

НАНОСТЕРЖНИ ЗОЛОТА И ИХ НАНОКОМПЗИТЫ КАК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ

© М.В. Горбунова¹, В.В. Апяри¹, С.В. Гуторова¹, А.В. Гаршев², П.А.
Волков³,
С.Г. Дмитриенко¹, Ю.А. Золотов^{1,4}

¹ - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: masha13_1992@mail.ru

² - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/73

³ - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

⁴ - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

Аннотация

Изучена возможность использования наностержней золота (НСт) и их нанокмпозитов на основе пенополиуретана для определения содержания катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Синтезированы наностержни золота, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония, разработан сорбционный способ получения указанных нанокмпозитов. Установлено, что взаимодействие катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт в растворе или на пенополиуретане приводит к восстановлению ионов серебра и формированию оболочки серебра на поверхности НСт, что сопровождается гипсохромным сдвигом полос поглощения НСт и изменением цвета растворов и композитов. Этот эффект положен в основу определения концентрации катехоламинов. Разработанные способы определения применимы для определения катехоламинов в медицинских препаратах, моче, сыворотке крови.

Ключевые слова: наностержни золота, нанокмпозиты, наночастицы «ядро-оболочка», поверхностный плазмонный резонанс, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, катехоламины.

GOLD NANORODS AND THEIR NANOCOMPOSITES AS SPECTROPHOTOMETRIC REAGENTS FOR DETERMINATION OF CATECHOLAMINES

M.V. Gorbunova¹, V.V. Apyari¹, S.V. Gutorova¹, A.V. Garshev², P.A. Volkov³,
S.G. Dmitrienko¹, Yu.A. Zolotov^{1,4}

¹ - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow 119991, Russia, e-mail: masha13_1992@mail.ru

² - Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1/73, Moscow 119991, Russia

³ - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center "Kurchatov Institute", Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

⁴ - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av., 31, Moscow 119991, Russia

Abstract

The possibilities of using gold nanorods (NRs) and their nanocomposites based on polyurethane foam to determine the content of catecholamines by spectrophotometry and diffuse reflectance

spectroscopy was studied. Gold nanorods stabilized with cetyltrimethylammonium bromide were synthesized, a sorption method was developed for producing the mentioned nanocomposites. Interaction of catecholamines with silver nitrate in the presence of NRs in solution or on polyurethane foam leads to the reduction of silver ions and formation of a silver shell on the surface of NRs, which is accompanied by a hypsochromic shift of the NRs absorption bands and a change in the color of solutions and composites. This effect was used for the determination of catecholamines' concentration. The developed techniques of determination could be used for the determination of catecholamines in medicines, urine, serum.

Keywords: gold nanorods, nanocomposites, "core-shell" nanoparticles, surface plasmon resonance, spectrophotometry, diffuse reflectance spectroscopy, catecholamines.

Благодаря особым оптическим свойствам, обусловленным поверхностным плазмонным резонансом (ППР) и проявляющимся в возникновении интенсивного поглощения в видимой области спектра, наночастицы золота находят широкое применение в химическом анализе для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения содержания различных веществ. Наличие корреляции между спектром поверхностного плазмонного резонанса наночастиц и их состоянием обеспечивает возможность использования наночастиц в роли своеобразных реагентов при определении химических соединений, способных прямым или косвенным образом влиять на наночастицы. В настоящее время все большее внимание привлекают несферические наночастицы, например наностержни золота, отличительной чертой которых по сравнению со сферическими наночастицами является наличие двух полос поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спектра.

Помимо изучения и использования наночастиц как таковых, представляет интерес создание и изучение также нанокомпозитов на их основе, которые в случаях выгодно отличаются по своим аналитическим и эксплуатационным характеристикам, что можно использовать для целей спектроскопии диффузного отражения.

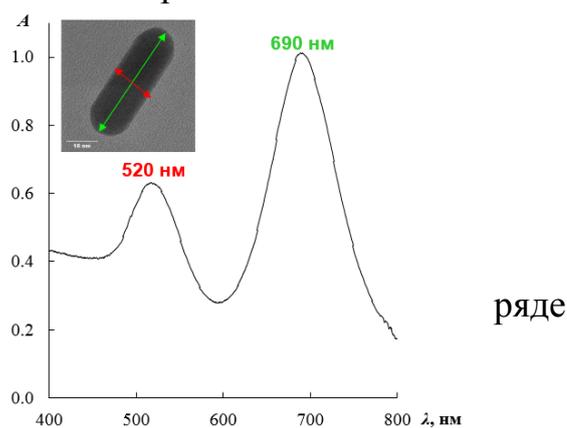


Рис. 6. Спектр поглощения наностержней золота и их микрофотография.

Нами синтезированы и охарактеризованы наностержни золота. В спектре поглощения полученных наностержней наблюдаются два максимума поверхностного плазмонного резонанса при 520 и 650 – 700 нм, отвечающие поперечным и продольным плазмонным колебаниям соответственно (рис. 1).

Известно, что ионы некоторых металлов (Hg^{2+} , Ag^+) способны восстанавливаться под действием некоторых веществ на поверхности наностержней, приводя к изменению спектральных характеристик последних. В данной работе изучено взаимодействие наностержней с катехоламинами в присутствии нитрата серебра. Установлено, что в результате этого взаимодействия серебро восстанавливается катехоламинами на поверхности наностержней и при этом формируются наночастицы типа «ядро-оболочка» на основе золота и серебра. Это сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов в спектре ППР и изменением цвета раствора с бледно-розового на ярко-зеленый (рис. 2). Этот эффект использован для спектрофотометрического определения катехоламинов, при этом величину сдвига ($\Delta\lambda$) можно использовать в качестве аналитического сигнала.

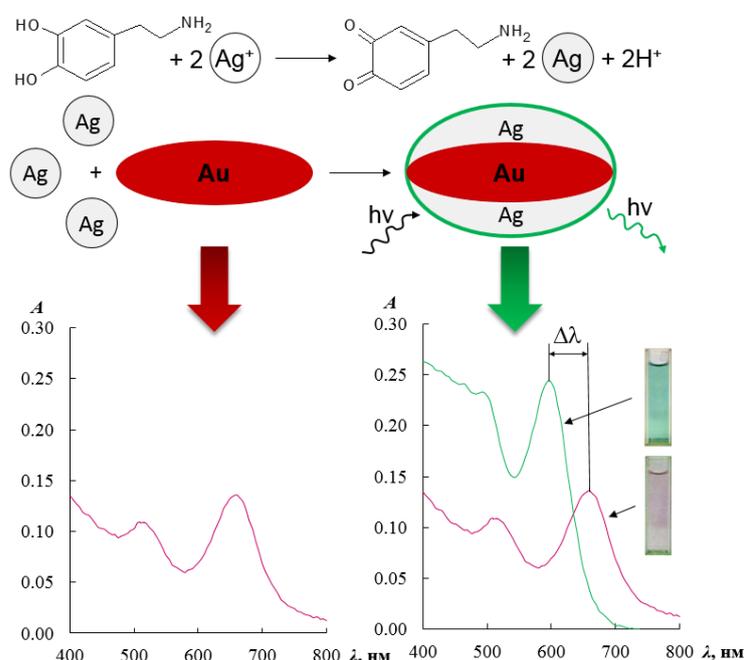


Рис. 7. Предполагаемая схема взаимодействия наностержней золота с катехоламинами в присутствии нитрата серебра.

Разработан сорбционный способ получения нанокompозитов на основе наностержней и пенополиуретана, полученный нанокompозит модифицировали

нитратом серебра с целью последующего использования его для определения катехоламинов. Как и в случае растворов наностержней, при взаимодействии нанокompозитов, модифицированных нитратом серебра, с катехоламинами, происходит гипсохромный сдвиг максимумов ППР и изменение цвета нанокompозитов.

Предложенные способы определения катехоламинов характеризуются хорошей чувствительностью (пределы обнаружения при использовании растворов НСт составляют 0,08 – 0,1 мкМ, при использовании нанокompозитов – 0,3 – 0,4 мкМ), достаточной экспрессностью, простотой аппаратного оформления. В табл. 1 приведены результаты определения индивидуальных катехоламинов в медицинских препаратах и модельных смесях, имитирующих состав препаратов. Хорошее соответствие полученных результатов с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) свидетельствует о правильности разработанных методик.

Коэффициенты чувствительности в уравнениях градуировочных графиков для определения катехоламинов различаются незначительно, это позволяет проводить оценку их суммарного содержания. Методом добавок проведен анализ образцов мочи (табл. 2), методом «введено-найдено» оценена возможность определения катехоламинов в сыворотке крови (табл. 3).

Таблица 1. Результаты определения катехоламинов в медицинских препаратах и модельных смесях (n = 3, P = 0,95)

Название препарата, содержание активного вещества по паспорту	Разработанный способ				ВЭЖХ	
	Коллоидные растворы НСт		Нанокompозиты		Найдено, мг/мл	S _r
	Найдено, мг/мл	S _r	Найдено, мг/мл	S _r		
«Адреналина гидрохлорид» (раствор для инъекций 0,1%), 1 мг/мл	1,0 ± 0,2	0,08	1,0 ± 0,1	0,05	1,00 ± 0,02	0,01
«Допмин» (концентрат для приготовления раствора для инфузий, 40 мг/мл)	40 ± 3	0,03	32 ± 6	0,08	38 ± 3	0,03

Модельная смесь, имитирующая препарат «Норадреналин Агетан» (концентрат для приготовления раствора для внутривенного введения, 2 мг/мл норадреналина тартрата)	2,3 ± 0,4	0,07	–	–	1,9 ± 0,1	0,02
Модельная смесь, имитирующая препарат «Добутамина Адмеда» (раствор для инъекций, 5 мг/мл)	5,0 ± 0,5	0,04	–	–	4,8 ± 0,6	0,05

Таблица 2. Результаты определения катехоламинов (мкМ) в моче с использованием коллоидных растворов НСт, их наноконпозитов и ВЭЖХ

	Образец 1		Образец 2	
С использованием растворов НСт	–		14,0 ± 0,7* (s_r 0,06)	
С использованием наноконпозитов	10,2 ± 0,9 (s_r 0,09) 9,9 ± 0,4* (s_r 0,05)		14,5 ± 0,9 (s_r 0,05) 14 ± 1* (s_r 0,09)	
ВЭЖХ	всего: 10 ± 3 (s_r 0,2)	адреналин: 7 ± 3 норадреналин: 1,4 ± 0,3 дофамин: 0,9 ± 0,7	всего: 14 ± 5* (s_r 0,2)	адреналин: 10 ± 2 норадреналин: 1 ± 1 дофамин: 3 ± 4

* Анализируемые образцы были разбавлены деионизованной водой

Таблица 3. Результаты определения суммарного содержания катехоламинов в сыворотке крови с использованием коллоидных растворов НСт и их наноконпозитов (n = 3, P = 0,95)

Способ анализа	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	s_r
С использованием растворов НСт	0,5	0,5 ± 0,1	0,08
С использованием наноконпозитов	5	4,8 ± 0,3	0,02

Таким образом, продемонстрирована перспективность использования наностержней золота и их композитов в качестве своеобразных нанореагентов для определения катехоламинов в различных объектах методами оптической спектроскопии.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку проекта (грант 18-73-10001). Отдельные эксперименты проведены с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского университета.