нм с максимумом при 418 нм, что согласуется с литературными данными [5]. Электронные микрофотографии свежеполученного образца (рис. 1) свидетельствуют о том, что наночастицы серебра представляют собой сферы размером от 1 до 15 нм с максимумом распределения около 4 нм. За две недели средний размер частиц увеличивается примерно в два раза. Внешний вид спектров поглощения наночастиц серебра за этот же период существенно не изменяется. Установлено, что спектрально-люми-

несцентные свойства систем пирен + наночастицы серебра не изменяются в течение двух недель с момента синтеза.

Считая наночастицы серебра плотными идеальными шарами, можно оценить величину их удельной поверхности. Из данных гистограмм распределения частиц по размерам (рис. 1) была рассчитана удельная поверхность по формуле:

$$S_{y\partial} = \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{\rho \sum_{i=1}^n d_i^3} \eta_i,$$

где $S_{y\partial}$ – удельная поверхность, ρ – плотность, d_i – размер частиц, а η_i – относительное содержание частиц размером d_i в образце. После подстановки численных значений плотности серебра (10.5 г/см³) и размера частиц (в нм) получаем следующее выражение для $S_{y\partial}$ (в м²/г):

$$S_{y\partial} = 571.4 \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \eta_i.$$

Свежеполученный образец наночастиц серебра имеет удельную поверхность 110 м²/г. Через двое суток после синтеза этот параметр составляет 70 , а через 14 суток – 60 м²/г.

Спектрально-люминесцентное исследование растворов пирена различных концентраций (10^{-8} – 10^{-4} г/мл) в присутствии наночастиц серебра, модифицированных молекулами ЦТМА, проводили в *n*-гексане при комнатной температуре.

Выбор пирена, как представителя ПАУ, в качестве флуорофора был обусловлен также и тем, что структура его спектров флуоресценции обладает высокой чувствительностью к изменению ближайшего микроокружения. Пирен часто используют в качестве флуоресцентного зонда для изучения поверхности сорбентов, как, например, в работе [6]. Кроме того, спектры флуоресценции пирена и поглощения наночастиц серебра лежат в одной спектральной области.

На рис. 2 представлены спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции разбавленного (1.2×10^{-6} г/мл) и концентрированного (10^{-4} г/мл) растворов пирена в *n*-гексане при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм при комнатной температуре. Полученные спектры совпадают с известными в литературе [7–9]. Из рис. 2 видно, что разбавленные растворы флуоресцируют в фиолетовой (350–420 нм) области спектра, тогда как концентрированные растворы обладают свечением и в более длинноволновой синей (420–600 нм)

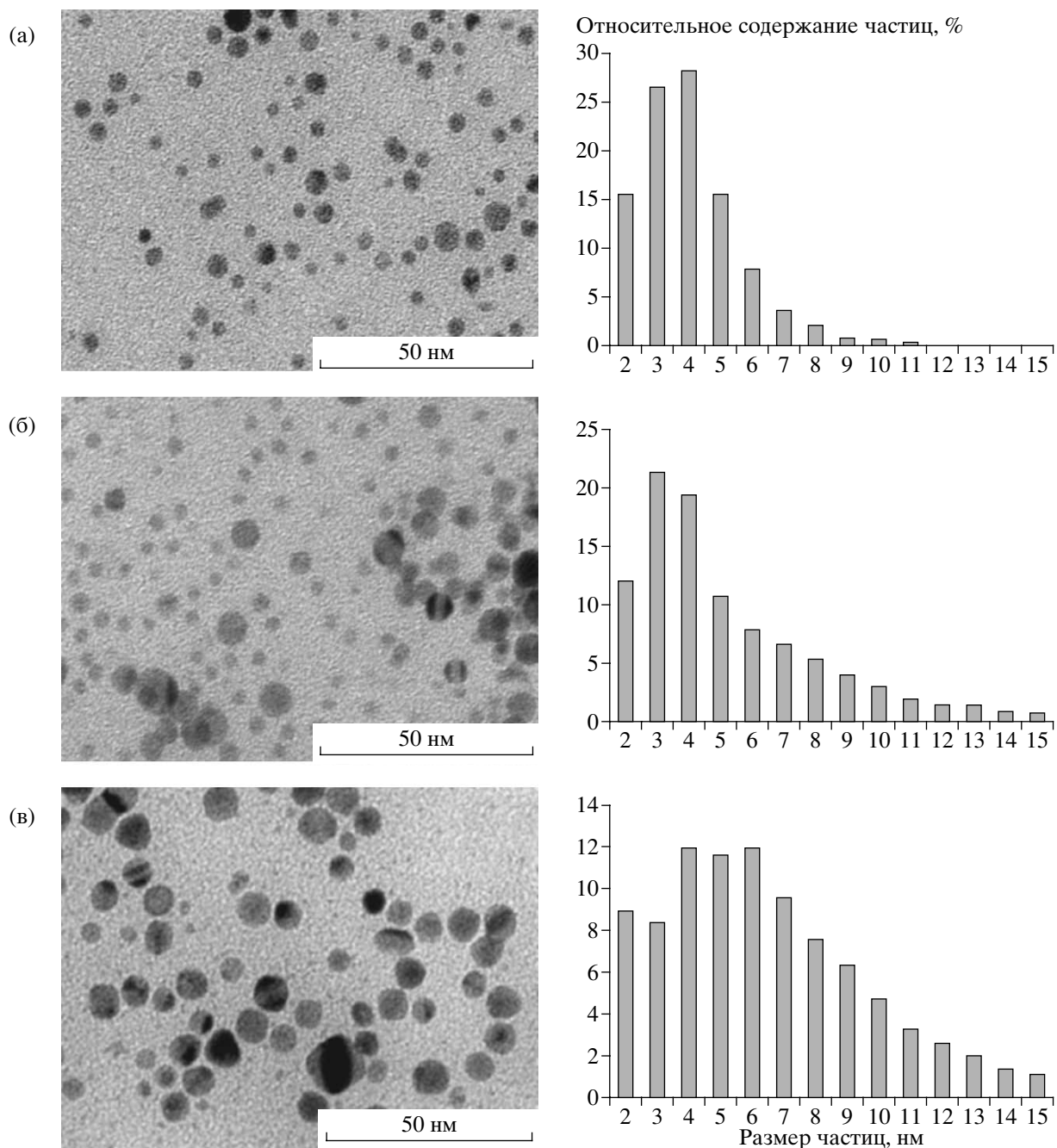


Рис. 1. Просвечивающие электронные микрофотографии и распределение частиц по размерам органозоля наночастиц серебра, стабилизированных с поверхности ЦТМА, полученные: (а) – в день синтеза, (б) – через 2 дня после синтеза, (в) – через две недели после синтеза.

области. Согласно работам [7–9] за фиолетовое свечение отвечают возбужденные мономеры пирена, за синее – эксимеры и возбужденные димеры пирена.

При введении малых количеств (15, 30 мкл) золя химически модифицированных наночастиц серебра в разбавленный раствор пирена интенсивность фиолетовой флуоресценции пирена падает пропорционально концентрации вводимых наночастиц, а в

длинноволновой области наблюдается свечение с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ и 470 нм (рис. 3), характерное для излучения эксимеров пирена [7–9]. Также доказательством их образования может служить наблюдаемое нами совпадение спектров возбуждения флуоресценции на этих длинах волн со спектрами поглощения мономеров пирена. То есть наблюдаемое явление свидетельствует о концентрировании пирена на наночастицах серебра, так как эксимеры пирена

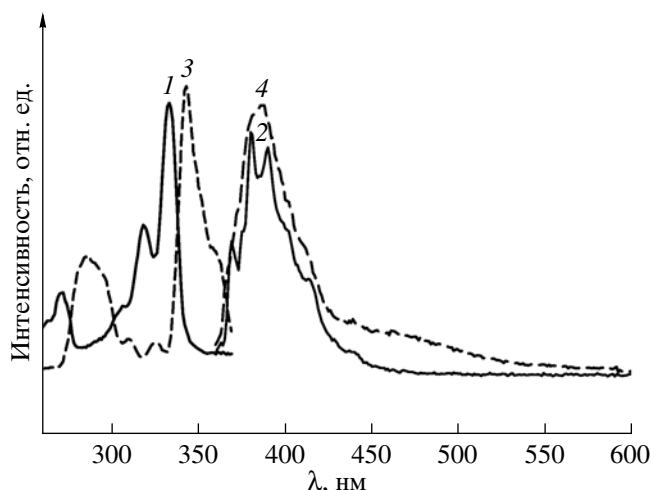


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (1, 3) при $\lambda_{\text{исп}} = 380$ нм и флуоресценции (2, 4) при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм растворов пирена в *n*-гексане при комнатной температуре. Концентрация пирена: 1, 2 – 10^{-6} г/мл, 3, 4 – 10^{-4} г/мл. Чувствительность прибора, использованная для получения кривых 1 и 4 отличалась в 2 раза по сравнению с кривыми 2 и 3.

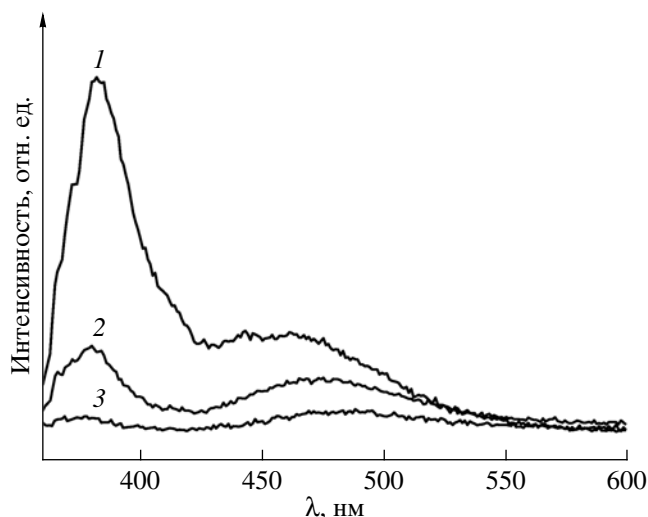


Рис. 3. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм) растворов пирена в *n*-гексане (10^{-6} г/мл) в присутствии различных количеств золя наночастиц серебра: 1 – 15 мкл, 2 – 30 мкл, 3 – 45 мкл. Коротковолновая область спектров искажена за счет самопоглощения молекул пирена при повышении концентрации [10].

могут образовываться только при возбуждении концентрированных растворов. В ходе исследования установлено, что развитая удельная поверхность наночастиц серебра (в нашем случае ~ 60 – 110 м²/г) позволяет концентрировать молекулы пирена как из разбавленных (10^{-8} – 10^{-6} г/мл), так и из концентрированных (10^{-4} г/мл) *n*-гексановых растворов. При увеличении количества вводимых наночастиц серебра (более 30 мкл) наблюдается дальнейшее падение интенсивности свечения пирена в коротковолновой области, а в области спектра 420–600 нм, кроме роста интенсивности полосы, наблюдается длинноволновый сдвиг ее максимума (рис. 3).

Из спектров возбуждения разбавленных растворов пирена при длинах волн испускания 440 и 470 нм (кривые 1 и 2, рис. 4) видно, что наряду с полосами, принадлежащими мономеру пирена (кривая 1, рис. 2), появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм. При измерении спектра возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{исп}} = 490$ нм в спектре присутствует только полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм (кривая 3, рис. 4), полос, принадлежащих мономеру пирена не наблюдается. Свечение с $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм можно отнести к сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра. О правильности такого предположения свидетельствуют литературные данные [11–13]. В спектрах поглощения наночастиц серебра, наряду с сильным поглощением в области 400–420 нм также наблюдали слабую полосу поглощения при $\lambda = 350$ нм [11]. Собственную флуоресценцию наночастиц серебра при мощном лазерном возбуждении наблюдали в той же спектральной области [12, 13].

Наблюдаемую нами сенсibilизированную флуоресценцию наночастиц серебра (акцептор) в присутствии пирена (донор) можно объяснить концентрированием пирена из растворов на наночастицах серебра за счет сорбции на углеводородных радикалах ЦТМА, являющегося стабилизатором металлического серебра. Подтверждением высказанного предположения может служить значение индекса поляриности пирена, определяемого по отношению интенсивностей первой ($J_1 = 372$ нм) и третьей ($J_3 = 390$ нм) полосы в спектре флуоресценции. При

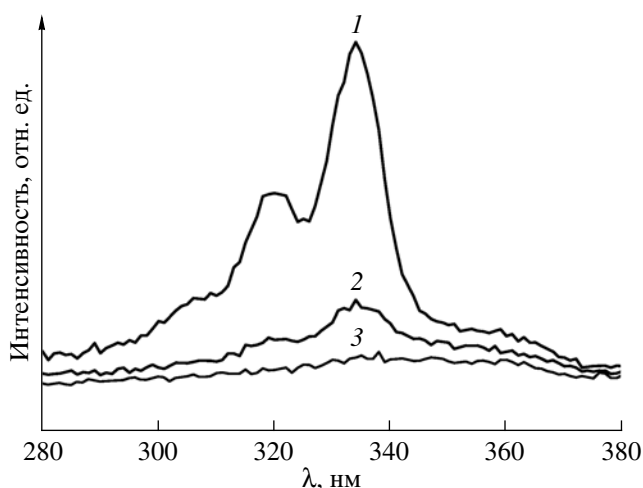


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции раствора пирена в *n*-гексане, содержащего 45 мкл золя наночастиц серебра, регистрируемые на различных $\lambda_{\text{исп}}$: 1 – 440, 2 – 470, 3 – 490 нм.

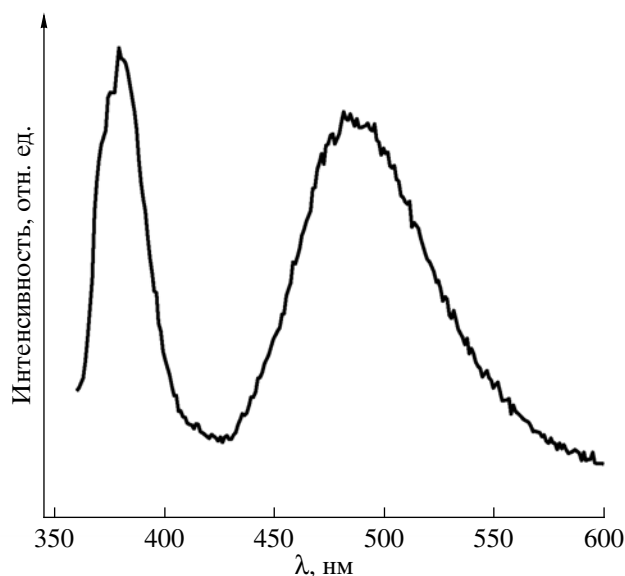


Рис. 5. Спектр флуоресценции наночастиц серебра при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм в *n*-гексане при комнатной температуре в присутствии 10^{-4} г/мл пирена.

неполярном окружении молекул пирена значение $J_1/J_3 \sim 0.6$ [14]. В нашем случае J_1/J_3 равно 0.64. Расстояния углеводородных радикалов ЦТМА от поверхности металлического серебра не превышают 2 нм и составляют ближнюю сферу частицы, в которой происходят сорбционные процессы, то есть выполняется условие, необходимое для диполь-дипольного переноса электронной энергии возбуждения от молекул пирена [15]. Перенос может быть эффективным на расстояниях между донором и акцептором, не превышающих 5–10 нм. Картина, аналогичная описанной выше, наблюдается при введении наночастиц серебра в концентрированные растворы (10^{-4} г/мл) пирена. С увеличением концентрации донора (пирена) интенсивность сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра (акцептора) оказывается заметно больше, чем при их введении в разбавленные растворы. Однако следует отметить, что в этом случае на спектр сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра накладывается спектр флуоресценции возбужденных димеров пирена, лежащий в той же спектральной области (рис. 5).

Таким образом, наночастицы серебра, модифицированные ЦТМА, концентрируют пирен из разбавленных растворов в *n*-гексане и могут быть использованы в качестве сорбентов для сорбционно-люминесцентного определения ПАУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Гурарий Е.Я., Кочетова М.В., Шнигун О.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 11. С. 1189.
2. Романовская Г.И., Мясоедов Б.Ф., Королева М.В., Никашина В.А., Зуев Б.К. // Докл. РАН 2002. Т. 383. № 2. С. 224.
3. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. // Колл. журн. 2008. Т. 70. № 1. С. 78.
4. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.
5. Evanoff D.D., Chumanov G. // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. № 7. P. 1221.
6. Fadeev A.Yu, Lisichkin G.V., Runov V.K., Staroverov S.M. // J. Chromatogr. A 1991. V. 558. № 1. P. 31.
7. Parker C.A., Hatchard C.G. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 284.
8. Бараишков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хახель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
9. Mohanambe L., Vasudevan S. // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. № 29. P. 14345.
10. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Москва. М.: Мир, 1968. С. 252.
11. Van Hyning D.L., Zukoski C.F. // Langmuir 1998. V. 14. № 24. P. 7034.
12. Alqudami A., Annapoorni S. // Plasmonics 2007. V. 2. № 1. P. 5.
13. Badr Y., Abd El Wahed M.G., Mahmoud M.A. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 5. P. 2502.
14. Itoh H., Ishido S., Hayakama T., Mitaku S. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 21. P. 9047.
15. Forster T. Excitation transfer, comparative effect of radiation. New York: J.Wiley & Sons, 1960, P. 300.

Synthesis and Adsorption and Luminescence Properties of Hydrophobic Silver Nanoparticles in the Presence of Pyrene

A. Yu. Olenin^{a,b}, G. I. Romanovskaya^b, Yu. A. Krutyakov^a, S. Yu. Vasil'eva^b,
A. A. Kudrinskii^a, and G. V. Lisichkin^a

^a Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119992 Russia

^b Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A procedure was developed for the synthesis of hydrophobic silver nanoparticles with an average size of 4 nm in two-phase water–organic emulsions. The physical properties of the obtained silver organosol were studied by molecular spectroscopy and electron microscopy. It was found that the synthesized silver nanoparticles had a specific surface of 60–110 m²/g. It was shown that chemically modified silver nanoparticles can be used as an adsorbent for preconcentrating polycyclic aromatic hydrocarbons (using pyrene as an example) from dilute *n*-hexane solutions followed by luminescence determination at room temperature.