

М. А. Бухаринова

M. A. Bukharinova

mbukharinova@mail.ru

Н. Ю. Стожко

N. Yu. Stozhko

sny@usue.ru

ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет», г. Екатеринбург
Ural State University of Economics, Ekaterinburg

ECO-FRIENDLY СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ECO-FRIENDLY SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES

Аннотация: Нанотехнология – активно развивающаяся область науки и техники. Приоритетным направлением её развития является разработка и совершенствование eco-friendly безопасных и экономически выгодных способов синтеза металлических наночастиц, к числу которых относится «зеленый» синтез с использованием экстрактов растений. Проведено сравнение характеристик золотых наночастиц, полученных с помощью «зеленого» синтеза и по методу Туркевича. Установлено, что фитосинтезированные наночастицы являются более стабильными и электрохимически активными.

Abstract: Nanotechnology is an actively developing area of science and technology. The priority direction of its evolution is the development and improvement of eco-friendly safe and cost-effective methods for the synthesis of metal nanoparticles, which include the “green” synthesis using plant extracts. Comparison of the characteristics of gold nanoparticles obtained by “green” synthesis and by the Turkevich method is carried out. It was found that phytosynthesized nanoparticles are more stable and electrochemically active.

Ключевые слова: «зеленый» синтез, фитосинтез, наночастицы, растительный экстракт, антиоксидантная активность, электрохимия, спектрофотометрия

Keywords: “green” synthesis, phytosynthesis, nanoparticles, plant extract, antioxidant activity, electrochemistry, spectrophotometry

Металлические наночастицы широко используются в самых различных отраслях науки и технологий (сенсорика, медицина, биотехнологии). При этом существующие методы синтеза металлических наночастиц имеют ряд ограничений: использование сложного оборудования и вредных реагентов и растворителей, которые негативно воздействуют на

окружающую среду, высокое энергопотребление, длительность процесса. Кроме того, полученные таким образом наночастицы бывают небезопасными для человеческого организма. В связи с этим современное развитие нанотехнологий направлено на разработку новых и альтернативных способов экологически чистого и экономически выгодного синтеза. В настоящее время широкое распространение приобрел «зеленый» синтез. Он основан на использовании биологических источников (растения, грибы, бактерии, водоросли, микроорганизмы). Наиболее популярной разновидностью «зеленого» синтеза является фитосинтез, который отличается от традиционного химического метода Туркевича тем, что роль восстанавливающего и стабилизирующего агента выполняет растительный экстракт, а не цитрат натрия. К преимуществам данного способа стоит отнести простоту, технологичность, возможность широкомасштабного производства, биосовместимость и стабильность получаемых наночастиц.

Для характеристики наночастиц используют различные методы: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектрофотометрия, метод динамического рассеяния света (ДРС), электрохимические методы и др. Согласно результатам ПЭМ, фитосинтезированные наночастицы золота (фито-AuНЧ) и наночастицы, полученные методом Туркевича (цит-AuНЧ), имеют сферическую форму с диаметром 14 и 13 нм, соответственно [1, с. 7].

Доказано, что свойства получаемых наночастиц зависят от различных параметров, таких как рН среды, соотношения реагентов, редуцирующей способности растительного экстракта, которая характеризуется антиоксидантной активностью (АОА) [2, с. 9]. При этом величину АОА можно задавать двумя способами: либо с использованием экстрактов разных растений, либо с помощью различных аликвот одного и того же растительного экстракта. Чем меньше АОА самого экстракта, тем большую его аликвоту необходимо использовать для создания более высокой АОА реакционной смеси.

В работе [2, с. 9] показано, что АОА экстрактов оказывает влияние на размер фито-AuНЧ. Увеличение АОА в ряду крыжовник, черная смородина, клубника приводит к уменьшению среднего диаметра фито-AuНЧ. Кроме того, данные ПЭМ согласуются с данными, полученными с помощью спектрофотометрии в УФ-видимом диапазоне и метода ДРС. Показано, что увеличение АОА экстрактов сопровождается увеличением доли мелкой фракций фито-AuНЧ до 5 нм в диаметре и уменьшением доли крупной фракции фито-AuНЧ с диаметром 31–50 нм. Полученные золи фито-AuНЧ являются полидисперсными (*индекс полидисперсности* > 0.1), что может быть объяснено достаточно разнообразным составом восстанавливающих агентов, присутствующих в растительных экстрактах.

Для оценки стабильности наночастиц применяют спектрофотометрический метод. Для этого нанозоль подвергают обработке ультразвуком и регистрируют оптические спектры.

Установлено, что после 10-минутной ультразвуковой обработки спектр суспензии фито-AuНЧ остался практически без изменений, в то время как полоса плазмонного резонанса цит-AuНЧ резко уменьшилась и сместилась в длинноволновую область [2, с. 11]. При этом наблюдается видимое изменение цвета от красно-бордового до сине-фиолетового, что указывает на агрегацию наночастиц. Кроме того, стабильность полученных нанозолей золота была проверена с использованием электролита-дестабилизатора – хлорида натрия (NaCl). Установлено, что суспензия цит-AuНЧ оказалась менее стабильной по сравнению с фито-AuНЧ. Резкое изменение максимума поглощения суспензии цит-AuНЧ начинается при концентрации NaCl выше 0.2 %, а при концентрации 0.35 % NaCl максимум поглощения не наблюдается. Суспензия цит-AuНЧ становится почти бесцветной, а на дне пробирки появляется осадок. При добавлении NaCl к суспензии фито-AuНЧ, синтезированной с использованием экстракта листьев земляники, наблюдается небольшое уменьшение максимума поглощения, цвет золя остается бордовым, а размер частиц практически не изменяется.

Чтобы оценить электрохимическую активность наночастиц был исследован процесс электроокисления как самих наночастиц, так и окисление аскорбиновой кислоты (АК) на углеродном электроде (УВЭ), модифицированном одинаковым количеством фито-AuНЧ и цит-AuНЧ. Установлено, что окисление фито-AuНЧ происходит при $E=0.85$ В, а цит-AuНЧ – при $E=0.88$ В [1, с. 7]. Смещение пика окисления фито-AuНЧ относительно цит-AuНЧ на 30 мВ в катодную область указывает на то, что электрохимическая активность фито-AuНЧ – выше, чем цит-AuНЧ. Принимая во внимание этот факт, уже априори можно утверждать о том, что перенапряжение электроокисления АК на фито-AuНЧ будет ниже. Действительно, потенциал максимума тока окисления АК на фито-AuНЧ регистрируется на 22 мВ раньше, чем на цит-AuНЧ. В работе [1, с. 10] были получены зависимости максимального тока окисления АК от ее концентрации и показано, что наклон зависимости для фито-AuНЧ/УВЭ больше, чем для цит-AuНЧ/УВЭ, что свидетельствует о более высокой чувствительности. Кроме того, лучше оказались и другие аналитические характеристики фито-AuНЧ/УВЭ. Предел обнаружения и предел количественного определения для фито-AuНЧ/УВЭ составили 0.05 и 0.15 мкМ, соответственно, в то время как для цит-AuНЧ/УВЭ – 0.2 и 0.6 мкМ. Таким образом, фито-AuНЧ/УВЭ имеет в четыре раза более низкие значения предела обнаружения и предела количественного определения по сравнению с цит-AuНЧ/УВЭ, не смотря на более узкий линейный диапазон. Относительное стандартное отклонение отклика 1 мкМ АК составил 1.4 % для фито-AuНЧ/УВЭ и 3.6 % для цит-AuНЧ/УВЭ. Стабильность отклика 0.1 мМ АК сохранялась на фито-AuНЧ/УВЭ в течение 6 недель, к 7 неделе он снизился на 8 %. Величина сигнала 0.1 мМ АК на цит-AuНЧ/УВЭ была стабильна лишь 3.5 недели, а к 6 неделе

снизилась почти на 50 %. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования фитосинтезированных наночастиц при разработке высокоэффективных, чувствительных и селективных электрохимических сенсоров.

Список литературы

4. Electrochemical sensor based on a carbon veil modified by phytosynthesized gold nanoparticles for determination of ascorbic acid / K. Z. Brainina, M. A. Bukharinova, N. Y. Stozhko, S. V. Sokolov, A. V. Tarasov, M. B. Vidrevich. – Text : electronic // Sensors. – 2020. – Vol. 20, is. 6. – URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/20/6/1800>.

5. The effect of the antioxidant activity of plant extracts on the properties of gold nanomaterials / N. Yu. Stozhko, M. A. Bukharinova, E. I. Khamzina, A. V. Tarasov, M. B. Vidrevich, Kh. Z. Brainina. – Text : electronic // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9, is. 12. – URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/12/1655>.