

DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-10-116-128

УДК 535.8

Особенности синтеза наночастиц серебра и взаимодействия с дибутилфталатом в водных растворах для сенсорных применений

АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА КУЛАГИНА¹✉, ТАЛГАТ ШУГАБАЕВ²,
СЕРГЕЙ КОНСТАНТИНОВИЧ ЕВСТРОПЬЕВ³, АЛЕКСЕЙ КУЗНЕЦОВ⁴,
ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ УБЫЙВОВК⁵, СТАНИСЛАВ ВИТАЛЬЕВИЧ ШМАКОВ⁶,
ТАМАРА НАРЦИССОВНА БЕРЕЗОВСКАЯ⁷, АНТОН СЕРГЕЕВИЧ БУКАТИН⁸,
ГЕОРГИЙ ЭРНСТОВИЧ ЦЫРЛИН⁹, ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ДАНИЛОВ¹⁰

^{1, 2, 5} Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{1, 2, 4, 6, 7, 8, 9} Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ НПО ГОИ им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

^{3, 9} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁶ Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

^{8, 9} Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹⁰ Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия

¹ a.s.panfutova@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>

² talgashugabaev@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>

³ evstropiev@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

⁴ alkuznetsov1998@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-7143-6686>

⁵ ubyivovk@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>

⁶ stas-svs@list.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9658-5036>

⁷ bertana@spbau.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5299-7162>

⁸ antbuk.fiztek@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-5459-1438>

⁹ cirilin.beam@mail.ioffe.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>

¹⁰ vdaniilov039@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>

Аннотация

Предмет исследования. Предмет исследования — количественные и качественные особенности комплексообразования наночастиц металлического серебра и фталатов. **Целью данной работы** являлось определение условий формирования устойчивых комплексов наночастиц серебра с дибутилфталатом в водном растворе. Для достижения цели проведён полный цикл сравнительных исследований серебряных наночастиц от синтеза до установления возможности связывать дибутилфталат для дальнейшего создания на их основе доступного сенсора для определения различных фталатов в воде. **Методы.** Синтез наночастиц, модификация их поверхности нуклеотидами, а также соединение наночастиц с фталатами проводились химическими методами. Для исследования взаимодействия серебряных наночастиц с каждым компонентом органо-неорганического комплекса, а именно цитратом натрия (далее цитрат), уридин-5'-трифосфатом (далее уридин или УТФ), ионами меди (Cu^{2+}) и дибутилфталатом (ДБФ) применялись методы

оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. **Основные результаты.** Синтезированы наночастицы металлического серебра с использованием четырёх агентов, безопасных для человека, выступающих одновременно в роли восстановителя и стабилизатора (цитрат, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, экстракт апельсина). Для дальнейшего применения в качестве сенсоров фталатов по параметрам стабильности и диапазону методов исследования были выбраны наночастицы, синтезированные с помощью цитрата натрия. Показано изменение лигандной оболочки наночастиц серебра молекулами уридина, а также образование химических связей между ними и фталатом с участием ионов меди. Впервые получены спектры комбинационного рассеяния и изображения просвечивающей электронной микроскопии комплексов $\text{Ag}/\text{УТФ}-\text{Cu}^{2+}$ -ДБФ, подтверждающие химическое связывание серебряных наночастиц и фталатов. Найдено оптимальное молярное соотношение наночастиц $\text{Ag}/\text{УТФ}$ и ионов меди в растворе для последующего процесса комплексообразования. **Практическая значимость.** Впервые показано образование комплексов между дибутилфталатом и модифицированными наночастицами серебра в отсутствии спирта и каких-либо буферных растворов. Обнаружение фталатов с помощью наночастиц серебра представляет собой перспективную технологию создания простого наносенсора, обладающего дополнительно плазмонными и бактерицидными свойствами. Кроме чрезвычайно актуального сегодня экологического значения исследование гибридных систем на основе наночастиц Ag вносит вклад в развитие методов пассивации поверхности металлических наночастиц. В широком смысле проведённые исследования представляют интерес для развития технологий сенсорного детектирования органо-неорганических соединений.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы серебра, наносенсоры дибутилфталата в жидких средах, спектры комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия, модификация поверхности, уридин-5'-трифосфат, ионы двухвалентной меди

Благодарность: синтез наночастиц Ag и исследование морфологии комплексов с наночастицами проводились при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках научного проекта № 94031047.

Ссылка для цитирования: Кулагина А.С., Шугабаев Т., Евстропьев С.К., Кузнецов А., Убийвовк Е.В., Шмаков С.В., Березовская Т.Н., Букатин А.С., Цырлин Г.Э., Данилов В.В. Особенности синтеза наночастиц серебра и взаимодействия с дибутилфталатом в водных растворах для сенсорных применений // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 10. С. 116–128. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-10-116-128>

Коды OCIS: 280.4788; 300.6450; 240.6680.

Features of silver nanoparticles synthesis and interaction with dibutyl phthalate in aqueous solutions for sensor applications

ANASTASIA KULAGINA¹✉, TALGAT SHUGABAEV², SERGEY EVSTROPIEV³,
ALEKSEY KUZNETSOV⁴, EVGENIY UBYIVOK⁵, STANISLAV SHMAKOV⁶,
TAMARA BEREZOVSKAYA⁷, ANTON BUKATIN⁸, GEORGE CIRLIN⁹, VLADIMIR DANILOV¹⁰

^{1, 2, 5} Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

^{1, 2, 4, 6, 7, 8} Alferov University, Saint-Petersburg, Russia

³ Saint-Petersburg State Technological Institute, Saint-Petersburg, Russia

³ Vavilov State Optical Institute, 192171, St. Petersburg, Russia

³ ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

⁶ Institute of Cytology RAS, Saint-Petersburg, Russia

^{8, 9} Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

¹⁰ Emperor Alexander I Saint-Petersburg State Transport University, Saint Petersburg, Russia

¹ a.s.panfutova@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>

² talgashugabaev@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>

³ evstropiev@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

⁴alkuznetsov1998@gmail.com⁵ubyivovk@gmail.com⁶stas-svs@list.ru⁷bertana@spbau.ru⁸antbuk.fiztek@gmail.com⁹cirlin.beam@mail.ioffe.ru¹⁰vdanilov039@gmail.com<https://orcid.org/0000-0001-7143-6686><https://orcid.org/0000-0001-5828-4243><https://orcid.org/0000-0002-9658-5036><https://orcid.org/0000-0001-5299-7162><https://orcid.org/0000-0002-5459-1438><https://orcid.org/0000-0003-0476-3630><https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>

Abstract

Subject and purpose of the study. The subject of the study is the quantitative and qualitative features of the complex formation of nanoparticles of metallic silver and phthalates. The **purpose of this work** was to determine the conditions for the formation of stable complexes of silver nanoparticles with dibutyl phthalate in an aqueous solution. To achieve the goal a full cycle of comparative studies of silver nanoparticles has been carried out from synthesis to establishing the possibility of binding dibutyl phthalate for further creation of an accessible sensor based on them for determination of various phthalates in water. **Methods.** Chemical methods were used for the synthesis of nanoparticles, the modification of their surface with nucleotides, and the connection of nanoparticles with phthalates. To study the interaction of silver nanoparticles with each component of organo-inorganic complex, namely sodium citrate (hereinafter referred to as citrate), uridine-5'-triphosphate (hereinafter referred to as uridine or UTP), copper ions (Cu^{2+}) and dibutyl phthalate (DBP), methods of optical spectroscopy and transmission electron microscopy were used. **Main results.** Metallic silver nanoparticles have been synthesized using four agents safe for humans, acting simultaneously as a reducing agent and stabilizer (citrate, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, orange extract). Nanoparticles, synthesized using sodium citrate, were selected for further use as phthalate sensors in terms of stability parameters and range of research methods. The change of the silver nanoparticles' ligand shell by uridine molecules and the formation of chemical bonds between them and phthalate involving copper ions have been shown. Raman spectra and transmission electron microscopy images of $\text{Ag}/\text{UTP}-\text{Cu}^{2+}\text{-DBP}$ complexes were obtained for the first time, confirming the chemical bonding of silver nanoparticles and phthalates. The optimal molar ratio of Ag/UTP nanoparticles and copper ions in solution for the subsequent process of complex formation has been found. **Practical significance.** The formation of complexes between dibutyl phthalate and modified silver nanoparticles has been shown for the first time in the absence of alcohol and any buffer solutions. The detection of phthalates using silver nanoparticles is a promising technology for creating a simple nanosensor with additional plasmonic and antibacterial properties. Besides the extremely important ecological significance of the study of hybrid systems based on Ag nanoparticles, it also contributes to the development of methods for passivation of the surface of metal nanoparticles. In a broad sense, the studies carried out are of interest for the development of sensor detection technologies for organic-inorganic compounds.

Keywords: plasmonic silver nanoparticles, dibutyl phthalate nanosensors in liquid media, Raman spectra, transmission electron microscopy, surface modification, uridine 5'-triphosphate, divalent copper ions

Acknowledgment: the synthesis of Ag nanoparticles and the study of the morphology of complexes with nanoparticles were carried out with the financial support of St. Petersburg State University within the framework of scientific project No. 94031047.

For citation: Kulagina A.S., Shugabaev T., Evstropiev S.K., Kuznetsov A., Ubyivovk E.V., Shmakov S.V., Berezovskaya T.N., Bukatin A.S., Cirlin G.E., Danilov V.V. Features of silver nanoparticles synthesis and interaction with dibutyl phthalate in aqueous solutions for sensor applications [In Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2023. V. 90. № 10. P. 116–128. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-10-116-128>

OCIS codes: 280.4788, 300.6450, 240.6680.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наибольшую опасность для человека представляют не сами микрочастицы пластика, а продукты их разложения, в осо-

бенности фталаты. Фталаты обладают мутагенным и эмбриотоксическим действием, разрушают эндокринную систему (в частности, как мимики эстрогена, фталаты угнетают

продуктивность у-хромосом у мужчин и сдвигают фертильный возраст у женщин), они способны накапливаться в организме, обладают канцерогенными свойствами [1, 2]. Фталаты легко выделяются в окружающую среду из пластика под воздействием тепла, ультрафиолета и спирта [3–5].

Существующие сегодня методы обнаружения фталатов с помощью жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрографии доступны малому числу лабораторий, сложны в обслуживании и имеют высокую погрешность по сравнению с оптическими методами исследования [6]. Переход к использованию наноструктур необходим для миниатюризации приборной базы. Преимуществом использования наночастиц (НЧ) серебра Ag в методах обнаружения фталатов является их доступность широкому кругу исследователей. Кроме того, наночастицы серебра известны своей антибактериальной активностью, благодаря чему, их можно использовать в экологических и медицинских целях. На плазмонную частоту металлических НЧ сильно влияют их форма, размер и диэлектрическая проницаемость окружающей среды. На сегодняшний день продолжают развиваться такие технологии, как стабилизации НЧ серебра в водной среде, так и сенсорного детектирования с их помощью.

Целью данной работы являлось определение условий формирования устойчивых комплексов наночастиц серебра с дибутилфталатом в водном растворе. Для достижения цели решался комплекс задач: проводилось сравнение физико-химических свойств НЧ металлического серебра, синтезированных и стабилизированных различными органическими веществами, безопасными для человека (поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль [7–9], цитрат натрия и экстракт апельсина [10, 11]), модифицировались оболочки наиболее подходящих НЧ, подбирались дополнительные химические агенты и их молярные отношения для дальнейшего обнаружения дибутилфталата в водных средах, измерялись морфология и спектры комбинационного рассеяния полученных комплексов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез наночастиц металлического серебра осуществлялся химическим методом. Источ-

ником серебра служил нитрат серебра AgNO_3 . В качестве восстановителей ионов Ag^+ и стабилизаторов металлических наночастиц Ag использовались поливинилпирролидон (ПВП) ($M_w = 1,3 \times 10^6$; Sigma Aldrich), полиэтиленгликоль (ПЭГ) ($M_w = 8 \times 10^3$; Sigma Aldrich), цитрат натрия (ООО «Бережь»), экстракт апельсина.

Синтез с помощью ПВП

Первоначально были приготовлены растворы с различным молярным соотношением $[\text{AgNO}_3]/[\text{ПВП}]$, из которых практическое значение имело следующее $\nu_{\text{Ag}} : \nu_{\text{ПВП}}$ около 3000:1 (здесь ν — количество молей вещества). 8 мл 0,8% раствора AgNO_3 и 5 мл 5% раствора ПВП перемешивались с помощью магнитной мешалки при температуре 80–90 °С. Через 4 мин после начала синтеза бесцветный раствор стал жёлтым, что указывало на процесс зарождения НЧ серебра [12]. Длительность синтеза при нагревании составила 25 мин.

Синтез с помощью ПЭГ

Для синтеза наночастиц с помощью ПЭГ-восстановителя использовали 2 мл 5% водного раствора AgNO_3 и 4 мл 5% водного раствора ПЭГ. Предварительно водный раствор ПЭГ перемешивали на магнитной мешалке при частоте 1000 об/мин в течение 60 мин. Смесь полученных растворов нагревали до 50 °С. Бесцветный раствор приобрёл жёлтый цвет примерно через 11 мин. Длительность синтеза при нагревании составила около 15 мин.

Синтез с помощью экстракта апельсина

Основную роль в восстановлении солей серебра с последующим образованием наночастиц металлов с помощью растительных экстрактов играют растительные полифенолы [10, 11]. Экстракт апельсина получали следующим образом: 4 г цедры апельсина заливали 40 мл воды и перемешивали на водяной бане в течение 3 мин при температуре, близкой к кипению. Полученную суспензию пропускали через фильтровальную бумагу. Для получения НЧ Ag смешивали 1 мл экстракта апельсина (экстракт апельсина содержит лимонен: в апельсине содержание эфирного масла 1,5–2%; содержание лимонена в апельсиновом эфирном масле 92–95%) и 40 мл 1%-го раствора AgNO_3 при температуре 85 °С.

Длительность синтеза НЧ составляла около 60 мин.

Синтез с помощью цитрата натрия

50 мкл водного раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 0,1 мМ растворяли в 47,5 мл воды при 100 °С с последующим кипячением в течение 1 мин. Далее смешивали 1 мл 1%-го раствора цитрата натрия и 0,25 мл 1%-го раствора AgNO_3 и 1,25 мл воды. После 5-минутной выдержки при комнатной температуре в кипящий водный раствор аскорбиновой кислоты вносили смесь растворов цитрата натрия и AgNO_3 [13]. Длительность синтеза при 90 °С составила 60 мин.

Во всех экспериментах приготовленные золи подвергали двухстадийному центрифугированию на установке Microspin 12 фирмы Biosan для отбора наночастиц наиболее однородного размера. Некоторые параметры готовых золь с наночастицами серебра сведены в табл. 1.

Седиментационная устойчивость золь оценивалась по изменению внешнего вида золь (цвет, прозрачность), изменению разброса размеров наночастиц, по изменению положения плазмонного пика поглощения НЧ.

Для измерения спектров поглощения образцов использовался спектрофотометр Thermo Scientific Multiskan GO (США), работающий в УФ и видимом диапазоне. Двухугловой анализатор размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Малверн, Великобритания) использовался для измерения гидродинамического диаметра, проводимости и электрокинетического потенциала

(ζ -потенциала) наночастиц Ag. Морфологию НЧ Ag и их комплексов с дибутилфталатом определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 200FE (Carl Zeiss, Германия). При ПЭМ-измерениях образцы предварительно наносились на сетку с тонкой углеродной плёнкой. Органическую оболочку НЧ серебра удаляли в аргонной камере NanoClean Model 1070 Fischione.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) измеряли на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800, оснащённом лазерным источником накачки с длиной волны 532 нм. Оптическая система позволяла фокусировать лазерный луч в пятно диаметром около 1 мкм с оптической мощностью около 6 мВт. Измерения проводились в диапазоне от 50 до 2000 см^{-1} . Во время измерений тестовые образцы наносились на предметное стекло с помощью дозатора “Thermo Fisher Scientific”.

Для модификации поверхности наночастиц серебра с целью их связывания с фталатами использовали водные растворы уридин-5'-трифосфата (производства ООО «ДНК-Синтез», Москва), а также хлорид меди $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4167-74, ООО «Нева Реактив»). Дибутилфталат (дибутилбензол-1,2-дикарбонат, DBP — англ., $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ производства ООО «Нева Реактив») — дибутиловый эфир фталевой кислоты, был выбран в качестве определяемого агента, как один из наиболее опасных для здоровья человека. Его наличие в пищевых продуктах запрещено, в частности, техническими регламентами Евразийского таможенного союза [14].

Таблица 1. Молярная концентрация веществ и стабильность НЧ Ag в золях
Table 1. Molar concentration of substances and stability of Ag NPs in sols

Вещество восстановитель- стабилизатор	Молярная концентрация AgNO_3 , мМ	Молярная концентрация вещества восстановителя- стабилизатора, мМ	Молярное отношение AgNO_3 /Стабилизатор	Стабильность НЧ серебра
ПВП	46,00	0,015	3000	14 дней
ПЭГ	150,00	4,200	38	2 часа
Экстракт апельсина	93,00	0,250*	372	2 месяца
Цитрат натрия	0,46	0,780	0,6	2 месяца

*указана молярная концентрация в пересчёте на лимонен.

* the molar concentration is indicated in terms of limonene.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация наночастиц Ag

Сравнительные спектры поглощения синтезированных наночастиц серебра, стабилизированных четырьмя различными агентами, приведены на рис. 1.

Ионы Ag^+ восстанавливаются при взаимодействии с молекулами ПВП, что приводит к образованию нейтральных атомов Ag, различных молекулярных кластеров и увеличению поглощения света в спектральном диапазоне 280–600 нм [15]. Стоит отметить, что ионные кластеры серебра (плазмонное поглощение в диапазоне 280–350 нм) формировались при использовании всех стабилизаторов в наших экспериментах: ПВП, ПЭГ, цитрата натрия, экстракта апельсина. Пик около 420 нм на рис. 1 является характерным плазмонным пиком для квазисферических наночастиц серебра. Наночастицы, синтезированные с использованием ПВП, имели наиболее узкий, симметричный и наиболее интенсивный плазмонный пик поглощения (спектр 1 на рис. 1). Золи Ag/ПВП были стабильны около двух недель. Однако дальнейшие исследова-

ния показали, что при связывании наночастиц Ag с фталатами высокомолекулярный ПВП заметно ограничивает диффузию в золе.

При использовании в качестве восстановителя ПЭГ более эффективно происходило образование ионных кластеров серебра, чем наночастиц Ag (спектр 2 на рис. 1). НЧ Ag/ПЭГ показали самый слабый по интенсивности плазмонный пик поглощения, кроме того, НЧ Ag/ПЭГ имели самую низкую стабильность (табл. 1). Использование НЧ Ag/ПЭГ для обнаружения фталатов требует исследований *in situ*, так как в течение двух часов золь менял свои физико-химические характеристики (сместалась полоса поглощения НЧ, наблюдалось выпадение осадка, изменялась дисперсия по размерам НЧ).

Экстракты растений (например, апельсина и чайных листьев) также обладают способностью восстанавливать соли серебра с последующим образованием наночастиц металлов [10, 11]. При этом сохраняются плазмонные свойства НЧ Ag, которые используются, например, при регистрации поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния. Частицы, стабилизированные экстрактом апельсина, имели более широкое распределение по размерам (спектр 3, рис. 1) по сравнению с ПВП, но были более стабильны (табл. 1). Дальнейшие исследования этих золь выявили следующие недостатки использования растительного экстракта в качестве восстановителя-стабилизатора: большие погрешности при измерениях спектров КР и атомно-силовой микроскопии, создаваемые органическими лигандами, недостаточная разработанность методов модификации поверхности наночастиц для дальнейшего связывания со фталатами.

НЧ Ag/цитрат синтезировали по хорошо зарекомендовавшему себя методу Туркевича с использованием цитратных солей [16]. Первоначально этот метод был разработан для получения коллоидных наночастиц золота, а затем был модифицирован для синтеза наночастиц серебра. В методе Туркевича в качестве восстановителя-стабилизатора выступает цитрат натрия. В нашем случае основным восстановителем являлась аскорбиновая кислота, а стабилизатором — цитрат. Соотношение концентраций ионов серебра и цитрат-иона, а также температура, продолжительность и скорость смешивания реагентов в процессе

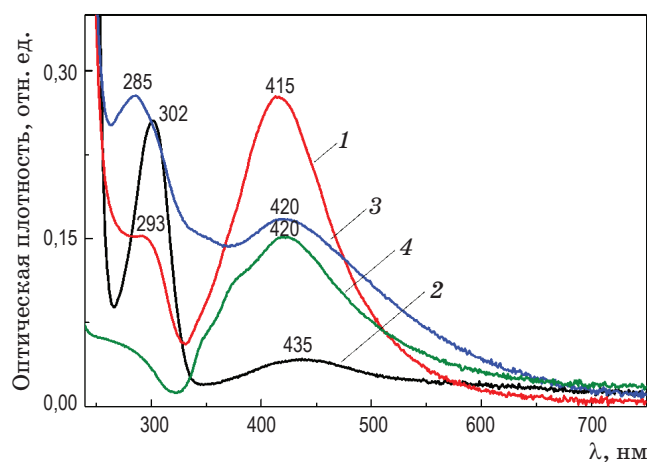


Рис. 1. Спектры оптической плотности водных растворов с НЧ серебра, измеренные в двухмиллиметровой кварцевой кювете. Вещества восстановители-стабилизаторы обозначены в следующем порядке: 1 — ПВП, 2 — ПЭГ, 3 — экстракт апельсина, 4 — цитрат натрия

Fig. 1. Optical density spectra of aqueous solutions with silver NPs, measured in a 2 mm quartz cell. Reducing agents-stabilizers are indicated in the following order: 1 — PVP, 2 — PEG, 3 — orange extract, 4 — sodium citrate

синтеза оказывают большое влияние на размер наночастиц. Наиболее надёжная стабилизация кластеров происходит при промежуточных концентрациях цитрата $(1-5) \times 10^{-4}$ М. Известно, что при синтезе НЧ серебра с использованием цитрата в золе присутствуют как минимум две формы частиц: наносферы и продолговатые наночастицы [17]. На нашем спектре (данные 4 на рис. 1) основной плазмонный пик в области 420 нм относится к квазисферическим наночастицам, их концентрация преобладающая, а вторичные пики в диапазоне 320–400 нм — к продолговатым наночастицам. Синтезированные НЧ Ag/цитрат имели наилучшие характеристики для дальнейших исследований. Помимо ярко выраженного пика плазмонного поглощения и прозрачности золя, наночастицы обладали высокой стабильностью, универсальностью использования при выборе измерительной аппаратуры, наименьшими размерами и высоким электрокинетическим потенциалом (для достаточно малых молекул и частиц высокий модуль $\zeta > 30$ мВ означает устойчивость к агрегации) (табл. 2).

Таким образом, для дальнейших исследований и формирования комплексов с дибутилфталатом были выбраны наночастицы серебра, стабилизированные цитратом натрия.

Модификация НЧ Ag и комплексы с ДБФ

Известно, что изомеры фталатов и их производные используются, например, в металлоорганических каркасах. При этом фталаты могут образовывать координационные комплексы с различными лигандами, в том числе с Cu^{2+} [18]. С другой стороны, Cu^{2+} взаимодействуют с нуклеотидами, включая уридин [19, 20]. Cu^{2+} присоединяется в основном к фосфатным группам нуклеиновых кислот.

Кроме того, нуклеотиды способны связываться с поверхностью наночастиц металлов за счёт взаимодействия функциональных групп (амины, карбонилы) азотистых оснований с поверхностью металла, при этом отрицательно заряженная фосфатная группа стабилизирует наночастицы, препятствуя их агрегации [21, 22]. Авторы работы [23] модифицировали поверхность НЧ золота различными моонуклеотидами и ионами Cu^{2+} для обнаружения ди(2-этилгексил)фталата. Наши исследования по модификации наночастиц серебра Ag нуклеотидами показали лучшие результаты при использовании уридин 5'-трифосфата по сравнению с дезоксиаденозинтрифосфатом (дАТФ). Концентрация синтезированных наночастиц в исходном растворе составляла около $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и была рассчитана с использованием закона поглощения Бугера–Ламберта–Бера:

$$n = \frac{D}{d \lg e C_{\text{ext}}},$$

где D — оптическая плотность раствора, d — толщина исследуемого слоя вещества, $\lg e \approx 0,434$, C_{ext} — сечение экстинкции наночастиц серебра, который справедлив в нашем случае благодаря схожести характеров спектров $C_{\text{ext}}(\lambda)$ и $D(\lambda)$ наночастиц. В общем случае сечение экстинкции складывается из сечения поглощения (C_{sca}) и сечения рассеяния (C_{sca}): $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}$. Для НЧ металлов с размерами до 50 нм преобладает процесс поглощения падающих фотонов, тогда для расчёта сечения экстинкции можно воспользоваться следующим выражением согласно [24]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2},$$

Таблица 2. Результаты характеризации синтезированных НЧ Ag с помощью динамического рассеяния света
Table 2. Characterization results of the synthesized Ag NPs using dynamic light scattering

Вещество восстановитель- стабилизатор	Положение плазмонного пика, нм	Гидродинамический диаметр НЧ, нм	ζ -потенциал, мВ	Проводимость, мСм/см
ПВП (<i>in situ</i>)	415	427	−2,5	6,0
ПЭГ (<i>in situ</i>)	435	326	−0,1	13,0
Экстракт апельсина (<i>in situ</i>)	420	168	−5,0	6,0
Цитрат натрия (<i>in situ</i>)	420	32	−34,0	0,3

где a — радиус наночастицы, ε_m — диэлектрическая проницаемость среды, ε_r — действительная часть диэлектрической проницаемости металла, ε_i — мнимая часть диэлектрической проницаемости металла. При этом диэлектрические проницаемости среды и металла являются функциями длины волны λ падающего электромагнитного поля. При модификации поверхности мольное соотношение уридин 5'-трифосфата и наночастиц серебра составляло около 3000 ед.

Исследования взаимодействия НЧ Ag/УТФ с ионами меди показали нелинейный характер зависимости плазмонного пика наночастиц от концентрации меди (концентрация CuCl_2 варьировалась в диапазоне 0,004–4 мМ). Стоит отметить, что при высоком молярном соотношении ионов меди к НЧ Ag/УТФ наночастицы выпадают в осадок. Оптимальное соотношение между Cu^{2+} и наночастицами было выбрано по максимальной интенсивности плазмонного пика наночастиц, который достигался при концентрации CuCl_2 в 0,04 мМ в исходном растворе и мольном соотношении ионов меди около 37000 ед. к НЧ.

Объёмная добавка гетерогенной смеси ДБФ, содержащей 10 мкл чистого ДБФ в 1 мл воды, составляла 10 мкл к 50 мкл раствора модифицированных НЧ, 10 мкл раство-

ра CuCl_2 и 30 мкл дистиллированной воды. Итоговая концентрация фталата как определяемого аналита составляла около 0,1 мг/мл. Плазмонный пик поглощения НЧ на спектре оптической плотности органо-неорганической композиции Ag/УТФ- Cu^{2+} -ДБФ (не представлен) не претерпел значимых изменений при выбранной концентрации фталата, однако были зарегистрированы характерные пики ДБФ в УФ области спектра. Для установления и подтверждения фактов связывания пар Ag/УТФ- Cu^{2+} или УТФ- Cu^{2+} , Cu^{2+} -ДБФ и Ag/УТФ- Cu^{2+} -ДБФ были проведены измерения с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Представлены наиболее информативные изменения в спектрах КР, которые наблюдались в низкоэнергетическом диапазоне. Спектры на рис. 2а демонстрируют процессы стабилизации наночастиц серебра цитратом натрия и модификации УТФ.

Из сравнения спектров 1 и 2 на рис. 2а видно, что при взаимодействии наночастиц с лигандом большинство пиков смещаются в область меньших энергий, что соотносится с появлением механических напряжений в молекулярной структуре. Наличие пика около 229 см^{-1} , который соответствует колебаниям связи $\text{Ag}-\text{OSO}^-$, полностью подтверждает присоединение цитрата к поверхности наночастиц [25].

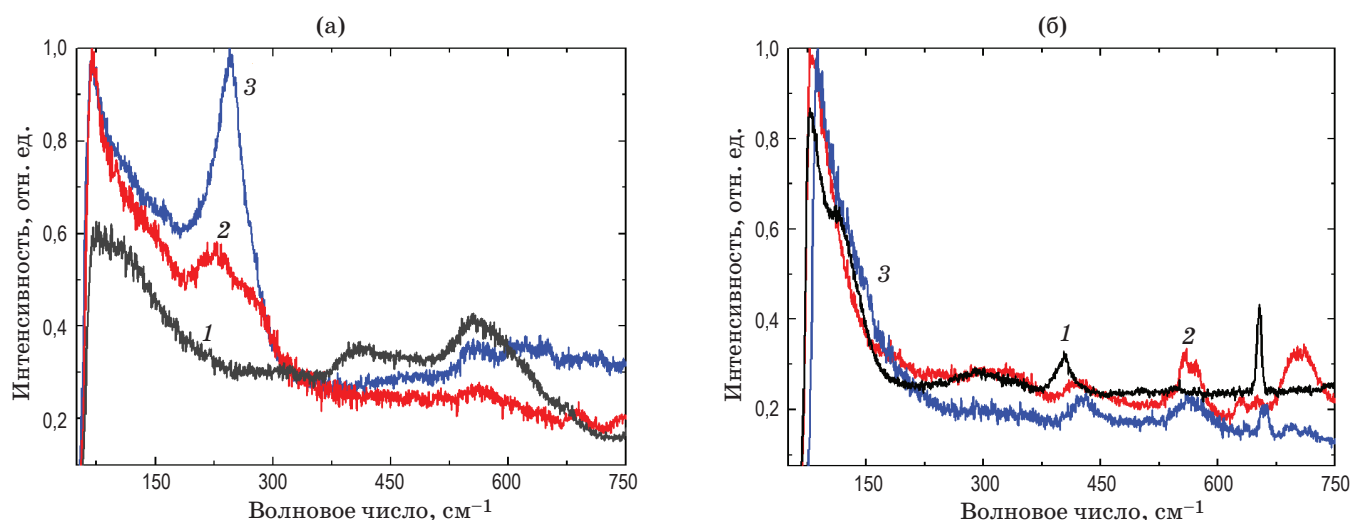


Рис. 2. Спектры КР водных растворов (а), где 1 — цитрат натрия, 2 — НЧ Ag, стабилизированные цитратом, 3 — НЧ Ag, стабилизированные цитратом и модифицированные УТФ; (б) где 1 — ДБФ, 2 — водного раствора УТФ, 3 — водного раствора УТФ–ДБФ

Fig. 2. Raman spectra of (a) aqueous solutions where 1 — sodium citrate, 2 — Ag NPs stabilized by citrate, 3 — Ag NPs stabilized by citrate and modified with UTP; (b) 1 — DBP, 2 — aqueous solution UTP, 3 — aqueous solution UTP–DBP

При добавлении УТФ в спектре НЧ/цитрат происходит важное изменение: пик на 229 см^{-1} пропадает и появляется более интенсивный и узкий на 240 см^{-1} (спектр 3 на рис. 2а). Данный пик соответствует колебаниям связи Ag-N, которая образуется между молекулой УТФ и наночастицей [26]. Таким образом, УТФ замещает цитрат на поверхности наночастицы и становится новым стабилизатором.

Исследования пары ДБФ-УТФ показали, что в спектре раствора, содержащего ДБФ и уридин (спектр 3 на рис. 2б), наблюдаются только пики, характерные для этих веществ в отдельности (спектры 1 и 2 на рис. 2б соответственно). Из чего следует взаимная химическая инертность ДБФ и уридина.

При добавлении CuCl_2 к раствору УТФ (спектр 1 на рис. 3а) колебательная структура на спектре уридина (спектр 2 на рис. 2б) меняется, появляются новые пики 115, 226, 246, 394 см^{-1} . Происходит образование новых химических связей, будь то кислородные или азотные мостики.

При добавлении CuCl_2 к фталату структура спектра чистого ДБФ (спектр 1 на рис. 2б) усложняется, появляются новые пики 104, 173, 215 и 287 см^{-1} (спектр 2 на рис. 3а), соответствующие новым колебательным модам. Ионы меди соединяются со фталатами через кислород, следовательно, пик 287 см^{-1} в паре ДБФ- Cu^{2+} , как и пик 292 см^{-1} в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [27],

соответствует связи $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$. Сам по себе хлорид меди, растворённый в воде, диссоциирует на ионы, которые образуют сложные гидросокомплессы, имеющие слабый отклик комбинационного рассеяния.

Спектр КР композиции УТФ- Cu^{2+} -ДБФ (данные 3, рис. 3а) в значительной мере отличался от спектра пары ДБФ-УТФ (данные 3, рис. 2б). Большинство пиков, характерных для ДБФ и уридина, не наблюдалось, но были зарегистрированы 3 новых: 112, 182, 297 см^{-1} . В частности, пик около 297 см^{-1} на спектре композиции УТФ- Cu^{2+} -ДБФ по спектральному положению и форме, предположительно, имеет ту же физическую природу, что и пик 287 см^{-1} на спектре пары ДБФ- Cu^{2+} (данные 2, рис. 3а). Из сопоставления спектров 2 и 3 на рис. 3а видно, что характер химических связей в целом меняется, что указывает на соединение молекул уридина и ДБФ через ионы меди. Спектр КР композиции с НЧ Ag/УТФ- Cu^{2+} -ДБФ (не представлен) не имел значимых изменений относительно спектра УТФ- Cu^{2+} -ДБФ. Таким образом, мы можем говорить об успешной трансформации лигандной оболочки НЧ молекулами уридина, а также образовании химических связей между ними и фталатом посредством ионов меди (рис. 3б).

На рис. 4 приведены снимки исходных НЧ Ag, стабилизированных цитратом, и полученных комплексов НЧ Ag/УТФ- Cu^{2+} -ДБФ,

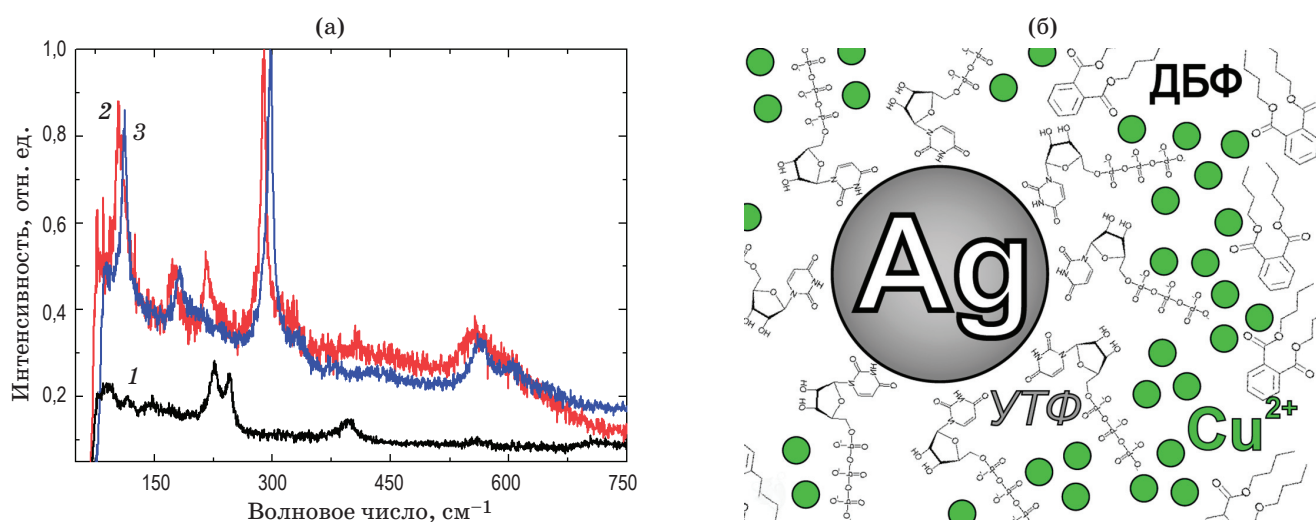


Рис. 3. Спектры КР водных растворов (а), где 1 — УТФ- CuCl_2 , 2 — ДБФ- CuCl_2 , 3 — УТФ- CuCl_2 -ДБФ; иллюстрация связывания в комплекс НЧ Ag/УТФ, ионов меди и ДБФ (б)

Fig. 3. (a) Raman spectra of aqueous solutions, where 1 — UTP- CuCl_2 , 2 — DBP- CuCl_2 , 3 — UTP- CuCl_2 -DBP; (b) illustration of the binding into the complex of Ag/UTP NPs, copper ions and DBP

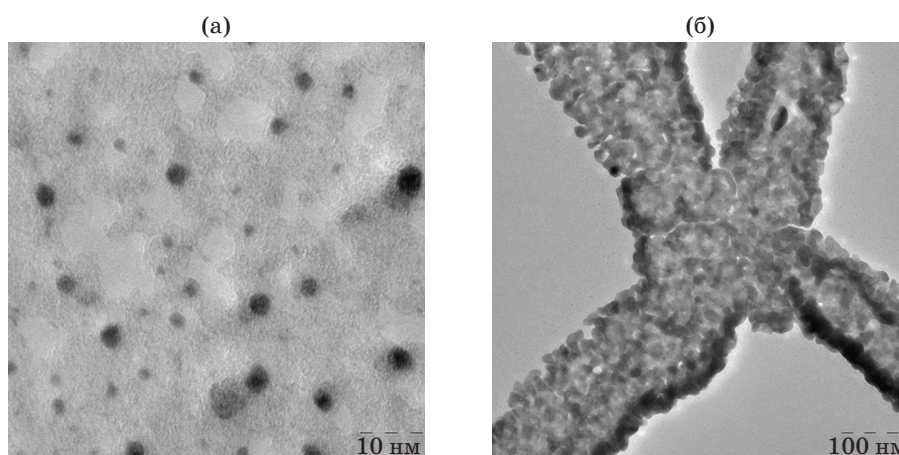


Рис. 4. ПЭМ изображения следующих образцов: НЧ Ag/цитрат (а), комплексы Ag/УТФ–Cu²⁺–ДБФ (б)
Fig. 4. TEM images of the following samples: (a) Ag/citrate NPs, (b) Ag/UTP–Cu²⁺–DBP complexes

исследованных с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Полученные снимки (рис. 4) обнаруживают существенные различия в механизмах агломерации наночастиц серебра. Исходные наночастицы серебра после осаждения из золя скапливались/агрегировали за счёт сил поверхностного натяжения и ван-дер-ваальсовых сил достаточно хаотично. Частицы же в комплексе, содержащем фталат (рис. 4б), образовывали дендрит-подобные структуры, указывающие на превалирование определённых направлений соединения НЧ серебра, вероятно, соответствующих химическим связям в гибридной системе. Таким образом, полученные результаты подтверждают факт связывания между собой НЧ Ag, модифицированных уридин-5'-трифосфатом, с ДБФ, при котором ионы Cu²⁺ выполняют роль сшивающего агента. Отметим, что выше означенное количество ДБФ не является пределом обнаружения с помощью комплексов с НЧ Ag.

Проведённые исследования представляют интерес для развития технологий сенсорного детектирования при помощи органо-неорганических соединений. По сравнению с существующими сегодня лабораторными методами детектирования фталатов использование металлических наночастиц обладает преимуществами: простотой приготовления аналитических проб, широким спектром доступного аналитического оборудования. Помимо крайне актуального сегодня эколого-биологического значения, проведённые исследова-

ния гибридных систем на основе наночастиц серебра вносят вклад в развитие методов пассивации поверхности металлических наночастиц.

ВЫВОДЫ

Методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, комбинационного рассеяния света проведены физико-химические исследования золь наночастиц серебра, синтезированных с использованием четырёх агентов, выступающих одновременно в роли восстановителя и стабилизатора. Установлено, что наиболее подходящий стабилизатор для применения НЧ в качестве сенсоров ДБФ — это цитрат натрия, который замещается на уридин-5'-трифосфат при последующей модификации поверхности наночастиц. Для успешного связывания наночастиц Ag/УТФ со фталатом ДБФ в водных растворах важным параметром является молярное соотношение НЧ Ag/УТФ и ионов меди Cu²⁺. Успешное формирование комплексов Ag/УТФ–Cu²⁺–ДБФ подтверждено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и ПЭМ. Таким образом, проведён полный цикл исследований от синтеза до установления принципиальной возможности использования металлических наночастиц серебра в качестве наносенсоров для определения дибутилфталата в водных средах без использования спирта и буферных растворов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Toxicological profile for di-n-butyl phthalate. Atlanta: Agency for toxic substances and disease registry, 2001. 225 p. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp135.pdf>, свободный. Яз. англ. (дата обращения 1.03.2023)
2. Dutta S., Haggerty D.K., Rappolee D.A., Ruden D.M. Phthalate exposure and long-term epigenomic consequences: A Review // *Front Genet.* 2020. V. 11. P. 405. <https://www.doi.org/10.3389/fgene.2020.00405>
3. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 323 с.
4. Кулагина А.С., Данилов В.В., Шилов В.В. Водорастворимые КТ InP/ZnS как маркеры дибутилфталата. Влияние спирта на растворимость фталатов // *Оптика и спектроскопия.* 2021. Т. 129. № 6. С. 792–796. <https://www.doi.org/10.21883/OS.2021.06.50995.1878-21>
5. Bošnjir J., Puntarić D., Galić A., Škes I., Dijanić T., Klarić M., Grgić M., Curković M., Šmit Z. Migration of phthalates from containers into drinks and mineral water // *Food Technol. Biotechnol.* 2007. V. 45. № 1. P. 91–95.
6. "МУК 4.1.3484-17. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение фталатов (диметилфталат, диэтилфталат, диметилтерефталат, дибутилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, диоктилфталат) в алкогольной продукции методом хромато-масс-спектрометрии. Методические указания" (утв. Роспотребнадзором 20.09.2017). 20 с.
7. Polyvinylpyrrolidone. Food safety commission of Japan: Risk assessment report — Food additives, 2013. 2 p. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.fsc.go.jp/english/evaluationreports/foodadditive/polyvinylpyrrolidone_fs630.pdf, свободный. Яз. англ. (дата обращения 1.03.2023)
8. Doty R.Ch., Tshikhudo T.R., Brust M., Fernig D.G. Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 18. P. 4630–4635. <https://www.doi.org/10.1021/cm0508017>
9. Li W., Guo Y., Zhang P. SERS-active silver nanoparticles prepared by a simple and green method // *The J. of Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 14. P. 6413–6417. <https://www.doi.org/10.1021/jp100526v>
10. Hyllested J.A., Palanco M.E., Hagen N., Mogensen K.B., Kneipp K. Green preparation and spectroscopic characterization of plasmonic silver nanoparticles using fruits as reducing agents // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 293–299. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.6.27>
11. Rodríguez-León E., Iñiguez-Palomares R., Navarro R.E., Herrera-Urbina R., Tanori J., Iñiguez-Palomares C., Maldonado A. Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (*Rumex hymenosepalus* extracts) // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 318. <https://www.doi.org/10.1186/1556-276X-8-318>
12. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings. // *Journal of photochemistry and photobiology A: Photochemistry.* 2020. V. 403. P. 112858. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112858>
13. Li H., Xia H., Wang D., Tao X. Simple synthesis of monodisperse, quasi-spherical, citrate-stabilized silver nanocrystals in water // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 16. P. 5074–5079. <https://www.doi.org/10.1021/la400214x>

REFERENCES

1. Toxicological profile for di-n-butyl phthalate. Atlanta: Agency for toxic substances and disease registry, 2001. 225 p. [Electronic resource]. Access mode: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp135.pdf>, free. English. (date of the application 1.03.2023)
2. Dutta S., Haggerty D.K., Rappolee D.A., Ruden D.M. Phthalate exposure and long-term epigenomic consequences: A Review // *Front Genet.* 2020. V. 11. P. 405. <https://www.doi.org/10.3389/fgene.2020.00405>
3. Maystrenko V.N., Klyuev N.A. Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants. M.: Binom. Knowledge Laboratory, 2012. 323 p.
4. Kulagina A.S., Danilov V.V., Shilov V.B. Water-soluble InP/ZnS QDs as dibutyl phthalate markers. The influence of alcohol on the solubility of phthalates // *Opt. Spectrosc.* 2021. V. 129. № 12. P. 1341–1345. <https://www.doi.org/10.1134/S0030400X21060072>
5. Bošnjir J., Puntarić D., Galić A., Škes I., Dijanić T., Klarić M., Grgić M., Curković M., Šmit Z. Migration of phthalates from containers into drinks and mineral water // *Food Technol. Biotechnol.* 2007. V. 45. № 1. P. 91–95.
6. "MUK 4.1.3484-17. 4.1. Control methods. Chemical factors. Determination of phthalates (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dimethyl terephthalate, dibutyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate, dioctyl phthalate) in alcoholic products by chromatomass spectrometry. Guidelines" (approved by Rospotrebnadzor on September 20, 2017). 20 p.
7. Polyvinylpyrrolidone. Food safety commission of Japan: Risk assessment report — Food additives, 2013. 2 p. [Electronic resource]. Access mode: https://www.fsc.go.jp/english/evaluationreports/foodadditive/polyvinylpyrrolidone_fs630.pdf, free. English (date of the application 1.03.2023)
8. Doty R.Ch., Tshikhudo T.R., Brust M., Fernig D.G. Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 18. P. 4630–4635. <https://www.doi.org/10.1021/cm0508017>
9. Li W., Guo Y., Zhang P. SERS-active silver nanoparticles prepared by a simple and green method // *The J. of Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 14. P. 6413–6417. <https://www.doi.org/10.1021/jp100526v>
10. Hyllested J.A., Palanco M.E., Hagen N., Mogensen K.B., Kneipp K. Green preparation and spectroscopic characterization of plasmonic silver nanoparticles using fruits as reducing agents // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 293–299. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.6.27>
11. Rodríguez-León E., Iñiguez-Palomares R., Navarro R.E., Herrera-Urbina R., Tanori J., Iñiguez-Palomares C., Maldonado A. Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (*Rumex hymenosepalus* extracts) // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 318. <https://www.doi.org/10.1186/1556-276X-8-318>
12. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings. // *Journal of photochemistry and photobiology A: Photochemistry.* 2020. V. 403. P. 112858. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112858>
13. Li H., Xia H., Wang D., Tao X. Simple synthesis of monodisperse, quasi-spherical, citrate-stabilized silver nanocrystals in water // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 16. P. 5074–5079. <https://www.doi.org/10.1021/la400214x>

14. Решение о применении санитарных мер в Евразийском экономическом союзе. Евразийское экономическое сообщество, 2010. 2348 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://fsvps.gov.ru/fsvps-docs/ru/files/v-sfere-federalnogo-gosudarstvennogo-veterinarnogo-nadzora/normativnye-dokumenty/2-reshenie-komissii-tamozhennogo-soyuza-ot-28-05-2010-299-o-primenении-sanitarnyh-mer.pdf>, свободный. Яз. рус. (дата обращения 1.03.2023).
15. Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I. Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. № 3. P. 305–310. <https://www.doi.org/10.1134/S0030400X18090229>
16. Turkevich J., Stevenson P.S., Hiller J. A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Faraday Soc.* 1951. V. 11. P. 55–75. <https://www.doi.org/10.1039/DF9511100055>
17. Krajczewski J., Joubert V., Kudelski A. Light-induced transformation of citrate-stabilized silver nanoparticles: photochemical method of increase of SERS activity of silver colloids // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2014. V. 456. P. 41–48. <https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.005>
18. Baca S.G., Filippova I.G., Gherco O.A., Gdaniec M., Simonov Yu.A., Gerbelev N.V., Franz P., Basler R., Decurtins S. Nickel(II)-, cobalt(II)-, copper(II)-, and zinc(II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties // *Inorganica Chimica Acta.* 2004. V. 357. № 12. P. 3419–3429.
19. Helmut S., Naumann C.F., Prijs B.A. Comparison on the coordination tendency towards Cu^{2+} of the base moieties in guanosine, inosine and adenosine 5'-triphosphates // *Eur. J. Biochem.* 1974. V. 46. P. 589–593. <https://www.doi.org/10.1111/j.1432-1033.1974.tb03654.x>
20. Lomozik L., Jastrzab R. Non-covalent and coordination interactions in Cu(II) systems with uridine, uridine 59-monophosphate and triamine or tetramine as biogenic amine analogues in aqueous solutions // *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2003. V. 97. P. 179–190. [https://www.doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00276-9](https://www.doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00276-9)
21. Storhoff J.J., Elghanian R., Mirkin C.A., Letsinger R.L. Sequence-dependent stability of DNA-modified gold nanoparticles // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 17. P. 6666–6670. <https://doi.org/10.1021/la0202428>
22. Satyavolu N.S.R., Loh K.Y., Tan L.H., Lu Y. Discovery of and insights into DNA “Codes” for tunable morphologies of metal nanoparticles // *Small.* 2019. V. 15. P. 1900975. <https://doi.org/10.1002/sml.201900975>
23. Zhang M., Liu Yu-Q., Ye B.-Ce. Rapid and sensitive colorimetric visualization of phthalates using UTP-modified gold nanoparticles cross-linked by copper(II) // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 11849–11851. <https://www.doi.org/10.1039/c1cc14772b>
24. García M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2011. V. 44. № 28. P. 283001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>
25. Cai Y., Piao X., Gao W., Zhang Z., Nie E., Sun Z. Large-scale and facile synthesis of silver nanoparticles via a microwave method for a conductive pen // *RSC Adv.* 2007. V. 7. P. 34041. <https://www.doi.org/10.1039/C7RA05125E>
26. Mukherjee P., Roy M., Mandal B.P., Dey G.K., Mukherjee P.K., Ghatak J., Tyagi A.K., Kale S.P. Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus *T. Asperellum* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. P. 075103–075110. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075103>
14. Decision on the application of sanitary measures in the Eurasian Economic Union. Eurasian Economic Community, 2010. 2348 p. [Electronic resource]. Access mode: <https://fsvps.gov.ru/fsvps-docs/ru/files/v-sfere-federalnogo-gosudarstvennogo-veterinarnogo-nadzora/normativnye-dokumenty/2-reshenie-komissii-tamozhennogo-soyuza-ot-28-05-2010-299-o-primenении-sanitarnyh-mer.pdf>, free. Russian (date of the application 1.03.2023).
15. Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I. Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. № 3. P. 305–310. <https://www.doi.org/10.1134/S0030400X18090229>
16. Turkevich J., Stevenson P.S., Hiller J. A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Faraday Soc.* 1951. V. 11. P. 55–75. <https://www.doi.org/10.1039/DF9511100055>
17. Krajczewski J., Joubert V., Kudelski A. Light-induced transformation of citrate-stabilized silver nanoparticles: photochemical method of increase of SERS activity of silver colloids // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2014. V. 456. P. 41–48. <https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.005>
18. Baca S.G., Filippova I.G., Gherco O.A., Gdaniec M., Simonov Yu.A., Gerbelev N.V., Franz P., Basler R., Decurtins S. Nickel(II)-, cobalt(II)-, copper(II)-, and zinc(II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties // *Inorganica Chimica Acta.* 2004. V. 357. № 12. P. 3419–3429.
19. Helmut S., Naumann C.F., Prijs B.A. Comparison on the coordination tendency towards Cu^{2+} of the base moieties in guanosine, inosine and adenosine 5'-triphosphates // *Eur. J. Biochem.* 1974. V. 46. P. 589–593. <https://www.doi.org/10.1111/j.1432-1033.1974.tb03654.x>
20. Lomozik L., Jastrzab R. Non-covalent and coordination interactions in Cu(II) systems with uridine, uridine 59-monophosphate and triamine or tetramine as biogenic amine analogues in aqueous solutions // *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2003. V. 97. P. 179–190. [https://www.doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00276-9](https://www.doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00276-9)
21. Storhoff J.J., Elghanian R., Mirkin C.A., Letsinger R.L. Sequence-dependent stability of DNA-modified gold nanoparticles // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 17. P. 6666–6670. <https://doi.org/10.1021/la0202428>
22. Satyavolu N.S.R., Loh K.Y., Tan L.H., Lu Y. Discovery of and insights into DNA “Codes” for tunable morphologies of metal nanoparticles // *Small.* 2019. V. 15. P. 1900975. <https://doi.org/10.1002/sml.201900975>
23. Zhang M., Liu Yu-Q., Ye B.-Ce. Rapid and sensitive colorimetric visualization of phthalates using UTP-modified gold nanoparticles cross-linked by copper(II) // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 11849–11851. <https://www.doi.org/10.1039/c1cc14772b>
24. García M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2011. V. 44. № 28. P. 283001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>
25. Cai Y., Piao X., Gao W., Zhang Z., Nie E., Sun Z. Large-scale and facile synthesis of silver nanoparticles via a microwave method for a conductive pen // *RSC Adv.* 2007. V. 7. P. 34041. <https://www.doi.org/10.1039/C7RA05125E>
26. Mukherjee P., Roy M., Mandal B.P., Dey G.K., Mukherjee P.K., Ghatak J., Tyagi A.K., Kale S.P. Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus *T. Asperellum* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. P. 075103–075110. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075103>

27. Tingzhu J., Zhang W., Li N., Liu X., Han L., Dai W. Surface characterization and corrosion behavior of 90/10 copper-nickel alloy in marine environment // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1869. <https://www.doi.org/10.3390/ma12111869>

АВТОРЫ

Анастасия Сергеевна Кулагина — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>, a.s.panfutova@gmail.com

Талгат Шугабаев — аспирант, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; лаборант-исследователь, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия <https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>, talgashugabaev@mail.ru

Сергей Константинович Евстропьев — доктор хим. наук, профессор, доцент Университета ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия; нач. отд. в НПО ГОИ им. С.И. Вавилова, 192171, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Алексей Кузнецов — аспирант, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0001-7143-6686>, alkuznetsov1998@gmail.com

Евгений Викторович Убыйовк — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>, ubyivovk@gmail.com

Станислав Витальевич Шмаков — старший научный сотрудник, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; младший научный сотрудник, Институт цитологии РАН, 194064, Санкт-Петербург, Россия <https://orcid.org/0000-0002-9658-5036>, stas-svs@list.ru

Тамара Нарциссовна Березовская — инженер по качеству, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0001-5299-7162>, bertana@spbau.ru

Антон Сергеевич Букатин — канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; зам. директора по научной работе, Институт аналитического приборостроения РАН, 198095, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 52363325000; <https://orcid.org/0000-0002-5459-1438>, antbuk.fiztek@gmail.com

Цырлин Георгий Эрнестович — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией, Алфёровский университет, 194021, Санкт-Петербург, Россия; ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; главный научный сотрудник, Институт аналитического приборостроения РАН, 198095, Санкт-Петербург, Россия; ведущий научный сотрудник, Университета ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>, cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Владимир Васильевич Данилов — доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор Петербургского государственного университета путей сообщения Императора Александра I, 190031, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>, vdanilov039@gmail.com

27. Tingzhu J., Zhang W., Li N., Liu X., Han L., Dai W. Surface characterization and corrosion behavior of 90/10 copper-nickel alloy in marine environment // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1869. <https://www.doi.org/10.3390/ma12111869>

AUTHORS

Anastasia S. Kulagina — PhD in Physics and Mathematics, Researcher, Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; Researcher, St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russia <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>, a.s.panfutova@gmail.com

Talgat Shugabaev — Graduate Student, Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; Research Laboratory Assistant, St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russia <https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>, talgashugabaev@mail.ru

Sergey K. Evstropiev — Full Doctor in Chemistry, Professor, Docent of ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Professor, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 190013, St. Petersburg, Russia; Dep. head at research and production enterprise SOI named after S. I. Vavilov, 192171, St. Petersburg, Russia <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Alex Kuznetsov — Graduate Student, Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0001-7143-6686>, alkuznetsov1998@gmail.com

Evgenii V. Ubyivovk — PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, St. Petersburg State University, 199034, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>, ubyivovk@gmail.com

Stanislav V. Shmakov — Senior Researcher, Alferov University, 194021, St. Petersburg, Russia; Junior Researcher in Institute of Cytology RAS, 194064, St. Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-9658-5036>, stas-svs@list.ru

Tamara N. Berezovskaya — Quality Engineer, Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0001-5299-7162>, bertana@spbau.ru

Anton S. Bukatin — PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Docent, Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; Deputy Director for Scientific Work, the Institute of Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, 198095, St. Petersburg, Russia; Scopus ID: 52363325000; <https://orcid.org/0000-0002-5459-1438>, antbuk.fiztek@gmail.com

George A. Cirlin — Full Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Head of Lab., Alferov University, 194021, Saint-Petersburg, Russia; Leading Researcher, St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russia; Chief Researcher, the Institute of Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, 198095, St. Petersburg, Russia; Leading Researcher, ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>, cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Vladimir V. Danilov — Full Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Professor of Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University, 190031, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>, vdanilov039@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14.03.2023

Одобрена после рецензирования 05.06.2023

Принята к печати 18.08.2023

The article was submitted to the editorial office 14.03.2023

Approved after review 05.06.2023

Accepted for publication 18.08.2023