

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОЛА ВБЛИЗИ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ПОМОЩЬЮ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ

Алексан Г.В. (Университет ИТМО), Палехова А.В. (Университет ИТМО),
Бондаренко А.Г. (Университет ИТМО), Заколдаев Р.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – старший научный сотрудник, доктор физико-математических наук, Вартанян Т.А. (Университет ИТМО)

Научный консультант – PhD, Дададжанов Д.Р. (Университет ИТМО)

Введение. Известно, что избыток активных форм кислорода (АФК) в организме человека приводит к окислительному стрессу, который способствует развитию воспалительных заболеваний, снижению фертильности у мужчин, раку. Основным инструментом диагностики окислительного стресса в настоящее время является хемилюминесцентный анализ [1]. Метод основан на активации люминесценции молекул хемилюминофора за счет химической реакции с АФК. Одним из наиболее распространенных хемилюминофоров, на основе которого проводится определение вида АФК и оценка концентрация, является люминол [2]. Но несмотря на широкое использование и практичность люминола, он обладает крайне слабой люминесценцией из-за низкого квантового выхода хемилюминесценции [3]. В свою очередь, для увеличения интенсивности хемилюминесценции могут быть использованы металлические плазмонные наночастицы, представленных в виде раствора коллоидных наночастиц или островковых пленок с наночастицами. В случае если плазмонный резонанс наночастиц совпадает с полосой хемилюминесценции люминола, появляется возможность усиления слабого сигнала люминола за счет помещения молекул в сильно локализованное ближнем поле вокруг наночастиц [4].

Основная часть. В качестве хемилюминесцентного агента был выбран люминол с варьируемой молярной концентрацией. В качестве молекул, генерирующих АФК, использовали 5–15% гипохлорит натрия (NaOCl) и 30% пероксид водорода (H_2O_2). Микрофлюидный чип μ -Slide VI 0.1 (ibidi GmbH) был выбран для исследования плазмонно-усиленной хемилюминесценции коллоидными наночастицами серебра. Скорость введения реагентов в каналы чипа устанавливали с помощью многоканального шприцевого насоса SPLab04 (Shenzhen). Спектры оптической плотности получали на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО) в диапазоне длин волн 200–800 нм. На спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu) были измерены спектры фото- и хемилюминесценции исследуемых растворов. Коллоидные наночастицы серебра были получены методом лазерной абляции в деионизированной воде из серебряной мишени (чистота 99,99%) и с помощью химического синтеза. Определение распределения по размерам синтезированных наночастиц серебра проводилось с помощью метода динамического рассеяния света (система Zetasizer nano ZS). Кинетические характеристики были определены с помощью счетчика фотонов H11890 Hamamatsu.

Были исследованы оптические свойства раствора люминола в средах с разными рН. Анализ спектров фотолюминесценции показал наличие коротковолнового сдвига пика люминесценции с увеличением рН. Была обнаружено резкое падение квантового выхода люминесценции при $\text{pH} < 11$, что может быть объяснено формированием изомеров люминола, имеющих меньший квантовый выход фотолюминесценции. Напротив, с увеличением рН интенсивность хемилюминесценции люминола возрастает и достигает максимального значения при $\text{pH} = 12$.

При исследовании влияния серебряных наночастиц на хемилюминесценцию люминола было выявлено увеличение интенсивности приблизительно в 3 раза при концентрации наночастиц серебра $C_{\text{AgNP}} = 10^{-6}$ М и концентрации люминола $C_{\text{люм}} = 10^{-4}$ М. При отклонении концентрации серебряных наночастиц как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения

интенсивность хемилюминесценции уменьшается. Исследованное усиление хемилюминесценции люминола может быть связано как с возрастанием скорости излучательных процессов при нахождении молекул люминола вблизи серебряных наночастиц [4], так и с каталитическим действием серебра на сам процесс хемилюминесценции [5].

Выводы. Увеличение интенсивности хемилюминесценции люминола при добавлении в раствор люминола с окислителем и серебряных наночастиц зависит от их концентрации немонотонно. Оптимальной оказалась концентрация наночастиц $C_{AgNP} = 10^{-6}$ М, при которой усиление достигает 3 раз. При меньшей концентрации наночастиц влияние наночастиц уменьшается, и при $C_{AgNP} = 10^{-8}$ М усиление не превышает 20%. Усиление хемилюминесценции уменьшается также и при концентрациях серебряных наночастиц больших оптимальной вследствие поглощения люминесценции самими наночастицами. При $C_{AgNP} = 10^{-4}$ М усиление составляет только 30%. Данное исследование позволило установить оптимальную концентрацию коллоидных серебряных наночастиц, приводящую к значительному увеличению чувствительности детектирования АФК хемилюминесцентным методом.

Список использованных источников:

1. Chen J., Qiu H., Zhao S. Fabrication of chemiluminescence resonance energy transfer platform based on nanomaterial and its application in optical sensing, biological imaging and photodynamic therapy // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2020. – V. 122. – P. 115747.
2. Владимиров Ю. А., Проскурина Е. В. Свободные радикалы и клеточная хемилюминесценция // *Успехи биологической химии*. – 2009. – Т. 49. – №. 7. – С. 341-388.
3. Radi R. et al. Peroxynitrite-induced luminol chemiluminescence // *Biochemical Journal*. – 1993. – V. 290. – №. 1. – P. 51-57.
4. Dadadzhanov D. R. et al. Self-organized plasmonic metasurfaces: The role of the Purcell effect in metal-enhanced chemiluminescence (MEC) // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2021. – V. 333. – P. 129453.
5. Chen H. et al. Chemiluminescence of luminol catalyzed by silver nanoparticles // *Journal of colloid and interface science*. – 2007. – V. 315. – №. 1. – P. 158-163.