

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАЗМЕРЫ И СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Б.Б. Тихонов, О.В. Манаенков, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В статье синтезированы стабильные наночастицы золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия (методом Туркевича). Получены спектры образцов наночастиц в области 400–800 нм, подтверждено наличие пиков поверхностного плазмонного резонанса. Определены размеры наночастиц и дзета-потенциал методом динамического рассеяния света. Исследована динамика изменения свойств наночастиц при хранении в течение 10 дней. Исследовано влияние значения рН, присутствия хитозана и глутатиона на свойства наночастиц.

Ключевые слова: наночастицы золота, стабильность, размеры частиц, метод Туркевича.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают наночастицы золота (так называемое «коллоидное золото»). Они обладают уникальными свойствами, которые обусловлены явлением так называемого «поверхностного плазмонного резонанса», который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра (520 – 530 нм) [1]. Оптические свойства наночастиц золота существенно зависят от степени их агрегации и размеров частиц [2]. Благодаря своим необычным свойствам наночастицы золота могут использоваться в целом ряде отраслей науки и техники: в биосенсорах [3], для визуализации клеточных структур [4], направленной доставки лекарственных средств [5], лечения болезней [6] и т.д.

Наиболее распространенным методом синтеза наночастиц золота является метод Туркевича, который основан на восстановлении золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия при температуре около 90 °С [7]. Синтезированные данным методом наночастицы достаточно стабильны при соблюдении определенных условий. Однако на их свойства существенное влияние могут оказывать такие факторы как: рН среды, присутствие анионов и катионов, серосодержащих компонентов, продолжительность и условия хранения наночастиц [8].

В данной работе были синтезированы наночастицы золота методом Туркевича и изучено влияние различных факторов на их стабильность и свойства.

Методы и методики

Синтез наночастиц золота осуществлялся восстановлением золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия, в стеклянном реакторе с водяной рубашкой при температуре $90,0 \pm 0,1$ °С при перемешивании с помощью магнитной мешалки.

Для синтеза зародышевых частиц (первое поколение наночастиц) 150 мл раствора, содержащего 2,2 ммоль цитрата натрия, нагревали в химическом стакане при интенсивном перемешивании до кипения. К кипящему раствору был добавлен 1 мл 25 ммоль/л раствора HAuCl_4 . Через 3-5 минут реакционная масса окрашивалась в красный цвет.

Для синтеза наночастиц золота последующих поколений (второго, третьего и четвертого) 150 мл свежеприготовленной суспензии частиц предыдущего поколения помещали в стеклянный термостатируемый реактор. После стабилизации температуры реактора на уровне 90°С в реакционный объем по каплям добавляли 1 мл 25ммоль/л раствора HAuCl_4 .

Для исследования стабильности синтезированных наночастиц они хранились в холодильнике при температуре 4 ± 1 °С в течение 1, 2, 3, 6 и 10 дней, после чего также проводилось измерение размера частиц и дзета-потенциала.

Для исследования влияния хитозана (поликатиона) на свойства наночастиц был приготовлен 0,5%-ный раствор хитозана в 0,005N растворе HCl , после чего сформированы 4 смеси с различным содержанием хитозана:

- 1) 1 мл раствора хитозана + 3 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;
- 2) 2 мл раствора хитозана + 2 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;
- 3) 3 мл раствора хитозана + 1 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;
- 4) 4 мл раствора хитозана + 5 мл суспензии наночастиц.

Для исследования влияния глутатиона (серосодержащего компонента) на свойства наночастиц был приготовлен 1%-ный раствор глутатиона в дистиллированной воде, после чего сформированы 4 смеси с различным содержанием глутатиона:

- 1) 1 мл раствора глутатиона + 3 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;
- 2) 2 мл раствора глутатиона + 2 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;

3) 3 мл раствора глутатиона + 1 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц;

4) 4 мл раствора глутатиона + 5 мл суспензии наночастиц.

Для исследования влияния pH на свойства наночастиц были приготовлены буферные растворы с различными значениями pH:

- ацетатные буферные растворы с pH = 2,8 и 5,0;

- фосфатный буферный раствор с pH = 7,0;

- стандартные буферные растворы для pH-метрии с pH = 9,18 и 12,43).

Далее они были смешаны с суспензией наночастиц первого поколения в объемном соотношении 1:1.

Для всех синтезируемых наночастиц были сняты спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 400-800 нм для доказательства проявления поверхностного плазмонного резонанса. Кроме того, для всех образцов определялись размеры частиц и дзета-потенциал методом динамического рассеяния света с помощью спектрометра фотон-корреляционной спектроскопии 90Plus.

Результаты и обсуждение

Проведение процесса синтеза наночастиц золота методом Туркевича в соответствии с методикой привело к последовательному изменению окраски смеси, что свидетельствует о последовательном увеличении размера наночастиц (Рис. 1).



Рис. 1. Изменение окраски реакционной смеси в процессе формирования наночастиц золота методом Туркевича

Изменение окраски свидетельствует о последовательном увеличении размера наночастиц. Сначала образуются очень мелкие частицы, которые далее объединяются в крупные, но нестабильные агрегаты (коагуляция с последующей пептизацией), при этом раствор золя приобретает синюю окраску. Частицы, формирующие агрегаты, постепенно укрупняются и становятся центрами дальнейшего быстрого восстановления HAuCl_4 . При достижении зародышами определенного критического размера образуется устойчивый золь, имеющий красную окраску.

Были последовательно синтезированы 4 поколения наночастиц. Результаты исследований синтезированных наночастиц методом динамического светорассеяния представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты варьирования концентрации HAuCl_4

Поколение наночастиц	Средний диаметр частиц, нм	Полидисперсность	Дзета-потенциал, мВ
1	39,7	0,308	-3,15
2	59,2	0,345	-14,11
3	75,6	0,387	-19,45
4	99,5	0,415	-26,32

Как видно из табл. 1, диаметр наночастиц каждого последующего поколения несколько выше, чем предыдущего, при этом наночастицы последующих поколений обладают более сильным отрицательным дзета-потенциалом, что делает их более устойчивыми.

Спектры поглощения синтезированных наночастиц 4 поколений в диапазоне 400-800 нм представлены на рис. 2.

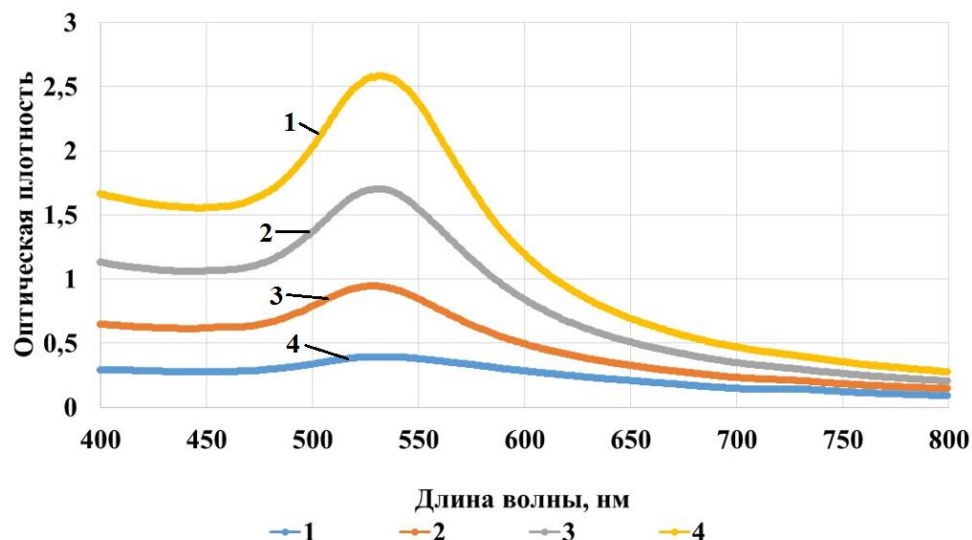


Рис. 2. Спектры поглощения синтезированных наночастиц 4 поколений

Из рисунка 3 видно, что все спектры имеют характерный пик при длине волны около 520-530 нм, свидетельствующий о проявлении поверхностного плазмонного резонанса. При этом пик каждого последующего поколения находится несколько выше, что связано с увеличением концентрации частиц в растворе. Кроме того, пики наночастиц сдвигаются вправо по отношению к пикам предыдущих поколений, что указывает на увеличение размеров частиц [2].

Результаты исследований стабильности синтезированных наночастиц представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследований синтезированных наночастиц методом динамического рассеяния света

Хранение, дней	Поколение	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
0	1	39,7	-3,2
	2	59,2	-14,1
1	1	1781,5	-1,3
	2	728,8	-13,6
2	1	2785,0	-1,2
	2	866,9	-12,8
3	1	3474,0	-1,1
	2	1112,3	-9,4
6	1	3295,6	-1,0
	2	2584,6	-4,6
10	1	выпал осадок	
	2	выпал осадок	

Диаметр наночастиц 2-го поколения несколько выше, чем наночастиц первого поколения, при этом наночастицы 2-го поколения обладают более сильным отрицательным дзета-потенциалом, что делает их более устойчивыми, как и показали эксперименты. На 10-й день хранения оба поколения наночастиц выпали в осадок, что стало следствием последовательного увеличения размера частиц и их агрегирования вплоть до критического относительного размера по сравнению с молекулами цитрата, стабилизирующими их в смеси. При этом очевидно, что размер наночастиц 2-го поколения растет гораздо медленнее, что связано с их более высоким дзета-потенциалом и более высокой устойчивостью к агрегированию.

Результаты исследований влияния хитозана на свойства наночастиц приведены в таблице 3 и на Рис. 3.

Таблица 3. Влияние количества хитозана на размер наночастиц и дзета-потенциал

Образец	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
1	68,7	-5,6
2	86,1	6,2
3	126,4	13,8
4	188,0	43,5

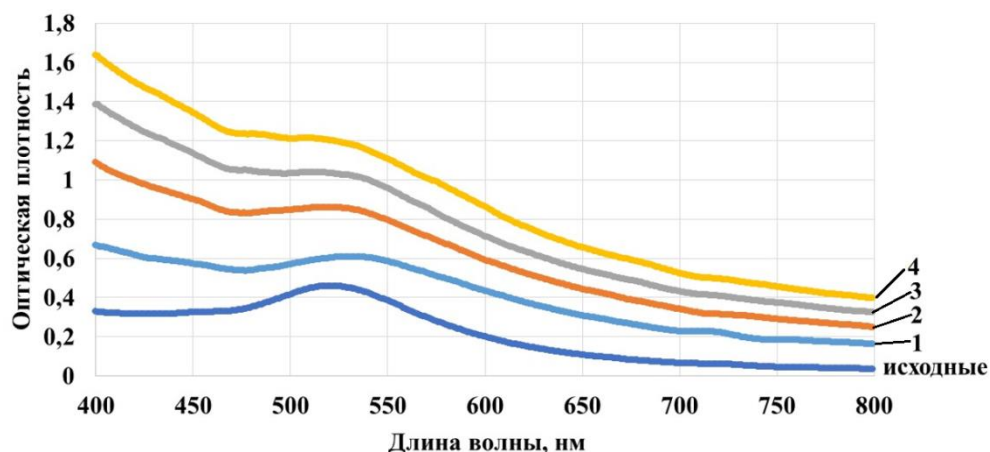


Рис. 3. Спектры поглощения наночастиц с различным содержанием хитозана: образец 1 - 1 мл раствора хитозана + 3 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 2 - 2 мл раствора хитозана + 2 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 3 - 3 мл раствора хитозана + 1 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 4 - 4 мл раствора хитозана + 5 мл суспензии наночастиц

Как видно из табл. 3 и рис. 3, при увеличении количества хитозана существенно увеличивается размер наночастиц, фактически происходит

их агрегирование, кроме того, существенно изменяется изначально отрицательный дзета-потенциал наночастиц, так как хитозан – поликатион. Эти свойства могут быть использованы для целенаправленного синтеза наночастиц с заданным размером и свойствами.

Результаты исследований влияния глутатиона на свойства наночастиц приведены в табл. 4 и на рис. 4.

Таблица 4. Влияние количества глутатиона на размер наночастиц и дзета-потенциал

Образец	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
1	45,3	-10,9
2	49,8	-8,9
3	58,4	-7,9
4	65,3	-8,1

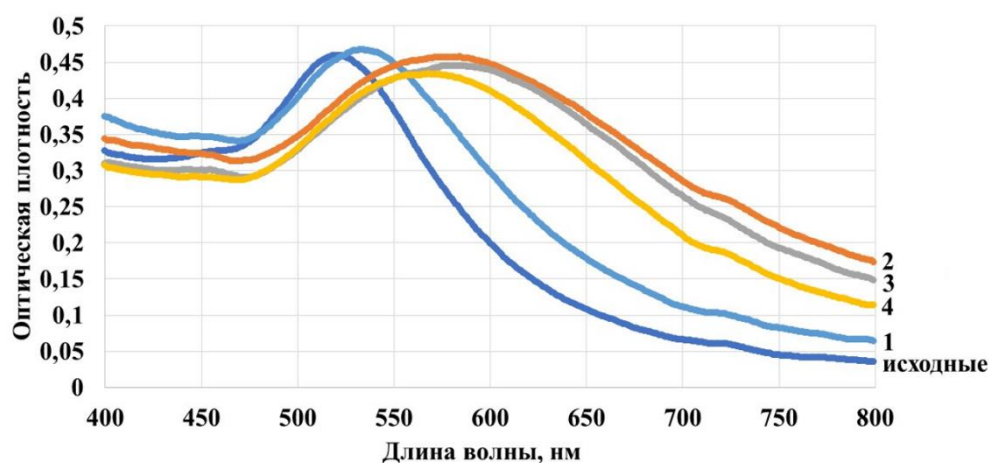


Рис. 4. Спектры поглощения наночастиц с различным содержанием глутатиона: образец 1 - 1 мл раствора глутатиона + 3 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 2 - 2 мл раствора глутатиона + 2 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 3 - 3 мл раствора глутатиона + 1 мл воды + 5 мл суспензии наночастиц; образец 4 - 4 мл раствора глутатиона + 5 мл суспензии наночастиц

Как видно из табл. 4 и рис. 4, при увеличении содержания глутатиона происходит агрегирование частиц в более крупные кластеры, о чем свидетельствует сдвиг пика плазмонного резонанса вправо. При этом дзета-потенциал наночастиц практически не меняется с изменением концентрации глутатиона. Данный тип взаимодействия также может использоваться для синтеза наночастиц с заданными свойствами (в частности – с новыми функциональными группами на поверхности).

Результаты исследований влияния значения рН на свойства наночастиц приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Таблица 5. Влияние значения рН на размер наночастиц и дзета-потенциал

рН	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
2,8	частицы выпали в осадок	
5,0	частицы выпали в осадок	
7,0	частицы выпали в осадок	
9,18	44,6	-11,6
12,43	595,1	-7,1

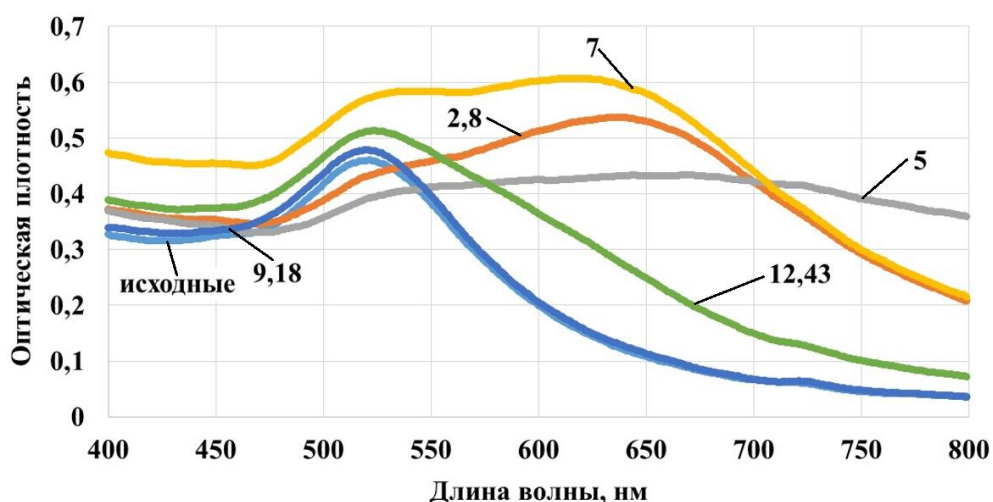


Рис. 5. Спектры поглощения наночастиц при различных значениях рН

Как видно из табл. 5 и рис. 5, синтезированные наночастицы стабильны только при значениях рН > 7, при меньших значениях они выпадают в осадок. Это также необходимо учитывать при использовании наночастиц в различных областях науки и лабораторной практики.

Заключение

В ходе исследования были сделаны следующие выводы:

1. Были синтезированы стабильные наночастицы золота 4 поколений методом Туркевича, основанным на восстановлении золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия.
2. Исследовано влияние на свойства наночастиц значений рН, присутствия серосодержащего компонента (глутатиона) и поликатиона (хитозана).
3. Получены спектры поглощения образцов наночастиц в области 400-800 нм, подтверждено наличие пиков поверхностного плазмонного

резонанса, определены размеры наночастиц и дзета-потенциал методом динамического рассеяния света.

4. Исследована динамика изменения свойств наночастиц при хранении в течение 10 дней.

Список литературы:

- 1 Хлебцов Н.Г. // Квантовая электроника. 2008. Том 38, №6. С. 504-529.
- 2 Архипова В. В. Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. – Дисс. канд. хим. наук. Москва. 2015. 156 с.
- 3 Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Maria J., Gray S.K., Rogers J.A., Nuzzo R.G. // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 494.
- 4 Kumar S., Harrison N., Richards-Kortum R., Sokolov K. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 1338.
- 5 Paciotti G.F., Kingston D.G.I., Tamarkin L. // Drug Dev. Res. 2007. Vol. 67. P. 47.
- 6 Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 2115.
- 7 Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. – М.: Наука, 2008. 319 с.
- 8 Daniel M.-Ch., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 293-346.

Об авторах:

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: tiboris@yandex.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: ovman@yandex.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: sidorov_science@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

STUDY OF INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON DIMENSIONS AND STABILITY OF GOLD NANOPARTICLES

B.B. Tikhonov O.V. Manaenkov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

The article synthesizes stable gold nanoparticles by reducing hydrochloric acid (HAuCl₄) with sodium citrate (Turkevich's method). Spectra of nanoparticle samples in the region of 400-800 nm were obtained, the presence of surface plasmon resonance peaks was confirmed. Nanoparticle sizes and zeta potential are determined by dynamic light scattering method. Changes in nanoparticle properties during storage for 10 days were investigated. The effect of the pH value, the presence of chitosan and glutathione on the properties of nanoparticles was investigated.

Keywords: *gold nanoparticles, stability, particle size, Turkevich's method.*