



## ХИМИЯ

УДК 543.4

### СТРУКТУРЫ ЯДРО–ОБОЛОЧКА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КАПСУЛЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ

Н. А. Бурмистрова, О. А. Колонтаева, Т. Ю. Русанова,  
О. А. Иноземцева, Д. Е. Суетенков<sup>1</sup>, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет  
E-mail: naburmistrova@mail.ru

<sup>1</sup>Саратовский государственный медицинский университет  
E-mail: suetenkov@gmail.com

Исследована возможность включения кислотно-основных индикаторов (лакмуса, бромтимолового синего (БТС) и метилового красного (МК)) в структуры «ядро–оболочка», а также в микрокапсулы, сформированные методом полиионной сборки на основе ядер карбоната кальция и гидроксиапатита. Оценено влияние способа иммобилизации индикаторов (сорбция молекул на «ядрах», включение в полиэлектролитные (ПЭ) слои, инкапсулирование в полую ПЭ капсуле) и различных факторов на эффективность связывания. Установлено, что связывание лакмуса осуществляется всеми указанными способами, БТС – при сорбции на «ядрах» в комплексе с катионным ПЭ и при инкапсулировании в полые капсулы, МК – только в полые капсулы в кислой форме. Увеличение времени адсорбции и нанесения ПЭ слоя, а также включение индикаторов в виде комплексов с катионным ПЭ способствует связыванию индикаторов с микрочастицами, а увеличение концентрации ПЭ приводит к агрегации микрочастиц. Полученные микрокапсулы использованы для определения pH в буферных растворах, а также введены в состав зубной пасты в качестве зонда кислотности.

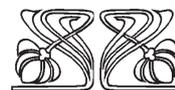
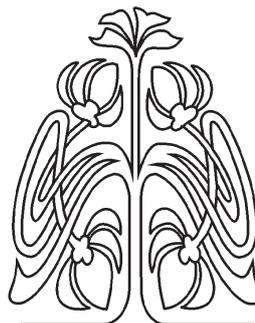
**Ключевые слова:** определение pH, кислотно-основные индикаторы, микрокапсулирование, структуры «ядро–оболочка», полиэлектролитная сборка.

#### Core–shell Structures and Polyelectrolyte Capsules with Immobilized Acid-base Indicators

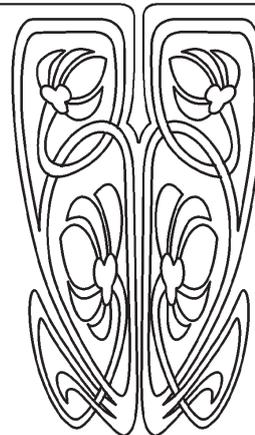
N. A. Burmistrova, O. A. Kolontaeva, T. Yu. Rusanova,  
O. A. Inozemtseva, D. E. Suetenkov, D. A. Gorin

The possibility of incorporation of acid-base indicators (litmus, bromothymol blue (BTB) and methyl red (MR)) inside «core–shell» structures as well as in microcapsules formed by polyelectrolytes self-assembly on the microparticles of calcium carbonate and hydroxyapatite was investigated. Different ways for indicators immobilization (sorption of molecules on cores, the incorporation into polyelectrolytes layers, encapsulation inside the capsule) were performed and efficiency of binding was estimated. It was found that litmus can be encapsulated by all these methods, BTB can be adsorbed on cores as complex with cationic polyelectrolyte or encapsulated in capsules. The encapsulation is the one way to form of MK-containing microparticles. The increasing of the adsorption time and time for the coating of electrostatic layer, previous binding of indicators to complex with cationic polyelectrolyte promotes binding of indicators to the microparticles, the increasing of polyelectrolyte concentration leads to microparticles aggregation. Prepared microcapsules were used to determine the pH in buffer solutions and included in toothpaste as acidity probe.

**Key words:** pH control, acid-base indicators, microencapsulation, core–shell structure, polyelectrolyte assembly.



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





Капсулирование веществ различной природы находит все более широкое применение и имеет большое технологическое значение в ряде областей науки и техники. Наибольший интерес отмечается в области капсулирования активных ингредиентов, а именно лекарств, вакцин, антител, гормонов, пестицидов [1–4]. В то же время определенный интерес представляет капсулирование в микрочастицы фотометрических и люминесцентных органических реагентов, что открывает возможность их применения в новых форматах анализа. Одной из задач в этой области является разработка простых и доступных методов для определения кислотности среды.

Определение pH является исключительно важным как в ряде технологических процессов, так и в клиническом анализе (крови, других биологических жидкостей), контроле качества продуктов питания (молока, мяса и др.), водопроводной воды, объектов окружающей среды (кислотность дождей, промышленных сливов, природных водоемов). Наиболее широко распространенный метод измерения pH с помощью стеклянного электрода, наряду с неоспоримыми достоинствами (линейность отклика в широком диапазоне pH, высокая чувствительность, измерение активности, а не концентрации), имеет ряд недостатков, препятствующих его использованию в ряде приложений. Сигнал стеклянного электрода чувствителен к электромагнитным полям, определённые сложности возникают при необходимости дистанционного контроля, миниатюризации, использования в сильноокислых и щелочных средах, кроме того, существует проблема влияния ионов металлов, белков и  $H_2S$ . Применение электродов для сканирования пространственного распределения pH (2D-измерения) сложно в исполнении и лимитировано в плане разрешения сигнала. Также следует отметить наличие риска «электрического шока» при *in vivo* измерениях. Для решения этой задачи перспективным является применение оптических сенсорных устройств, включающих фотометрические и флуоресцирующие кислотно-основные индикаторы.

В зависимости от поставленной задачи определение pH оптическими сенсорами может быть реализовано в различных форматах. Оптические волноводы позволяют локально детектировать сигнал с высоким разрешением, они востребованы при анализе объектов окружающей среды, в том числе дистанционном. Реализация в формате сенсорного микропланшета открывает возможность одновременного скрининга большого числа образцов. При необходимости детектирования

пространственного распределения pH в образце используют планарные сенсорные мембраны или прямое введение индикатора в образец с последующим детектированием сигнала с помощью сканирующей микроскопии. Формирование сенсорных слоев осуществляется путем прямого включения индикатора в матрицу или предварительным введением его в микро- или наночастицы, с последующим включением в матрицу [5–7].

Наиболее распространенными индикаторами при создании pH сенсоров являются феноловый красный, бромтимоловый синий (БТС), производные флуоресцеина, гидроксикумарины и др. [8–11].

Выбор кислотно-основных индикаторов в каждом конкретном случае определяется интервалом определяемых значений pH и осуществляется на основе значения  $pK_a$  индикатора и его оптических характеристик (коэффициентов молярного светопоглощения форм индикатора, положения длин волн максимумов поглощения и пр.). Микроокружение сенсорного слоя или микрочастиц может смещать значение  $pK_a$  индикаторов на несколько единиц и оказывать существенное влияние на свойства сенсорного устройства. Время отклика и возможность регенерации сенсора определяется скоростью диффузии и гидрофобностью матрицы.

Включение кислотно-основных индикаторов в микрокапсулы может быть также полезно для оценки микроокружения включаемых ингредиентов и его влияния на их протолитические свойства.

Таким образом, изучение условий включения кислотно-основных индикаторов в микрочастицы и изучение их свойств представляет существенный научный и практический интерес. В данной работе изучена возможность включения широко распространенных в аналитической практике лакмуса, бромтимолового синего (БТС) и метилового красного (МК) в структуру ядро–оболочка и микрокапсулы, изучено влияние различных факторов на процесс получения микроструктур.

#### Экспериментальная часть

В работе использованы индикаторы квалификации не ниже ч.д.а. Готовили насыщенный раствор лакмуса (водный), водно-спиртовые растворы бромтимолового синего (0,5–5,0 мг/мл, 20 об. %) и метилового красного (1 мг/мл, 60 об. %).

В качестве ядер для формирования структур ядро–оболочка использовали микрочастицы карбоната кальция и гидроксиапатита. Микро-



частицы синтезировали по известной методике [12–13]. Контроль размера и структуры частиц проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (MIRA II LMU Instrument) и оптического микроскопа (зондовая нанолaborатория Ntegra Spectra). Стабильность системы и способность частиц к агрегации оценивали путем измерения дзета-потенциала методом электрофоретического рассеяния света (анализатор Zetasizer Nano zs90 Malvern).

Нанесение полиэлектролитных (ПЭ) оболочек осуществляли методом полиионной сборки [14–16], путем последовательного нанесения катионных гидрохлорида полиаллиламина (ПАА, 58 кДа) или хитозана (37 кДа) и анионного полистиролсульфоната натрия (ПСС, 70 кДа). Растворы ПЭ (1 и 3 мг/мл) готовили растворением навески в водном растворе NaCl (0,5M).

*Формирование полиэлектролитных слоев на поверхности «ядер».* К навеске микрочастиц (0,03 г) карбоната кальция или гидроксиапатита добавляли раствор катионного ПЭ (1 мл). Суспензию перемешивали в течение 15 мин с помощью минишейкера при температуре 28°C, центрифугировали (2000 об/мин, 30 с) и отбирали супернатант. Полученные частицы трехкратно промывали водой и центрифугировали при 2000 об/мин. Затем при тех же условиях наносили раствор анионного ПЭ. Нанесение противоположно заряженных макромолекул на коллоидные частицы проводили 10 раз, получая оболочку из 5 бислоев (верхний слой ПСС). Для предотвращения агрегации частиц, которая наблюдается во времени, при повышении концентрации ПЭ и температуры, суспензию помещали в ультразвуковую ванну (35 кГц, 3 мин).

*Получение полых полиэлектролитных капсул.* Ядра, покрытые ПЭ оболочкой, погружали в раствор динатриевой соли ЭДТА (0,2 M, pH = 6,5) на 15 мин в минишейкере, что приводило к растворению «ядра» за счёт образования устойчивого комплекса с ионами кальция. Процедуру повторяли три раза, полученные капсулы трижды промывали водой, осаждение проводили центрифугированием со скоростью 2000 об/мин 30 с.

Для включения индикаторов в полые полиэлектролитные капсулы их выдерживали в растворе красителя (1 ч) и затем промывали водой. На примере БТС также изучена возможность предварительной замены воды на этиловый спирт. С этой целью полые капсулы поочередно помещали в спирт и раствор БТС (5мг/мл, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 50 об. %), осаждение микрочастиц проводили центрифугированием (3000 об/мин, 30 с).

*Обработка изображений.* При изучении возможности использования микрочастиц для измерения pH небольшие порции микрочастиц помещали в лунки микропланшета и добавляли 50 мкл фосфатных буферных растворов в диапазоне pH 4,0–8. Фотографические снимки обрабатывали в программе «Adobe Photoshop CS3» (версия 10). Усредненный цветовой параметр пятен R (меню «Фильтр» → «Размытие» → «Среднее») получали с помощью панели «Color Picker».

### Результаты и их обсуждение

Выбор исследуемых кислотно-основных индикаторов обусловлен отсутствием токсичного действия на живые организмы и значениями pK<sub>a</sub> в области физиологических значений pH (интервалы перехода для лакмуса 4,5–8,3 (красный – синий), БТС 6,0–7,6 (желтый – синий), МК 4,2–6,2 (красный – желтый)), что позволяет использовать их при анализе объектов биологической природы. Кроме того, для них характерны контрастные переходы окраски и высокие значения молярных коэффициентов светопоглощения.

Выбор микрочастиц карбоната кальция и гидроксиапатита в качестве носителей при формировании структур «ядро-оболочка» обусловлен доступностью и простотой их получения, возможностью формирования ПЭ оболочки и необходимым в ряде случаев растворением «ядер» в мягких условиях. Установлено, что полученные по стандартной методике [12–13] микрочастицы карбоната кальция имеют сферическую форму и размер 3–6 мкм (рис. 1, а). Пористая структура частиц обусловлена специфическим процессом их роста. Сферические микрочастицы гидроксиапатита (рис. 1, б) имеют игольчатую структуру и размер 3,5 мкм. Следует отметить агрегацию микрочастиц гидроксиапатита в водном растворе, которая, однако, не сопровождается процессом перекристаллизации, характерного для «ядер» карбоната кальция. Переход в водных растворах карбоната кальция из формы ватерита в термодинамически более устойчивый кальцит препятствует использованию его в аналитических целях [17].

Нами изучена возможность включения исследуемых кислотно-основных индикаторов в структуры «ядро-оболочка» несколькими способами: 1) адсорбция молекул красителя на «ядрах»; 2) включение молекул красителя в состав ПЭ оболочки; 3) включение красителя в полую ПЭ капсулу (в т.ч. путем замены растворителя). Также апробирован метод включения индикаторов на стадии формирования «ядер»

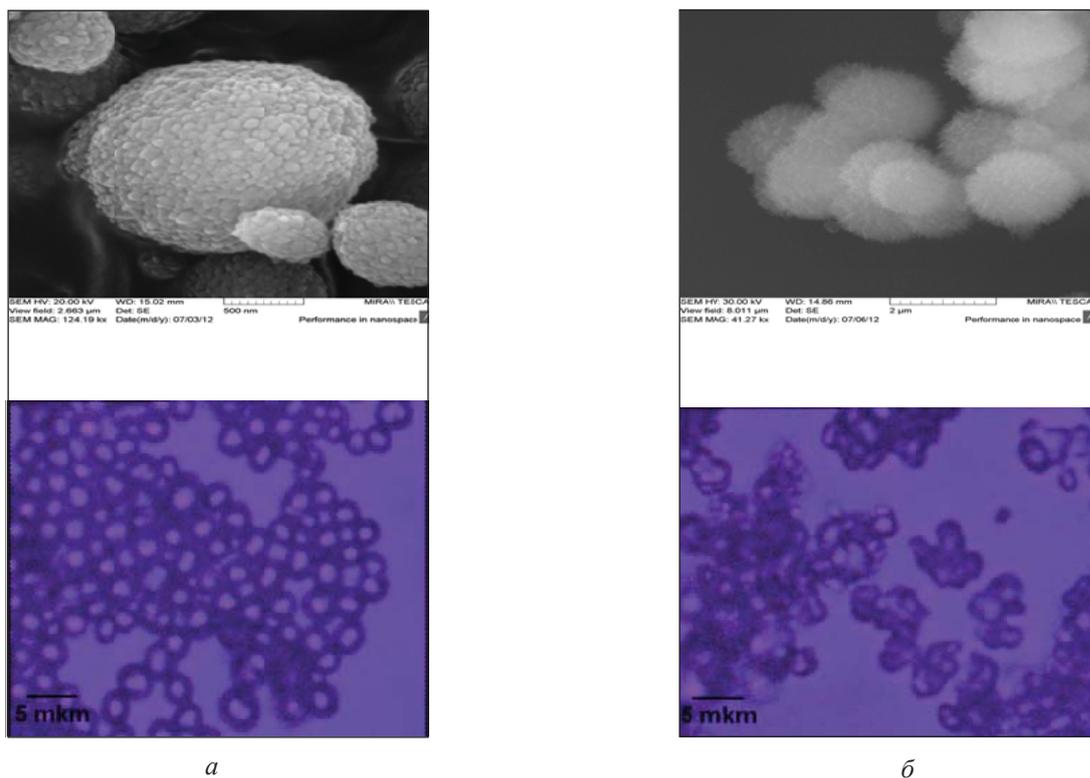


Рис. 1. Фотографии: *а* – микрочастиц карбоната; *б* – гидроксиапатита кальция

карбоната кальция, который не дал положительных результатов, так как наблюдалось сильное вымывание всех исследуемых индикаторов.

Прочность связывания индикаторов с микрочастицами контролировали визуально по интенсивности их окраски, сохранению ее после промывки и степени окрашивания раствора. Количественную оценку эффективности адсорбции рассчитывали на основе спектров поглощения растворов индикатора до и после помещения микрочастиц в них.

*Адсорбция индикаторов на ядрах.* «Ядра» карбоната кальция и гидроксиапатита имеют пористую структуру, и краситель может проникать в поры и адсорбироваться на их стенках. Нами изучено влияние природы индикатора, его концентрации, времени адсорбции, а также предварительного включения индикатора в состав комплекса с катионным ПЭ на эффективность адсорбции индикатора на «ядрах».

Установлено, что адсорбция МК на «ядрах» не наблюдается, БТС легко вымывается с поверхности частиц, адсорбция лакмуса приводит к образованию слабо окрашенных частиц. Процесс адсорбции индикаторов протекает в большей степени на «ядрах» карбоната кальция.

Причиной отсутствия или низкой адсорбции индикаторов на «ядрах» может являться электро-

статическое отталкивание, обусловленное слабощелочной реакцией среды в микроокружении частиц. Это связано с гидролизом карбоната кальция и в меньшей степени гидроксиапатита, который приводит к смещению кислотно-основного равновесия красителей в область основных форм. Об этом свидетельствует изменение окраски индикаторов на соответствующую основную форму. В случае гидроксиапатита негативным фактором, препятствующим адсорбции индикаторов, может быть агрегация микрочастиц.

Увеличение времени нанесения индикатора (до 24 ч) способствует большей эффективности адсорбции, однако приводит к нежелательной перекристаллизации ядер. Предотвратить перекристаллизацию частиц удастся при нанесении индикаторов (лакмуса и БТС) в виде комплекса с катионным полиэлектролитом. Адсорбция комплекса БТС с ПАА позволяет получить слабо окрашенные частицы (0,18 мг БТС/1 г микрочастиц карбоната кальция), устойчивые при дальнейшем нанесении ПЭ слоев. В случае лакмуса добавление в раствор ПАА существенно не увеличивает адсорбцию индикатора на ядрах. Важным фактором при использовании аналитических систем для исследования биологических объектов является их биосовместимость. В



связи с этим в качестве катионного ПЭ также апробировали биосовместимый хитозан. На примере лакмуса установлено, что добавление в раствор хитозана также способствует адсорбции индикатора на ядрах и предотвращает процесс перекристаллизации ядер.

Для дальнейшего использования микро-частиц с адсорбированными индикаторами целесообразно нанесение на них ПЭ оболочки,

что позволяет предотвратить нежелательное вымывание индикатора с поверхности «ядер». Показано (рис. 2), что нанесение ПАА в комплексе с индикаторами (БТС и лакмус) приводит к снижению  $\zeta$ -потенциала первого слоя (по сравнению с нанесением ПАА без индикатора), однако полной компенсации заряда не наблюдается, что позволяет наносить последующие слои ПЭ оболочки.

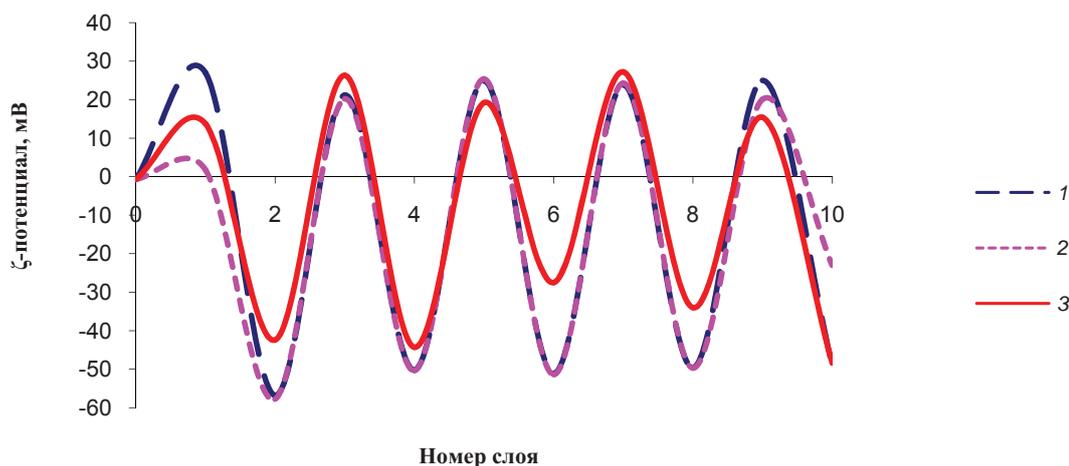


Рис. 2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала микрочастиц карбоната кальция от числа слоев ПЭ (ПАА/ПСС)<sub>5</sub> (1) и после предварительной адсорбции на ядрах комплекса лакмуса (2) и БТС (3) с ПАА (ПАА-индикатор/ПСС/(ПАА/ПСС)<sub>4</sub>)

*Включение индикаторов в состав полиэлектролитной оболочки.* Одним из подходов модификации ПЭ оболочки является включение в качестве одного из слоев различных веществ, в том числе и низкомолекулярных. Существование индикаторов в ионизированной форме позволяет использовать этот подход. Нами изучено влияние различных факторов (природы, формы и концентрации индикатора, концентрации ПЭ и природы катионного ПЭ, а также возможность включения индикаторов в несколько слоев) на эффективность связывания индикаторов с ПЭ оболочкой. Установлено, что варьирование условий не позволяет осуществить включение МК в микрочастицы. Включение БТС в состав ПЭ оболочки возможно в виде его комплекса с ПАА, однако окрашивание раствора свидетельствует о частичном вымывании индикатора.

Показано, что включение лакмуса вместо слоя анионного ПЭ независимо от положения приводит к более прочному связыванию по сравнению с включением вместо катионного полиэлектролита. К существенному увеличению интенсивности окраски микрочастиц приводит нанесение лакмуса несколькими отрицательно заряженными слоями. Включение лакмуса в

ПЭ слой оболочки практически не влияет на значение  $\zeta$ -потенциала и, следовательно, не препятствует нанесению последующих ПЭ слоев (рис. 3).

Исследование влияния природы катионного ПЭ показало (рис. 4), что при замене ПАА на хитозан наблюдается незначительное снижение  $\zeta$ -потенциала и также обеспечивается возможность включения индикатора.

*Включение индикаторов в полые полиэлектролитные капсулы.* Получение полых полиэлектролитных капсул проводили путём растворения «ядер» посредством комплексообразования ионов кальция с ЭДТА.

Установлено, что включение индикаторов в полые микрокапсулы является наиболее эффективным методом. При этом капсулирование БТС и лакмуса возможно как в кислотных, так и основных формах. Так, масса инкапсулированного БТС в кислой и основной формах составила соответственно 28,0 и 24,3 мг/1 г микрочастиц карбоната кальция. Инкапсулирование МК возможно только в кислой форме. Таким образом, приведенные факты свидетельствуют о большей эффективности капсулирования индикаторов в кислой форме.

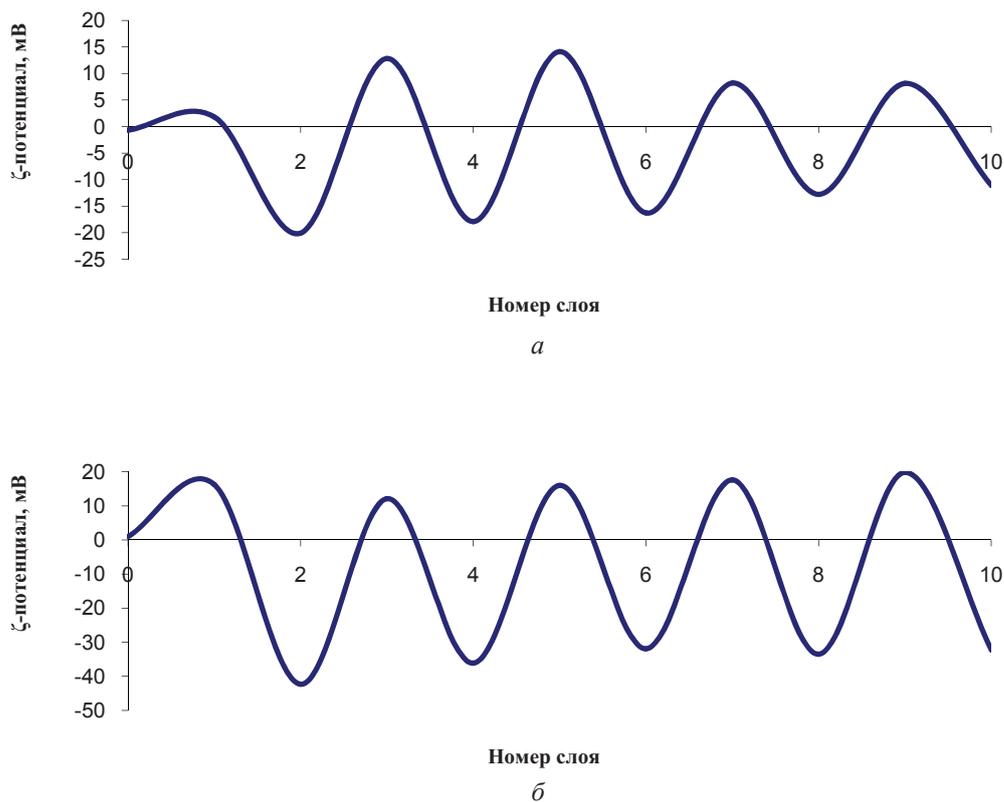


Рис. 3. Зависимость  $\zeta$ -потенциала микрочастиц от числа слоев при включении лакмуса в полиэлектролитные слои ((ПАА/лакмус)<sub>4</sub>/ПАА/ПСС) на «ядрах» карбоната кальция (а) и гидроксиапатита (б)

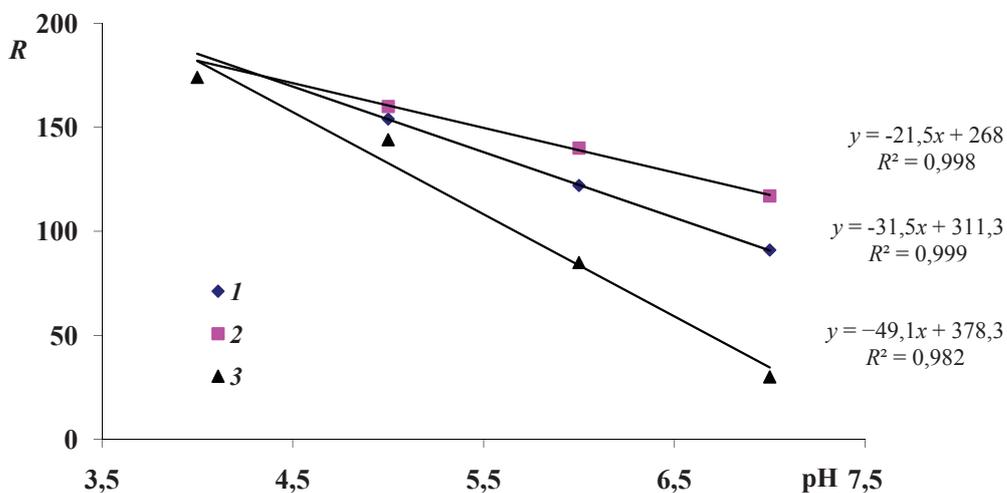


Рис. 4. Зависимости параметра цветности  $R$  от кислотности среды при включении лакмуса в ПЭ слои ((ПАА/лакмус)<sub>4</sub>/ПАА/ПСС) на «ядрах» карбоната кальция (1) и в полые микрокапсулы ((ПАА/лакмус)<sub>3</sub>) (2) и при добавлении микрочастиц ((ПАА/лакмус)<sub>4</sub>/ПАА/ПСС) в состав зубной пасты (3)

Влияние концентрации ПЭ на прочность связывания индикатора с ПЭ оболочкой изучено на примере лакмуса. Показано, что повышение концентрации ПЭ способствует лучшему связыванию красителя, однако приводит к агрегации

микрокапсул, что можно предотвратить путем применения ультразвука.

*Аналитическое применение микрочастиц с иммобилизованными индикаторами.* С целью изучения возможности использования получен-



ных микрочастиц для измерения рН нами исследовано их поведение в фосфатных буферных растворах. Предварительные исследования показали, что наиболее устойчивыми к вымыванию и чувствительными к изменению рН являются микрокапсулы, содержащие лакмус.

Микрокапсулы БТС в основной форме и МК в кислой форме не устойчивы к вымыванию и не могут быть использованы в аналитических целях. Изменение окраски микрочастиц с БТС, включенным в кислой форме, наблюдается при значениях рН 4–9,5, т.е. в более щелочной среде по сравнению с водным раствором (рН 6–7,6).

Микрочастицы с иммобилизованным лакмусом изменяют окраску от розовой до темно-синей в диапазоне рН 4–7. При рН < 4 происходит частичное растворение микрокапсул. На рис. 4 представлена зависимость параметра цветности G от кислотности среды для лакмуса, включенного как в ПЭ слои структуры «ядро-оболочка», так и в полые микрокапсулы. Цветовой параметр G выбран в качестве оптимального аналитического сигнала, как показавший наибольшие чувствительность к изменению среды и коэффициент корреляции.

Одной из возможных областей применения микрокапсул, содержащих кислотно-основные индикаторы, является их включение в состав зубных паст. Наряду с выполнением чистящих и лечебных задач, зубные пасты могут способствовать выявлению проблемных зон на поверхности зубов. Снижение рН ниже 6,2 приводит к очаговой деминерализации эмали зубов с появлением эрозий твердых тканей и образованием в них полостей — кариеса [18]. Возможность использования изученных в работе кислотно-основных индикаторов для этих целей основана на отсутствии токсичных свойств по отношению к живым организмам и изменении окраски микрочастиц в области физиологических значений рН.

Устойчивые к вымыванию и интенсивно окрашенные микрочастицы, полученные включением лакмуса в несколько слоев полиэлектролитной оболочки, вносили в основу зубной пасты различного состава. В состав образца 1 входит карбонат кальция, вторая основа (образец 2) содержит SiO<sub>2</sub>, образец 3 не содержит абразива. Концентрация индикатора в основах паст с учетом рассчитанной загрузки микрочастиц составляла ~ 1,5 мг лакмуса/1 г пасты. Установлено, что синяя окраска образца 1 не изменяется при варьировании рН буферных растворов. Это свидетельствует о существовании индикатора в образце 1 в основной форме, причиной чего является гидролиз абразивных частиц карбоната

кальция. Окраска образцов 2 и 3 зависит от рН буферного раствора и изменяется как красная-розовая-фиолетовая-синяя при рН 4–5–6–7 соответственно (см. рис. 4).

Таким образом, изучена возможность включения кислотно-основных индикаторов различными методами в структуру «ядро-оболочка». Эффективными методами являются включение молекул красителя в состав оболочки полиэлектролитной капсулы и в полую полиэлектролитную капсулу. Наилучшему связыванию индикаторов с поверхностью микрочастиц способствует их включение в кислой форме. Показана возможность использования полученных микрочастиц с иммобилизованным лакмусом для определения кислотности среды, в том числе в условиях включения в зубную пасту.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-92699-ИНД\_а).*

#### Список литературы

1. Gao C. Y., Donath E., Möhwald H., Shen J. C. Spontaneous deposition of water-soluble substances into microcapsules : phenomenon, mechanism and application // *Angew Chem. Intern. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 3789–3793.
2. Gao C. Y., Liu X. Y., Shen J. C., Möhwald H. Spontaneous deposition of horseradish peroxidase into polyelectrolyte multilayer capsules to improve its activity and stability // *Chem. Commun.* 2002. Vol. 17. P. 1928–1929.
3. Liu X. Y., Gao C. Y., Shen J. C., Möhwald H. Multilayer microcapsules as anti-cancer drug delivery vehicle deposition, sustained release, and in vitro bioactivity // *Macromol. Bios.* 2005. Vol. 5. P. 1209–1219.
4. Mao Z. W., Ma L., Gao C. Y., Shen J. C. Preformed microcapsules for loading and sustained release of ciprofloxacin hydrochloride // *J. Control. Release.* 2005. Vol. 104. P. 193–202.
5. Hanson K. M., Behne M. J., Barry N. P. Two-photon fluorescence lifetime imaging of the skin stratum corneum pH gradient // *Biophys. J.* 2002. Vol. 83, № 3. P. 1682–1690.
6. Arain S., John G. T., Krause C., Gerlach J., Wolfbeis O. S., Klimant I. Characterization of microtiterplates with integrated optical sensors for oxygen and pH, and their applications to enzyme activity screening, respirometry, and toxicological assays // *Sensors and actuators b-chemical.* 2006. Vol. 113, № 2. P. 639–648.
7. Arain S., Ley B. H., Benz K. Online Monitoring of Oxygen and pH during Cell Cultivation in Multiwell Plates // *Tissue engineering. Part A.* 2009. Vol. 15, № 3. P. 728–729.
8. Lobnik A., Majcen N., Niederreiter K., Uray G. Optical pH sensor based on the absorption of antenna generated europium luminescence by bromothymolblue in a sol-gel membrane // *Sensors and actuators b-chemical.* 2001. Vol. 74, № 1–3. P. 200–206.



9. Liu Z. H., Liu J. F., Chen T. L. Phenol red immobilized PVA membrane for an optical pH sensor with two determination ranges and long-term stability // *Sensors and actuators b-chemical*. 2005. Vol. 107, № 1. P. 311–316.
10. Weidgans B. M., Krause C., Klimant I., Wolfbeis O. S. Fluorescent pH sensors with negligible sensitivity to ionic strength // *Analyst*. 2004. Vol. 129, № 7. P. 645–650.
11. Vasylevska A. S., Karasyov A. A., Borisov S. M., Krause C. Novel coumarin-based fluorescent pH indicators, probes and membranes covering a broad pH range // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2007. Vol. 387, № 6. P. 2131–2141.
12. Volodkin D. V., Petrov A. I., Prevot M., Sukhorukov G. B. Matrix polyelectrolyte microcapsules : New system for macromolecule encapsulation // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 3398–3406.
13. Ma M.Y., Zhu Y. J., Li L., Cao S. W. Nanostructured porous hollow ellipsoidal capsules of hydroxyapatite and calcium silicate: preparation and application in drug delivery // *J. Mater. Chem*. 2008. Vol.18. P. 2722–2727.
14. Ukhorukov G. B., Donath E., Lichtenfeld H., Knippel E., Knippel M., Budde A., Mohwald H. Layer-by-Layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles // *Colloid. Surf. Physicochem. Ang. Aspects*. 1998. Vol. 137, № 1–3. P. 253–266.
15. Donath E., Sukhorukov G. B., Mohwald H. Submicrometric and micrometric polyelectrolyte capsules // *Nachrichten Aus Chemie Technik Und Laboratorium*. 1999. Vol. 47, № 4. P. 400–405.
16. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V. I., Mohwald H. Stepwise polyelectrolyte assembly on particles surface: a novel approach to colloid design // *Polym. Adv. Technol*. 1998. Vol. 9, № 10–11. P. 759–767.
17. Johnston J. The several forms of calcium carbonate // *Amer. J. Science*. 1916. Vol. 4, № 41. P. 473–512.
18. Новикова В. П., Шабалов А. М. Состояние полости рта у пациентов с гастроэзофагеальной рефлюксной болезнью // *Гастроэнтерология Санкт-Петербурга*. 2009. № 1. С. 25–28.

УДК 543.424.2

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Т. Ю. Русанова, А. В. Маркин, Н. С. Юрова,  
Н. П. Бесараб, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет  
E-mail: tatyanyars@yandex.ru

Получены и исследованы новые золь-гель (З-Г) материалы на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), содержащие наночастицы серебра. З-Г синтез проводили одновременно с восстановлением ионов серебра (I) с целью стабилизации образующихся наночастиц металла силикатной «сеткой» геля. Изучено влияние концентрации катионов серебра, а также природы и концентрации восстановителя на свойства образующихся материалов. З-Г процесс изучали методами динамического рассеяния света и вискозиметрии. Полученные материалы исследовали методами конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также спектроскопии диффузного отражения света. Показано, что при адсорбции на З-Г материалах модельного соединения – родамина 6Ж (Р6Ж) – происходит усиление КР-сигнала в  $10^4$  раз. На примере Р6Ж и пирена оценена возможность применения полученных композитов для одновременного сорбционного концентрирования анализируемых веществ из растворов и их определения непосредственно в твердой фазе методом гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР).  
**Ключевые слова:** золь-гель технология, наночастицы серебра, спектроскопия комбинационного рассеяния.



### Sol-gel Materials with Silver Nanoparticles for Simultaneous Concentration and Detection of Substances by SERS

T. Yu. Rusanova, A. V. Markin, N. S. Yurova,  
N. P. Besarab, D. A. Gorin

The research describes new sol-gel (S-G) materials containing silver nanoparticles and also their application as sorbents for extraction and platforms for surface-enhanced Raman scattering (SERS). The sol-gel synthesis using tetraethoxysilane as a precursor was performed simultaneously with reduction of silver ions (I), the formation and stabilization of the metal nanoparticles directly to the S-G bulk. The article studies influence of such factors as the nature and concentration of the reducing agent, the concentration of silver ions on the characteristics and parameters of the produced material (gelling time, diffuse reflectance spectra, gain of Raman signal). The process of S-G synthesis was studied by means of dynamic light scattering and viscosimetry. The obtained materials were examined by confocal Raman spectroscopy and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The model compound