

УДК 543.544.5:546.57:547.56:504.064.4
DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.6.1/30>

Скиба М.І.

Український державний університет науки та технологій

Воробйова В.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Скиба Ю.М.

Український державний університет науки та технологій

МОДИФІКУВАННЯ ЦИСТЕАМІНОМ НАНОДИСПЕРСІЙ ЗОЛОТА І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ЕКСПРЕС ВИЯВЛЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ: СЛІДОВОЇ КІЛЬКОСТІ 2,4,6-ТРИНІТРОТОЛУОЛУ (ТРОТИЛ) У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Наразі розробка методів, підходів та матеріалів чутливого та вибіркового виявлення нітроароматичних вибухових речовин є актуальним для вирішення окремих питань у сфері забезпечення здоров'я людини, збереження сталого розвитку навколишнього середовища, громадської безпеки та військових питань. Здійснено застосування попередньо плазмохімічно синтезованих стабільних цитратом натрію та карбоксиметилцеллюлозою дисперсій нанозолота та представлено данні методики їх модифікування β -цистеаміном. Досліджено спектральні характеристики поглинання в УФ-видимому діапазоні наночастинок золота, данні дзета потенціалу та розподілення за розчином (методом динамічного світлорозіювання) отриманих після модифікації наночастинок, що дозволило прогнозувати повне/часткове заміщення карбоксильних груп стабілізаторів на тіолову ($-SH$) групу. У статті здійснено дослідження щодо ефективності визначення тринітротолуолу (ТНТ) у водному розчині із використанням модифікованих β -цистеаміном наночастинок золота. Одержані в результаті модифікації нанодисперсії демонструють високу вибірковість до тротилу завдяки формуванню класичного комплексу Мейзенгеймера, який утворюється в результаті переносу заряду від електронодонорної аміногрупи ($-NH_2$) β -цистеаміну до електронodefіцитної нітрогрупи в структурі тротилу. За досліджуваних модельних умов поглинання УФ-видимого випромінювання при $\lambda=650$ нм показало лінійну залежність від концентрацій ТНТ в діапазоні 0,02-0,12 мкг/мл ($R^2 = 0,89$). Встановлено основні валідаційні характеристики кількісного визначення ТНТ із використання розробленого нанозонда: межа виявлення ($LOD=0,0085-0,00855$ мкг/л); ($LOQ= 0,0257-0,0268$ мкг/л). Використовувався аналітичний калькулятор GREEnness, комплексний підхід до оцінки цього методу, який використовує 12 принципів зеленої аналітичної хімії, перетворених в єдину шкалу від 0 до 1. Потенційне використання методів у лабораторіях контролю якості, цінних для фармацевтичного сектору.

Ключові слова: дисперсії наночастинок, золото, модифікування, сенсор, нанозонд, колориметрія, агрегація, полютант, моніторинг, водне середовище.

Постановка проблеми. 2,4,6-Тринітротолуол (ТНТ) нітроароматична сполука, який широко використовується в військовій, авіаційній та цивільній промисловості [1-2]. Розчинність тротилу у воді сильно залежить від рН і температури навколишнього середовища, і в різних джерелах згадується діапазон 100-200 мг/л [1-2]. Відтак,

оскільки ТНТ помірно розчинний у воді, то здатен мігрувати через поверхневий шар ґрунту, що призводить до забруднення підземних вод та ґрунтів через свою біологічну токсичність та стійкість [3, 4]. Посилаючись на звіт, опублікований Агентством з охорони навколишнього середовища США (EPA), тротил класифікується як забруд-

нююча речовина в концентраціях вище 2 мкг/л (8,8 нМ) [5].

Наразі відомо значну кількість методів для виявлення ТНТ різної кількості і у різних середовищах, які здебільшого ґрунтуються на використанні рідинної хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією, газової хроматографії з мас-спектрометрією, високоефективної рідинної хроматографії [1-5] та електрохімічних методів [1-5]. Однак інструментальні методи аналізу потребують громіздкого та складного обладнання, кваліфікованих техніків і тривалих процедур попередньої обробки зразків, що робить їх непридатними для економічно ефективного та експрес-виявлення ТНТ на місці.

У зв'язку з цим, продовжується розробка нових методів, які б відповідали вимогам простоти, швидкості, високої чутливості, селективності для виявлення слідової кількості ТНТ у водних середовищах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наукові дослідження як закордонних [1-5, 6-11], так і вітчизняних фахівців щодо розробки методів та матеріалів для оперативного виявлення/визначення ТНТ показують, що особливу перспективу мають скринінгові системи з різним складом, у яких використовуються наноматеріали (наночастинки та матеріали з їх складом – гідрогелі, папір, плівки тощо) та окремо наночастинки (моно-та бікомпозити), модифіковані різними функціональними сполуками для селективного виявлення ТНТ [9, 11].

Глобальний ринок наносенсорів за маркетинговими дослідженнями [12] оцінюється в 0,85 мільярда доларів США у 2024 році та, за прогнозами, зросте з 0,92 мільярда доларів США у 2025 році до 2,04 мільярда доларів США до 2034 року, демонструючи сукупний річний темп зростання (CAGR) на рівні 9,2% протягом прогнозованого періоду (2025-2034).

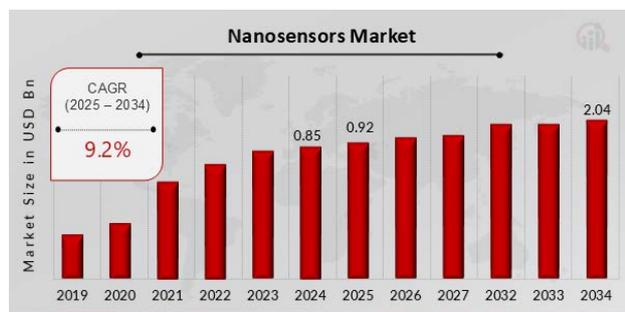


Рис. 1. Сучасний стан ринку та прогноз ринку наносенсорів [12]

Механізм дії наносенсорів, як правило, базується на взаємодії груп-функціоналізаторів цих матеріалів з сполукою-аналітом ТНТ, що забезпечує можливість його ефективного виявлення за допомогою різних аналітичних методів. Як свідчать наукові джерела, однією з груп таких сполук є аміни [1, 6, 7], як амініотіол, він демонструє низку унікальних властивостей, що роблять його придатним для застосування в електрохімічних та колориметричних сенсорах [13]. Повідомляється [10] про економічно ефективний паперовий електрохімічний сенсор для виявлення тротилу з використанням наночастинок ядро-оболонка $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, модифікованих цистеаміном. Автори роботи [6] використовуючи датчик Au НЧ з цистеїном для виявлення ТНТ в діапазоні концентрацій $4 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-10}$ М ТНТ, яка логарифмічно корелювала з концентрацією аналіту. Колориметричний механізм таких сенсорів виявлення зазвичай базується на зміні кольору, що виникає через агрегацію наночастинок або сильне плазмонне посилення, яке з'являється в результаті електростатичної взаємодії між сенсором і аналізованою речовиною [11-14, 15, 16]. Також наразі відомо [1-5, 11, 13], що колориметрична активність таких сенсорів безпосередньо залежить від параметрів наноструктур (таких як розмір, форма, стабільність дисперсності тощо) і стабілізаторів-функціоналізаторів, які використовуються в процесі [8-10]. Тому саме підбір складу функціоналізатора та дослідження його ефективності, поряд із визначенням впливу параметрів функціоналізатора (концентрації, об'єму тощо) та наночастинок (розміру, дисперсності та первинного стабілізатора тощо), є одними з ключових факторів при розробці сенсорних систем, зокрема колориметричного детектування.

Постановка завдання. Метою роботи було здійснити функціоналізацію плазмохімічно синтезованих наночастинок золота з різними типами стабілізаторів (цитрат натрію та кармбоксиметилцелюлоза), шляхом модифікування цистеаміном (2-аміноетантіол) та визначення їх сенсорної активності для колориметричного виявлення нітроароматичних сполук (на прикладі ТНТ) у водному середовищі (модельних водних розчинах).

Виклад основного матеріалу.

Методика експериментальних досліджень

Одержання стабілізованих колоїдних розчинів наночастинок золота НЧ здійснювали шляхом обробки суміші попередньо одержаних водних розчинів прекурсорів $[\text{Au}^{3+}]$ (0,1-3,0 ммоль/л) із солі тетрахлороаурату водню HAuCl_4 та реагенту-стабілізатору [СТАБ] = цитрат натрію, КМЦ при

мольному співвідношенні $[Me]:[СТАБ] = 1$ розрядом плазми, що формується в реакторі [16]. Параметри формування плазмового розряду: сила струму $I = 120$ мА і $P = 0,8$ МПа. Концентрація Au^{3+} . Загальний об'єм розчину $V = 40$ мл.

Наночастинки золота (НЧ), функціоналізовані β -цистеаміном, були отримані шляхом додавання 20 мкл β -цистеаміну (1,5 мМ) до 2 мл колоїдного розчину наночастинок $C_{Au}/C_{цист}$: 2/1. Реакційну суміш витримували при кімнатній температурі протягом 12 годин з метою забезпечення ефективної адсорбції функціональних груп β -цистеаміну на поверхню наночастинок золота. Надлишок не зв'язаного β -цистеаміну було вилучено шляхом центрифугування при 8000 об/хв протягом 10 хвилин. Після відділення супернатанту, отриманий осад повторно диспергували у дистильованій воді для подальшого використання в експериментальних дослідженнях. Поглинання одержаних дисперсій реєстрували за допомогою спектрофотометра UV-Vis UV-5800PC з використанням кварцових кювет.

Дослідження колориметричної активності одержаних нанодисперсій здійснювали відповідно до наступної методики [12]. Спочатку робочий розчин 2,4,6-тринітролуол (тротил) (20 мМ) готували з 1:1 ацетон-вода. Стандартні водні розчини ТНТ (досліджуваної концентрації) були отримані шляхом серійного розведення робочого розчину ТНТ. Потім 1,0 мл ($V=1$ мл) стандартних водних розчинів ТНТ з різними концентраціями ТНТ в діапазоні 0-25 мкг/мл (0,022-0,11 мМ) були внесені до зразка сенсора ($V=0,3$ мл), який інкубували (витримували) протягом 15 хвилин при кімнатній температурі за присутності буферного розчину $Na_2CO_3-NaHCO_3$ ($pH = 11,0, 0,2$ М). Через 15 хвилин реакції зміни поглинання зразків (A від. од.) визначали при $\lambda=520-650$ нм. Схематичне зображення методики одержання модифікованих наночастинок та їх застосування як сенсорів наведено на рис. 2.

Для визначення діапазону лінійності використовували УФ-спектрофотометричну методику аналізу (графік, побудований в координатах: A , (оптична густина розчину) – C , мкмоль/л (концентрація розчину ТНТ). Для здійснення кількісної оцінки було визначено скореговане значення поглинання (A'), за рівнянням рівняння (1):

$$A' = (A_{650}/A_{520})_z - (A_{650}/A_{520})_k \quad (1)$$

При наведеному вище методі розрахунку значення абсорбції зразок не залежав від кількості наночастинок, а калібрувальне рівняння було

отримано з корегованим значенням поглинання ($A'_{650/520}$). Значення межі виявлення (LOD) та кількісного визначення (LOQ) розраховували на основі параметрів градуовальної прямої (S_a – стандартне відхилення вільного члена та b – тангенса нахилу).

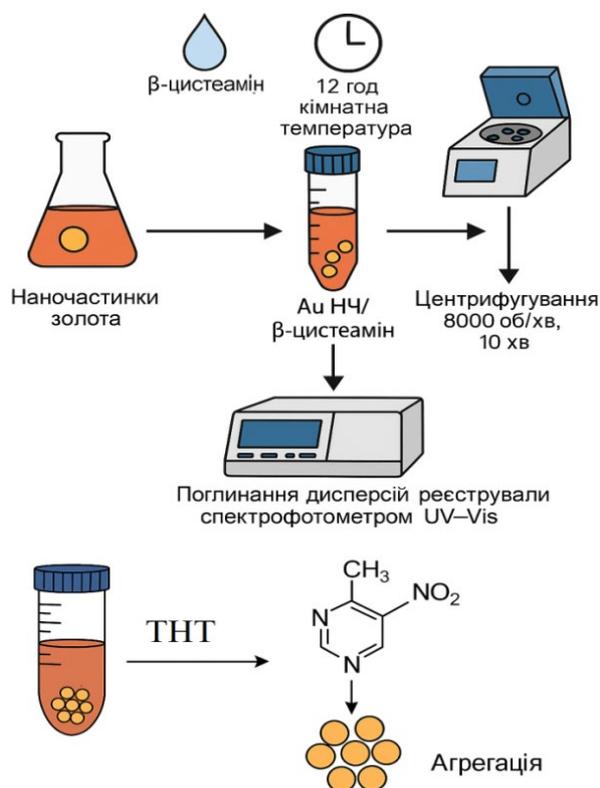


Рис. 2. Схема модифікування наночастинок та виявлення ТНТ

Для аналізу маркеру екологічності розробленого сенсора було використано AGREEprep. AGREEprep – це нова аналітична метрика екологічності, опублікована Wojnowski et al. у 2022 році та зосереджується на підготовці зразків для аналізу. Оцінку за допомогою AGREEprep легко виконати як для введення значень, так і для виведення даних. Безкоштовну версію програмного забезпечення можна отримати за адресою <https://mostwiedzy.pl/AGREE>. У цій аналітичній метриці екологічності кожен із 10 критеріїв має вагу, яка вносить свій внесок у загальну оцінку. Дослідники можуть вносити зміни до ваги для кожного критерію, якщо вони належним чином обґрунтовують ці зміни. Результатом оцінювання є барвіста круга піктограма з цифрою в центрі. Загальний бал, який також коливається від 0 до 1, де 1 означає ідеальний бал, обчислюється шляхом зважування значень кожного критерію. Якщо

кумулятивний результат перевищує 0,5, це вважається зеленим методом аналізу [17].

Отримані експериментальні результати. В попередніх роботах авторів [17, 19] представлено комплекс даних, щодо ефективності плазмохімічного синтезу наночастинок золота, стабілізованих цитратом натрію та карбоксиметилцелюлозою з контрольованими фізико-хімічними параметрами розміром, дисперсністю, стабільністю: $d_{\text{ср}} = 30\text{-}50$ нм в широкому діапазоні вихідних концентрацій Au^{3+} (0,03-2,5 ммоль/л), $\zeta = -41\text{-}48,5$ мВ (рис. 3 а, б). З метою функціоналізації плазмохімічно одержаних дисперсій та формування їх колориметричної активності до селективного виявлення нітроароматичної сполуки (ТНТ) було здійснено модифікування їх поверхні β -цистеаміном відповідно до методики [12]. Відтак, модифікування наночастинок золота цистеаміном у присутності стабілізаторів цитрату натрію/КМЦ, здійснюється шляхом, частково витіснення/доповнення стабілізуючого шару цитрату цистеаміном (2-аміноетантіол), який, як відомо [1, 6, 7-10],

міцно зв'язується із золотом через свою тіолову ($-\text{SH}$) групу, тоді як група $-\text{NH}_2$ залишається «відкритою» для подальшої кон'югації з аналітом. Ступінь заміщення, за оцінками різних джерел [1-6, 10], залежить від тривалості модифікування ($\tau = 12\text{-}24$ год.). З попередніх досліджень [16, 18] відомо, що поверхневий заряд наночастинок золота, стабілізованих цитратом та КМЦ (цитрат/КМС- AuНЧ), характеризується значним негативним значенням ($-41,3\text{-}48,5$ мВ (табл. 1), що обумовлено наявністю карбоксильних груп ($-\text{COO}^-$) на поверхні AuНЧ . Визначення значення дзета потенціалу після модифікації цистеаміном свідчить про зсув дзета-потенціалу у напрямку до нейтральних або позитивних значень, що пов'язано з присутністю протонованих аміногруп ($-\text{NH}_3^+$). Отримані значення дзета-потенціалу на рівні ($-27,9$ мВ для КМЦ та до $25,8$ мВ для цитрату натрію) свідчить про заміну первинних лігандів на цистеамінові або можливе співіснування обох типів лігандів на поверхні наночастинок (табл. 1, рис. 3).

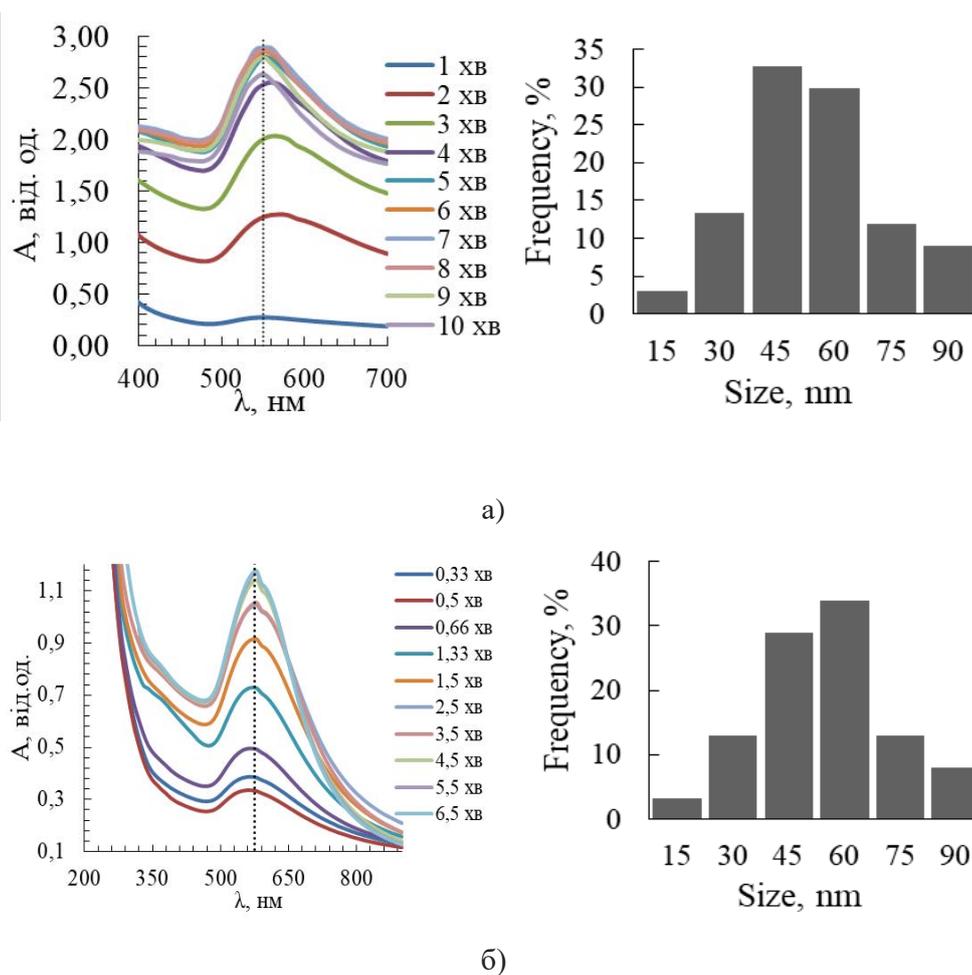


Рис. 3. Спектри плазмохімічно синтезованих НЧ золота, стабілізованих цитратом (а) та КМЦ (б)

Характеристика плазмохімічно синтезованих та модифікованих наночастинок золота

| Зразок | До модифікування | | Після модифікування | |
|---------------------|------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | ζ-потенціал, мВ | d _{сеп} , нм | ζ-потенціал, мВ | d _{сеп} , нм |
| Au-цитрат/Цистеамін | -48,5 | 45±5,0 | 25,8 | 48,3 |
| Au-КМЦ/Цистеамін | -40,5 | 50±3,8 | -27,5 | 53,5 |

Було проведено дослідження щодо додавання до попередньо синтезованих цитрат або КМЦ-стабілізованих НЧ лише β-цистеаміну або ТНТ і було встановлено, що це не призводить до агрегації Au НЧ. Спектри характеризуються піком ППР при λ=550 нм, що відповідає НЧ з середнім розміром λ=40-50 нм. В обох випадках не спостерігається суттєвих змін характеру спектру і колір розчину залишався фіолетовим, що свідчить про те, що ТНТ, ймовірно, не спричиняє агрегацію цитрат/КМЦ-стабілізованих Au НЧ, а додавання цистеаміна фактично призводить до утворення цистеамін-стабілізованих Au НЧ через формування ковалентного зв'язку Au-S. В результаті додавання аналіту ТНТ до цистеамін-модифікованих Au НЧ, колір отриманої суспензії змінюється на синій, з характерним формуванням піку на спектральній кривій у довгохвильовій області (λ=620-650 нм), що вказує на агрегацію Au НЧ. Додатковим підтвердженням формування агрегатів НЧ є данні розподілення наночастинок методом динамічного світлорозсіювання (рис. 4).

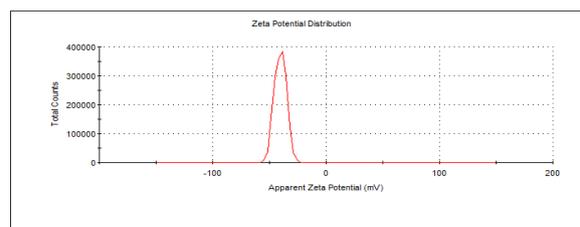
Здійснено дослідження сенсорної (колориметричної) активності одержаних модифікованих дисперсій наночастинок золота, стабілізованих цитратом натрію/КМЦ при колориметричному виявленні ТНТ в водних розчинах (рис. 5). Для моніторингу змін поверхневого плазмонного резонансу було визначено поглинання при довжині хвилі λ=650 нм. Під час збільшення поглинання при λ=650 нм спостерігалось зменшення поглинання початкового піку поверхневого плазмонного резонансу при λ=525 нм.

Встановлено основні валідаційні характеристики кількісного визначення ТНТ із використання розробленого нанозонда: межа виявлення (LOD=0,0085-0,00855 мг/л); (LOQ=0,0257-0,0268 мг/л).

В табл. 2 наведені основні валідаційні характеристики кількісного визначення ТНТ: інтервал лінійності градуовального графіку у діапазоні концентрацій; коефіцієнти регресії рівняння градуовального графіку, які розраховані методом найменших квадратів, межа виявлення аналіту, межа кількісного визначення.

| Zeta Potential (mV): | Mean (mV) | Area (%) | St Dev (mV) |
|----------------------------|---------------|----------|-------------|
| -40.5 | Peak 1: -40.5 | 100.0 | 5.23 |
| Zeta Deviation (mV): 5.23 | Peak 2: 0.00 | 0.0 | 0.00 |
| Conductivity (mS/cm): 4.42 | Peak 3: 0.00 | 0.0 | 0.00 |

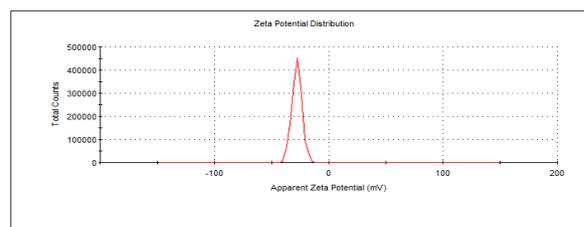
Result quality : Good



a)

| Zeta Potential (mV): | Mean (mV) | Area (%) | St Dev (mV) |
|----------------------------|---------------|----------|-------------|
| -27.9 | Peak 1: -27.9 | 100.0 | 4.44 |
| Zeta Deviation (mV): 4.44 | Peak 2: 0.00 | 0.0 | 0.00 |
| Conductivity (mS/cm): 2.61 | Peak 3: 0.00 | 0.0 | 0.00 |

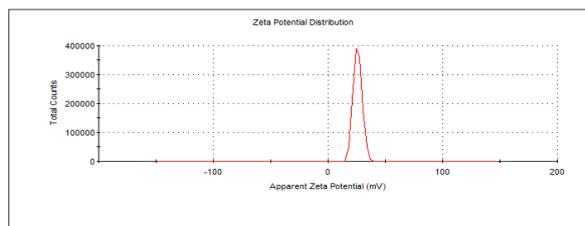
Result quality : Good



б)

| Zeta Potential (mV): | Mean (mV) | Area (%) | St Dev (mV) |
|----------------------------|--------------|----------|-------------|
| 25.8 | Peak 1: 25.8 | 100.0 | 3.84 |
| Zeta Deviation (mV): 3.84 | Peak 2: 0.00 | 0.0 | 0.00 |
| Conductivity (mS/cm): 2.04 | Peak 3: 0.00 | 0.0 | 0.00 |

Result quality : Good



в)

Рис. 4. Дзета потенціал немодифікованих (а) та функціоналізованих цистеаміном (2-аміноетантіол) (б – Au-цитрат/Цистеамін, в – Au-КМЦ/Цистеамін) плазмохімічно одержаних наночастинок золота

Завдяки впровадженню ідей сталого розвитку, ефективності та безпеки в процеси, одночасно задовольняючи аналітичні та фінансові вимоги, Зелена аналітична хімія (ЗАХ) повністю змінила методологію підготовки зразків. Зелена

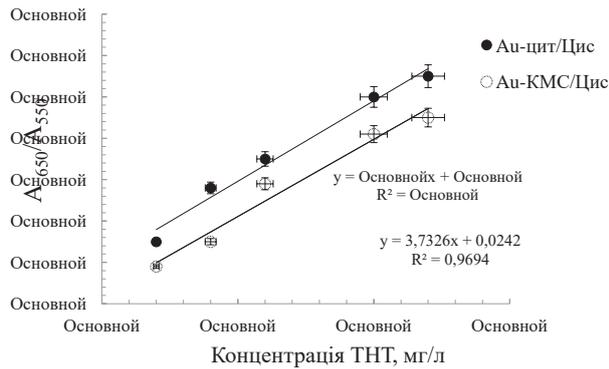
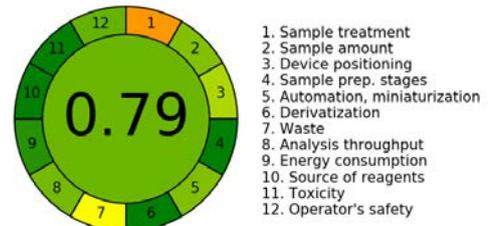


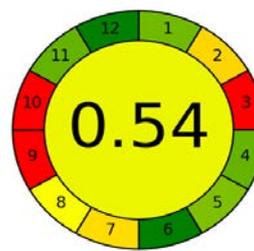
Рис. 5. Колориметричне визначення ТНТ із використанням наносенсора – модифікованих наночастинок золота: графік залежності A_{650}/A_{550} від концентрацій ТНТ

аналітична хімія прагне створити аналітичні процедури, безпечніші як для навколишнього середовища, так і для здоров'я людини. Вона наголошує на зменшенні використання та токсичності реагентів, мінімізації утворення відходів та зниженні споживання енергії. Ключові фактори також включають спрощення процедурних кроків, сприяння мініатюризації та розвиток автоматизації. Для оцінки впливу аналітичного методу на навколишнє середовище необхідні спеціальні інструменти. У нашому випадку ми використали калькулятор аналітичної GREEnness, який є комплексним, гнучким та зручним інструментом. Цей підхід оцінює різні аспекти екологічності на основі 12 принципів зеленої аналітичної хімії. Кожному критерію присвоюється бал за єдиною шкалою від 0 до 1, а кінцевий бал розраховується шляхом зважування цих критеріїв відповідно до їхньої значущості. Результат представлений у вигляді піктограми, що відображає як загальний бал, так і ефективність методу за кожним окремим критерієм. Піктограма оцінки зеленості колориметричного методу для модифікованих Au НЧ представлена на рис. 5.

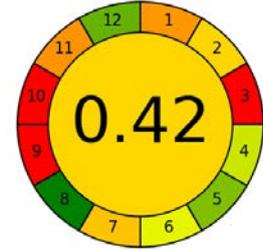
Цей метод є екологічно чистим, оскільки передбачає мінімальне використання хімікатів та неінвазивний відбір проб. Крім того, він не



а)



б)



в)

Рис. 6. Піктограма оцінки екологічності колориметричного методу виявлення ТНТ при використанні модифікованих Au НЧ (а), рідинною хроматографією-мас-спектрометрією (б), газовою хроматографією-мас-спектрометрією (в)

вимагає складного, енергоємного обладнання, що знижує вуглецевий слід. Процес колориметричного детектування забезпечує візуальне зчитування, що зменшує потребу в додаткових приладах та зменшує утворення відходів. Оцінка становить 0,79. На піктограмі AGREE оцінки, що відповідають принципам GAC 1, 8 та 11, є досить низькими, тоді як ефективність для принципів 2, 4, 6 та 9 є відмінною. Можна зробити висновок, що метод є «зеленим». Також можна сказати, що РХ-МС – це більш ресурсоємний метод, що вимагає розчинників, реагентів та високоякісного обладнання. Він є високочутливим та точним, але високе енергоспоживання обладнання та хімічні відходи від розчинників та підготовки зразків знижують його екологічність. ГХ-МС, як і РХ-МС, є високоточним методом, але також пов'язаний зі значними екологічними проблемами через вико-

Таблиця 2

Колориметрична активність функціоналізованих наночастинок золота

| Зразок НЧ золота | Аналіт | Лінійний діапазон, мкг/мл | Значення межі виявлення LOD, мг/л | Межа кількісного визначення LOQ, мг/л | Коефіцієнти варіації, у відсотках (N = 3). |
|---------------------|--------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|
| Au-Цитрат/Цистеамін | ТНТ | 0,02-0,12 | 0,0085 | 0,0257 | 1,1 |
| Au-КМЦ/Цистеамін | | | 0,0088 | 0,0268 | 1,2 |

ристання легких розчинників, енергоспоживання та вимогу до тривалої обробки зразків.

Висновки. Здійснено синтез наночастинок золота із використанням над рідинного плазмового розряду при різних концентраціях $[\text{Au}^{3+}]$ та тривалості обробки анодним плазмовим розрядом. Одержані наночастинок характеризуються смугою поверхневого плазмонного поглинання в межах $\lambda=530\text{--}600$ нм, що характерно наночастинок з середнім розміром в діапазоні $30\text{--}75\pm 5,5$ нм. Результати досліджень свідчать, що розмір наночастинок золота можна регулювати, змінюючи початкову концентрацію $[\text{Au}^{3+}]$ солі перкурсорів від 0,3 до 2,5 ммоль/л та тривалість синтезу. Встановлено, що при досліджених концентраціях Au^{3+} обробка плазмовим розрядом протягом

3-10 хвилин призводить до утворення стабільних наночастинок золота різного розміру та переважно сферичної форми із значенням дзета-потенціалу до $\sim -48,5\div-40,5$ мВ. Досліджено сенсорні (колориметричні) властивості отриманих наночастинок золота для колориметричного визначення 2,4,6-тринітротолуолу у водних розчинах. За досліджуваних модельних умов поглинання УФ-видимого випромінювання при $\lambda=650$ нм показало лінійну залежність від концентрацій ТНТ в діапазоні 0,02-0,12 мкг/мл ($R^2 = 0,89$). Встановлено основні валідаційні характеристики кількісного визначення ТНТ із використання розробленого нанозонда: межа виявлення ($\text{LOD}=0,0085\text{--}0,00855$ мг/л); ($\text{LOQ}=0,0257\text{--}0,0268$ мг/л).

Список літератури:

1. Şen F. B., Bener M., Aşçı Y. S., Lalikoglu M., Apak R. Selective determination of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) with cysteamine in deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 367. Art. 120556. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120556>
2. Zhang X., Luo Y., Xia L., Song Y., Li W., Kong L., Liu Y., Shen C., Huang C., Chu Y. A study on the determination of the metabolites of 2,4,6-trinitrotoluene using a dual-drift tube ion mobility spectrometer. *Talanta*. 2025. Vol. 281. Art. 126857. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126857>
3. Jiang Y., Zhao H., Zhu N., Lin Y., Yu P., Mao L. A simple assay for direct colorimetric visualization of trinitrotoluene at picomolar levels using gold nanoparticles. *Angewandte Chemie*. 2008. Vol. 120, no. 45. P. 8729–8732. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200804066>
4. Erçağ E., Üzer A., Apak R. Selective spectrophotometric determination of TNT using a dicyclohexylamine-based colorimetric sensor. *Talanta*. 2009. Vol. 78 (3). P. 772–780. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.042>
5. Zhao Y., Pan M., Liu F., Liu Y., Dong P., Feng J., Shi T., Liu X. Highly selective and sensitive detection of trinitrotoluene by framework-enhanced fluorescence of gold nanoclusters. *Anal. Chim. Acta*. 2020. Vol. 1106. P. 133–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.055>
6. Devi S., Singh B., Paul A. K., Tyagi S. Highly sensitive and selective detection of trinitrotoluene using cysteine-capped gold nanoparticles. *Anal.* 2016. Vol. 8 (22). P. 4501–4507. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6AY00349C>
7. Ditta S.A., Yaqub A., Tanvir F. et al. Gold nanoparticles capped with L-glycine, L-cystine, and L-tyrosine: toxicity profiling and antioxidant potential. *J Mater Sci*. 2023. Vol. 58. P. 2814–2837. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08209-9>
8. Aamir M., Irum S., Siddiq A., Batoool H. M., Ahmed N., Awais M. H., Ali S. A novel method development and validation for determination of 2,4,6-Trinitrotoluene and its metabolites on LC-MS/MS. *Anal. Biochem*. 2022. Vol. 638, AD 114496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2021.114496>
9. Milligan K., Shand N. C., Graham, D., Faulds K. Detection of multiple nitroaromatic explosives via formation of a Janowsky complex and SERS. *Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 92(4). P. 3253-3261. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05062>
10. Adegoke O., Nic Daeid N. Colorimetric optical nanosensors for trace explosive detection using metal nanoparticles: advances, pitfalls, and future perspectives. *Emerging Topics in Life Sciences*. 2021. Vol. 5(3). P. 367–379. DOI: <https://doi.org/10.1042/ETLS20200281>
11. Soltani-Shahrivar M., Afkhami A., Madrakian T. Design and optimization of a cost-effective paper-based voltammetric sensor for the determination of trinitrotoluene (TNT) utilizing cysteamine-linked $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ nanocomposite. *Talanta*. 2024. Vol. 274. AD 126041 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126041>
12. Dhapte Aarti. Nanosensors Market Research Report Information, By Type (Chemical and Bacterial, Optical, Synthetic, Electrochemical, Mechanical), By Application (Robotics, Healthcare, Food & Beverage, Automotive, Petroleum), By Technology (Wind Turbines, Fuel Cells, Micro Turbines) – Forecast till 2034 // *Aarti Dhapte. – Market Research Future* URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/nanosensors-market-1117> (дата звернення 10.07.2025).

13. Peveler W.J., Jaber S.B., Parkin I.P. Nanoparticles in explosives detection – the state-of-the-art and future directions. *Forensic Sci Med Pathol*. 2017. Vol. 13. P. 490–494. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12024-017-9903-4>.
14. Chohra M., Yaddaden C., Berouaken M. et al. Electrochemical Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene on L-Cysteine-Modified Porous Silicon Electrode in Dimethyl Sulfoxide Solution. *Silicon*. 2024. Vol. 16. P. 3111–3120. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02885-1>.
15. Serafinelli C, Fantoni A, Alegria ECBA, Vieira M. Plasmonic Metal Nanoparticles Hybridized with 2D Nanomaterials for SERS Detection: A Review. *Biosensors*. 2022. Vol. 12 (4). P. 225. DOI: <https://doi.org/10.3390/bios12040225>.
16. Barkheh H., Zeinoddini M., Ranjbar B., Xodadadi N. A novel strategy for trinitrotoluene detection using functionalized gold nanoparticles. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76(4). P. 459–465. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1061934821040031>.
17. Skiba M., Zaporozhets J., Vorobyova V. Gold nanoparticles with natural polymer synthesized by plasma–liquid interactions: Size-control, characterization and colorimetric detection of melamine based on the size effect of gold nanoparticles. *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2024. Vol. 37. AD 101113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101113>.
18. Wojnowski, W., Tobiszewski, M., Pena-Pereira, F., Psillakis, E.. AGREEprep – Analytical greenness metric for sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2022. Vol. 157. AD 116553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116553>.

Skyba M.I., Vorobiova V.I., Skyba Yu.M. MODIFICATION OF GOLD NANODISPERSIONS WITH CYSTEAMINE AND STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF APPLICATION FOR THE RAPID DETECTION OF POLLUTANTS: TRACE AMOUNTS OF 2,4,6-TRINITROTOLUENE (TNT) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Currently, the development of methods, approaches and materials for sensitive and selective detection of nitroaromatic explosives is relevant for solving certain issues in the field of ensuring human health, preserving sustainable environmental development, public safety and military issues. The application of previously plasma-chemically synthesized dispersions of nanogold stabilized by sodium citrate and carboxymethylcellulose was carried out and the methods of their modification with β -cysteamine were presented. The spectral characteristics of absorption in the UV-visible range of gold nanoparticles, the zeta potential data and the distribution in solution (by the dynamic light scattering method) obtained after the modification of nanoparticles were studied, which allowed predicting the complete/partial mixing of the carboxyl groups of stabilizers with the thiol ($-SH$) group. The article studies the efficiency of determining trinitrotoluene (TNT) in aqueous solution using β -cysteamine-modified gold nanoparticles. The nanodispersions obtained as a result of the modification demonstrate high selectivity for TNT due to the formation of a classical Meisenheimer complex, which is formed as a result of charge transfer from the electron-donating amino group ($-NH_2$) of β -cysteamine to the electron-deficient nitro group in the TNT structure. Under the studied model conditions, the absorption of UV-visible radiation at $\lambda=650$ nm showed a linear dependence on TNT concentrations in the range of 0.02-0.12 $\mu\text{g/ml}$ ($R_2 = 0.89$). The main validation characteristics of the quantitative determination of TNT using the developed nanoprobe were established: detection limit ($LOD=0.0085-0.00855$ mg/l); ($LOQ= 0.0257-0.0268$ mg/l). The analytical calculator GREENness was used, a comprehensive approach to the evaluation of this method, which uses 12 principles of green analytical chemistry, converted into a single scale from 0 to 1. Potential use of the methods in quality control laboratories, valuable for the pharmaceutical sector.

Key words: nanoparticle dispersions, gold, modification, sensor, nanoprobe, colorimetry, aggregation, pollutant, monitoring, aquatic environment.

Дата надходження статті: 10.07.2025

Дата прийняття статті: 26.11.2025

Опубліковано: 30.12.2025