

УДК 544.77:544.174.5

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, В. А. ЖУРАВКОВ¹⁾, Н. П. ОСИПОВИЧ¹⁾, Г. В. ШИШКО¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Изучена возможность получения гидрозолей золота в водной среде из тетрахлораурата водорода при использовании в качестве восстанавливающего и стабилизирующего реагента $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Установлено, что в зависимости от величины pH реакционной среды могут быть получены как наноразмерные осадки (~60 нм), так и гидрозолы золота, состоящие из сферических, однородных по размерам (12–15 нм) наночастиц. Стабильные золи золота формируются при $\text{pH} \geq 10,5$, а скорость процесса золеобразования зависит от температуры и концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и растет с их увеличением. Электрохимическое исследование процессов восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ показало, что возможность формирования гидрозолей золота в щелочной среде обусловлена кинетической заторможенностью процесса восстановления образующихся при этом гидроксокомплексов золота.

Ключевые слова: наночастицы золота; гидрозолы золота; восстановление тетрахлораурата водорода; $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

SYNTHESIS OF GOLD HYDROSOLS IN THE PRESENCE OF Na_2EDTA

G. P. SHEVCHENKO^a, V. A. ZHURAVKOV^a, N. P. OSIPOVICH^a, G. V. SHISHKO^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. A. Zhuravkov (zhuravkov@gmail.com)

The possibility of Na_2EDTA applying as a reducing and stabilizing reagent in aqueous medium to obtain gold hydrosols from hydrogen tetrachloroaurate was studied. It was found that, depending on the pH of the reaction medium, both nanosized precipitates (~60 nm) and gold hydrosols, consisting of spherical nanoparticles of uniform size (12–15 nm), can be obtained. Stable gold sols are formed at $\text{pH} \geq 10.5$. Sol formation process rate depends on the temperature and concentration of Na_2EDTA and increases with their increase. An electrochemical study of processes of HAuCl_4 reduction and Na_2EDTA oxidation showed that the possibility of gold hydrosols formation in an alkaline medium is due to the kinetic inhibition of the reduction process of gold hydroxo complexes formed during this process.

Key words: gold nanoparticles; gold hydrosols; reduction of hydrogen tetrachloroaurate; Na_2EDTA .

Образец цитирования:

Шевченко ГП, Журавков ВА, Осипович НП, Шишко ГВ. Синтез гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019;1:86–94.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-86-94>

For citation:

Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Osipovich NP, Shishko GV. Synthesis of gold hydrosols in the presence of Na_2EDTA . Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2019;1:86–94. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-86-94>

Авторы:

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Виктор Анатольевич Журавков – научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Николай Павлович Осипович – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории свободнорадикальных процессов.
Галина Викентьевна Шишко – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Gvidona P. Shevchenko, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of nanochemistry.
gvidonashevchenko@gmail.com
Victor A. Zhuravkov, researcher at the laboratory of nanochemistry.
zhuravkov@gmail.com
Nikolaj P. Osipovich, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.
osipovichnp@gmail.com
Galina V. Shishko, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
galashishko@gmail.com

Введение

В последние годы наночастицы золота широко используются как эффективные оптические преобразователи биоспецифических взаимодействий. В частности, резонансные оптические свойства нанометровых металлических частиц успешно применяются для разработки биочипов и биосенсоров. Подобные устройства представляют большой интерес для биологии (определение нуклеиновых кислот, белков и метаболитов), медицины (скрининг лекарственных веществ, выявление антител и антигенов, диагностика инфекций) и химии (мониторинг объектов окружающей среды, количественный анализ растворов и дисперсных систем).

Золотые наночастицы с плазмонным резонансом (ПР) находят разнообразные применения благодаря возможности настройки полосы спектра и амплитуды ПР за счет изменения размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения [1–3]. Хотя изменения ПР, индуцированные адсорбцией биомолекул, обычно достаточно малы, они с успехом используются для детектирования биоспецифического связывания макромолекул в клинической экспресс-диагностике. Наночастицы золота также широко используются для детектирования КР-сигнала (комбинационное рассеяние) единичных молекул, адсорбированных на их поверхности [4; 5], причем интенсивность сигнала в значительной степени зависит от способа их получения.

Необходимость повышения эффективности активных плазмонных материалов в указанных применениях требует совершенствования методик их приготовления, в частности направленных на снижение негативного влияния полимерных стабилизирующих оболочек в процессе синтеза наночастиц. Представляют интерес работы по синтезу наночастиц золота без использования традиционных восстановителей и полимерных стабилизаторов, когда восстанавливающий реагент выступает также в роли стабилизатора формируемых наночастиц золота. В этом качестве могут служить некоторые органические реагенты, например акриламид [6], или вторичные амины (дибутиламин, диоктиламин и др.) [7]. В этой связи представляет интерес формирование наночастиц золота в присутствии натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) [8–12]. Однако во всех известных работах обсуждается получение наночастиц золота в твердой фазе (в виде осадка [12] или диспергированных в полимерных матрицах [9]). В литературе конкретные данные, касающиеся препаративных особенностей синтеза гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, практически отсутствуют.

Ранее авторами данной статьи подробно изучен процесс формирования наночастиц серебра в растворе $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, установлен механизм реакции и особенности их морфологии в зависимости от условий синтеза [13]. Показано, что образование наночастиц серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ происходит только в щелочной среде ($\text{pH } 9,5\text{--}12,0$) при нагревании и соотношении $\text{Ag}^+/\text{L} \geq 1$ через образование AgOH и его последующее термическое разложение и не связано с восстановительной активностью $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Получаемые серебряные комплексы с $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ служат поставщиком ионов Ag^+ в раствор, а $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ играет роль стабилизатора наночастиц. При этом было установлено значительное влияние условий синтеза золей серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на их оптические спектры, в частности показано, что по эффективности усиления спектров КР такие золи могут различаться на порядок в зависимости от условий синтеза и длины волны возбуждающего лазера [13]. В развитие этих работ в данной статье представлены результаты систематического исследования особенностей формирования гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Материалы и методы

Для получения золей золота использовали растворы 0,023 моль/л $\text{H[AuCl}_4\text{]}$, 0,075 моль/л NaOH , 0,008 моль/л $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Синтез золей осуществляли по следующей методике. При перемешивании к раствору комплексона добавляли раствор NaOH до нужного значения pH , нагревали ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до определенной температуры, добавляли раствор соли золота и выдерживали необходимое при этой температуре время (20–60 мин). Концентрация золота во всех золях составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное соотношение AuCl_4^-/L в основной серии опытов равнялось 1,0. В эксперименте значения pH варьировали от 2,9 (без добавления NaOH) до 12,0.

Образцы золей золота исследовали методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для регистрации спектров поглощения использовали двухлучевой спектрофотометр Cary 500 в диапазоне длин волн 250–1200 нм, измерения проводили в 1-сантиметровой кварцевой кювете разбавлением золей в четыре раза. Морфологию и гранулометрический состав полученных золей определяли методом ПЭМ на приборе ЭМ-125К (Россия).

Электрохимические исследования выполняли в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50. Использовали Au -проволоку в качестве рабочего электрода, вспомогательный Pt -электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Растворы термостатировали при 25 и 60°C и деаэрировали продуванием азота.

Результаты и их обсуждение

В кислой среде (pH 2,9–5,0) при 25 °С смесь растворов $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и комплексона при соотношении $(\text{AuCl}_4)^-/\text{Na}_2\text{ЭДТА} = 1$ хранится без видимых изменений несколько часов, и примерно через сутки выпадают осадки коричневатого-желтого цвета, при температуре 50 °С и выше осадки образуются в течение нескольких минут, формирования золь не наблюдается. По данным рентгенофазового анализа (РФА), осадки представляют собой металлическое золото. В нейтральной и слабощелочной средах при 25 °С наблюдается процесс золеобразования, но скорость процесса низкая. Так, в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в нейтральной среде золь с максимальным значением оптической плотности 1,2–1,4 образуется в течение нескольких суток, а при pH 12,0 – в течение нескольких недель.

При увеличении температуры до 50 °С и выше в условиях нейтральной или слабощелочной среды вплоть до pH $\leq 10,0$ выпадает осадок металлического золота, но уже при pH $\geq 10,5$ начинают формироваться устойчивые золи золота темно-вишневого цвета с выраженным плазмоном в спектре поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 525 \text{ нм}$ (рис. 1).

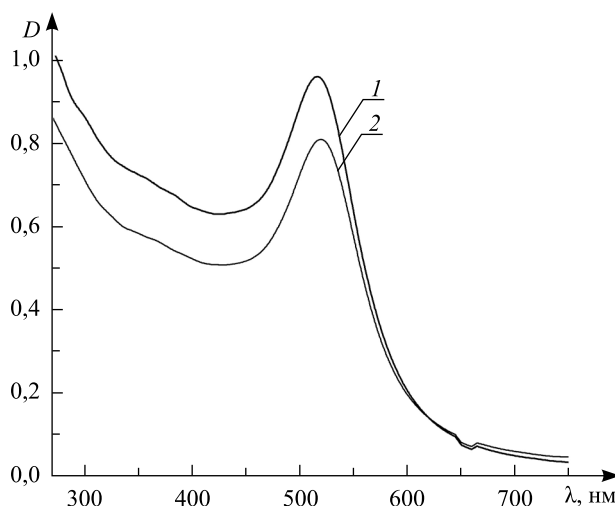


Рис. 1. Нормализованные оптические спектры поглощения гидрозолей золота, синтезированные в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, при различных значениях pH: 1 – 10,5; 2 – 12,0

Fig. 1. Normalized optical absorption spectra of gold hydrosols synthesized in the presence of Na_2EDTA , at various pH values: 1 – 10.5; 2 – 12.0

Влияние pH реакционной среды на морфологию и размер образующихся наночастиц золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на основании ПЭМ-исследований представлено на рис. 2. В кислой среде (pH 3–6) формируются осадки наночастиц золота, заметно различающиеся по форме и размерам (рис. 2, а). В нейтральной и слабощелочной среде (pH 7–9) такие осадки состоят из цепочечных структур (рис. 2, б). При высоких значениях щелочности среды (pH 10,5–12,0) образуются гидрозолы золота, состоящие из однородных по форме и размеру наночастиц (рис. 2, в, г).

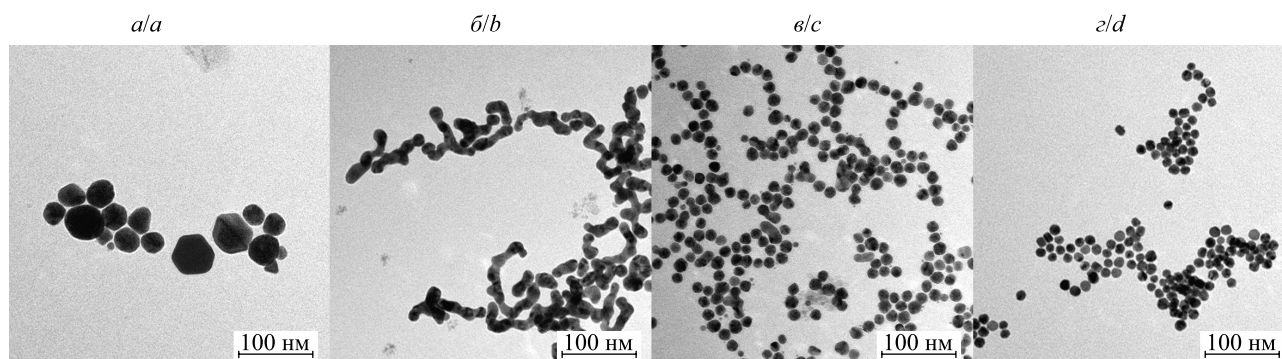


Рис. 2. ПЭМ-снимки наночастиц золота, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, при различных значениях pH: а – 5,0; б – 9,0; в – 10,5; г – 12,0

Fig. 2. TEM images of gold nanoparticles synthesized in the presence of Na_2EDTA , with various pH values: а – 5.0; б – 9.0; в – 10.5; г – 12.0

Гранулометрические данные вышеуказанных образцов приведены в табл. 1, из которой следует, что при увеличении щелочности реакционной среды наблюдается следующая тенденция: синтезированные наночастицы золота уменьшаются и распределение по размерам становится более однородным.

Таблица 1

Размеры наночастиц золота, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$,
при различных значениях pH рабочей среды
(температура реакционной среды 90 °С)

Table 1

The size of gold nanoparticles synthesized in the presence of Na_2EDTA ,
at different pH values of the working medium
(reaction temperature 90 °C)

pH	d_{\min} , нм	d_{\max} , нм	$d_{\text{ср}}$, нм	Стандартное отклонение*
5,0	18,6	60,1	38,3	12,4
9,0	14,7	30,7	21,5	5,4
10,5	10,2	19,6	15,1	2,2
12,0	9,5	14,8	12,4	1,3

*Значения стандартного отклонения рассчитаны с использованием пакета компьютерных программ *OriginPro 8.1*.

Исходя из полученных результатов, дальнейшие исследования проводили при значениях щелочности реакционной среды 10,5–12,0 и температуре 90 °С. На рис. 3 и 4 приведены зависимости величин D_{\max} золей золота от времени синтеза при разных значениях pH реакционной среды и концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Установлено, что с увеличением pH реакционной среды от 10,5 до 12,0 скорость процесса формирования золей заметно уменьшается (см. рис. 3). В то же время при повышении концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в пределах $(2,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость золеобразования возрастает (см. рис. 4, кривые 1, 2). Дальнейшее увеличение концентрации лиганда (см. рис. 4, кривая 3) оказывает незначительное влияние на скорость золеобразования золотых наночастиц.

Для выяснения причин влияния pH и температуры на процесс образования золей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ проведены электрохимические исследования восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, которые показали (рис. 5), что при pH 2,9 раствора и температуре 20 °С волна восстановления золота из HAuCl_4 начинается с 0,88 В и проходит через пик C^{Au} при 0,74 В. При увеличении pH до 8,0 и 12,0 эта волна сдвигается в катодном направлении, причем при pH 12,0 на ней появляется

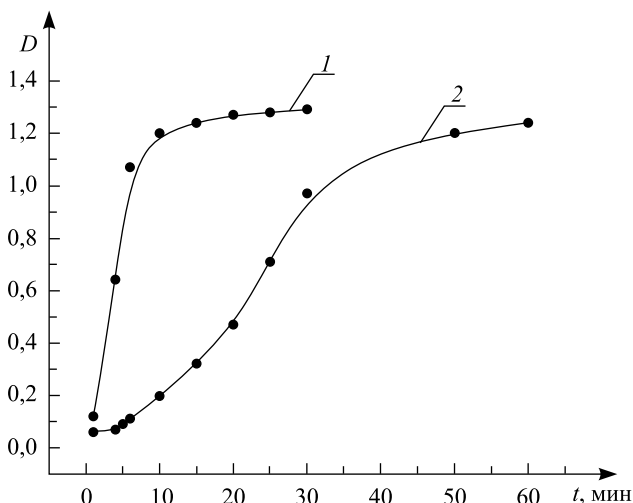


Рис. 3. Зависимость максимальной оптической плотности золей золота от времени синтеза при значениях pH реакционной среды: 1 – 10,5; 2 – 12,0. $[\text{HAuCl}_4] = [\text{Na}_2\text{ЭДТА}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Fig. 3. Dependence of the maximum optical density of gold sols on the synthesis time at different pH values of the reaction medium: 1 – 10.5; 2 – 12.0. $[\text{HAuCl}_4] = [\text{Na}_2\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L

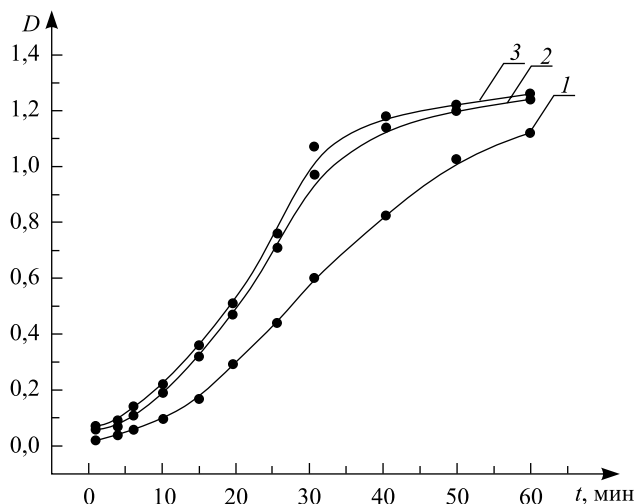


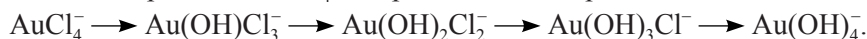
Рис. 4. Зависимость максимальной оптической плотности золей золота от времени синтеза при разных значениях концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$: 1 – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – 10^{-3} моль/л. Во всех случаях $[\text{HAuCl}_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 12,0

Fig. 4. Dependence of gold sols maximum optical density on the synthesis time at different values of the concentration of Na_2EDTA : 1 – $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 3 – 10^{-3} mol/L. In all cases, $[\text{HAuCl}_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pH 12.0

второй пик $C^{\text{Au/}}$. Последнее может быть связано с реализацией ступенчатого восстановления золота $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$ в щелочной среде.

Поскольку на электрохимическое восстановление золота из AuCl_4^- щелочность не влияет, то появление pH-зависимости может быть связано с изменением состава комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ при повышении pH в условиях отсутствия в растворе заметных концентраций хлорид-ионов. Об изменении состава комплекса свидетельствуют спектры поглощения растворов $\text{H[AuCl}_4]$ при разном значении pH (рис. 6). Так, при pH 3,0 в спектре раствора HAuCl_4 наблюдается два максимума при $\lambda_{\text{max}}^1 = 294$ нм и $\lambda_{\text{max}}^2 = 220$ нм. С повышением pH до 4,5 максимумы поглощения смещаются в коротковолновую область до $\lambda_{\text{max}}^1 = 280$ нм и $\lambda_{\text{max}}^2 = 211$ нм. При дальнейшем повышении pH до 6,0 и 12,0 (см. рис. 6, кривые 3, 4) первый максимум в спектре исчезает, а второй смещается до 210 и 206 нм соответственно.

С учетом литературных данных [14] наблюдаемые изменения в спектрах поглощения растворов HAuCl_4 можно связать с гидролизом AuCl_4^- и образованием гидроксокомплексов золота:



Наличие OH-групп в составе комплексного аниона приводит к появлению pH-зависимости электрохимического восстановления золота.

Окисление $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на золотом электроде в растворе с pH 3 и 20 °C регистрируется на вольтамперограмме в виде двух анодных пиков: A_1^{EDTA} (0,97 В) и A_2^{EDTA} (1,1 В) (см. рис. 5). Сопоставляя данные электрохимического исследования анодного окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и катодного восстановления комплексных ионов золота, можно отметить, что имеется область сопряжения этих реакций (отмечено на рис. 5, а). Это указывает на возможность восстановления золота из растворов $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в данных условиях, что и подтверждается экспериментально.

При pH, равном 8,0 и 12,0, и 20 °C электрохимического окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на золотом электроде не наблюдается (см. рис. 5, б, в). Соответственно, нет и сопряжения тока анодного окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и катодного восстановления HAuCl_4 , т. е. восстановление золота не должно происходить. Однако отсутствие на вольтамперограммах сопряжения соответствующих процессов может быть связано с кинетической заторможенностью окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при 20 °C, а не с его термодинамической невозможностью. Действительно, восстановление комплексных ионов золота при pH, равном 8,0 и 12,0, наблюдается, но протекает очень медленно и образуется не осадок, а золь. Электрохимические данные показывают, что процесс восстановления сильно заторможен кинетически (ток сопряжения очень мал). Поэтому при восстановлении золота в случае pH 8,0 и 12,0 при 20 °C получается золотой золь (рост частиц значительно заторможен).

Возможность восстановления HAuCl_4 в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в щелочной среде с образованием золей подтверждают результаты электрохимического исследования, проведенного при более высокой температуре (60 °C) (рис. 7). На золотом электроде на вольтамперограммах наблюдаются два (A_1^{EDTA} и A_2^{EDTA}) анодных пика окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при pH 8,0 или один (A_1^{EDTA}) при pH 12,0. Процессы окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и процессы восстановления HAuCl_4 в указанных условиях сопряжены.

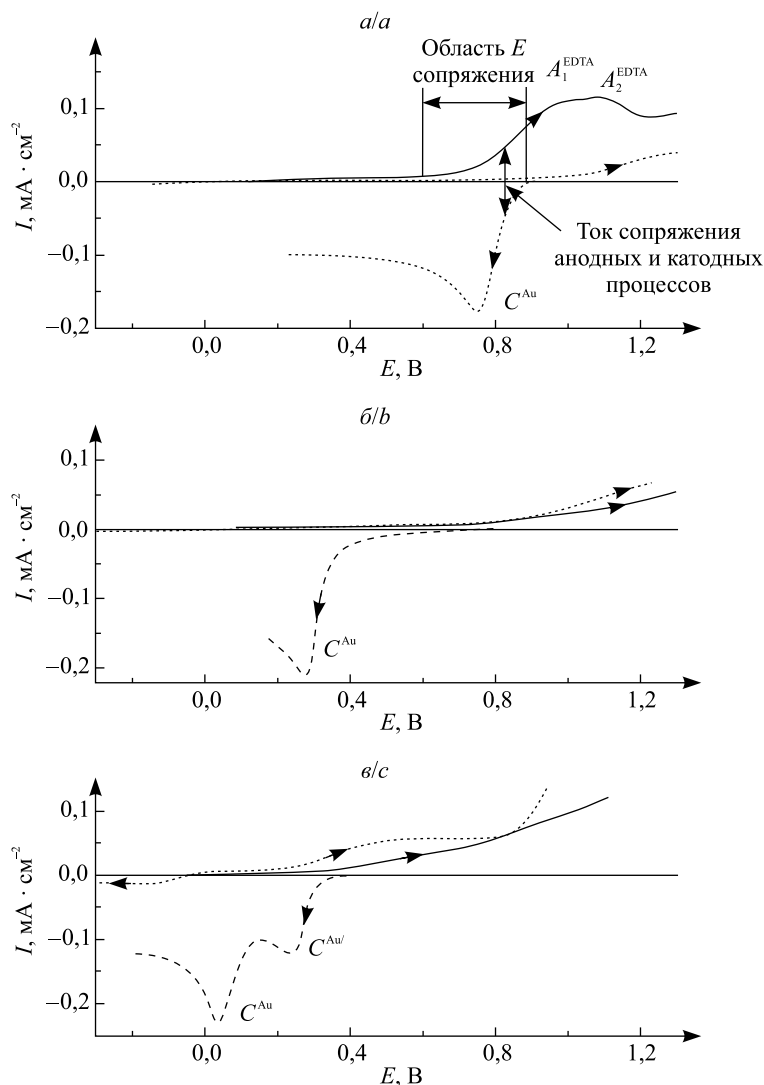


Рис. 5. Вольтамперограммы золотого электрода в растворах 0,000 5 моль/л HAuCl_4 (штриховая линия), 0,000 5 моль/л Na_2EDTA (сплошная линия) и в фоновом электролите (пунктирная линия) при pH, равном 2,9 (а), 8,0 (б) и 12,0 (в). Фоновый электролит 0,1 моль/л KNO_3 . Скорость развертки потенциала 25 мВ/с, температура 20 °С

Fig. 5. Voltammograms of the gold electrode in solutions 0.000 5 mol/L HAuCl_4 (dashed line), 0.000 5 mol/L Na_2EDTA (solid line) and in the background electrolyte (dotted line) at pH 2.9 (a), 8.0 (b) and 12.0 (c). Background electrolyte 0.1 mol/L KNO_3 . The potential scan rate is 25 mV/s, the temperature is 20 °C

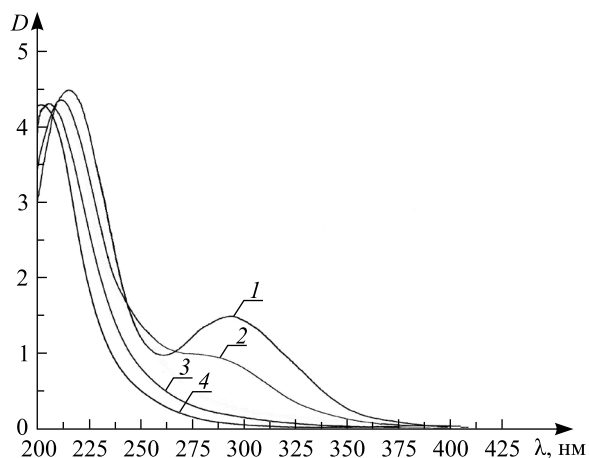


Рис. 6. Оптические спектры $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора $\text{H[AuCl}_4]$ при значениях pH: 1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 6,0; 4 – 12,0

Fig. 6. Optical spectra of $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\text{H[AuCl}_4]$ solution at different pH values: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 12.0

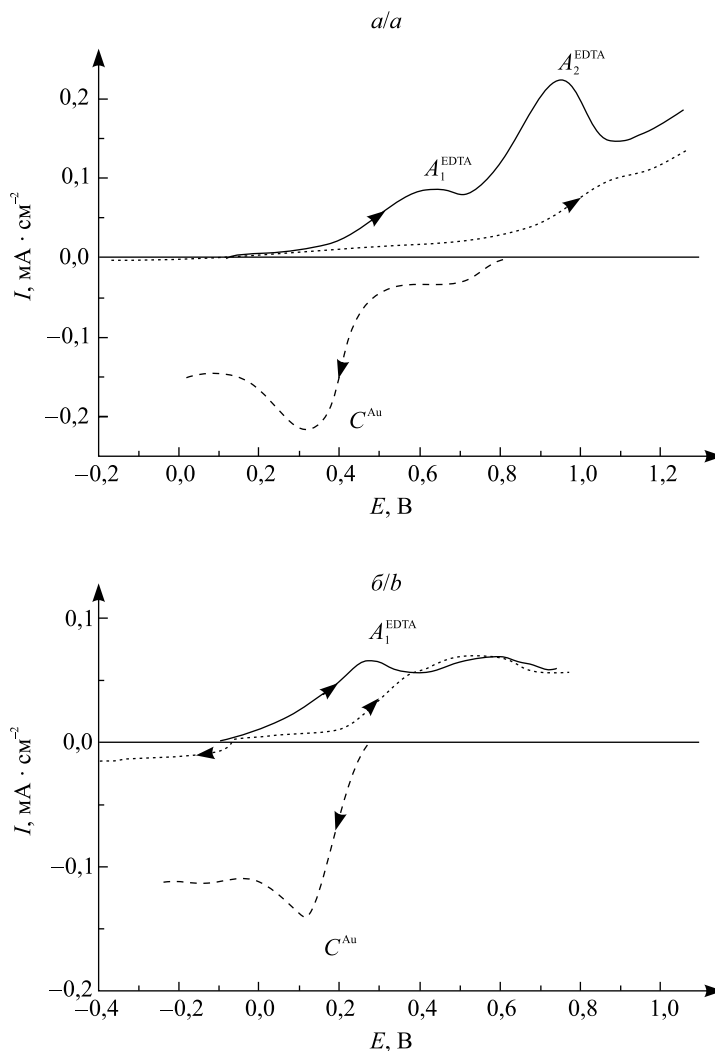


Рис. 7. Вольтамперограммы золотого электрода
в растворах 0,000 5 моль/л HAuCl_4 (штриховая линия), 0,000 5 моль/л $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (сплошная линия)
и в фоновом электролите (пунктирная линия) при pH 8,0 (а) и pH 12,0 (б).
Фоновый электролит – 0,1 моль/л KNO_3 .
Скорость развертки потенциала 25 мВ/с, температура 60 °С

Fig. 7. Voltammograms of the gold electrode
in solutions 0.000 5 HAuCl_4 (dashed line), 0.000 5 mol/L Na_2EDTA (solid line)
and in the background electrolyte (dotted line) at pH 8.0 (a), 12.0 (b).
The background electrolyte is 0.1 mol/L KNO_3 .
The potential scan rate is 25 mV/s, the temperature is 60 °C

Заключение

Изучена возможность получения гидрозолей золота в водной среде при использовании в качестве восстанавливающего и стабилизирующего реагента $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Установлено, что на процесс формирования наночастиц золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ оказывают влияние такие факторы, как концентрация комплексона, температура и величина pH реакционной среды. При 20–25 °С независимо от значения pH реакция образования наночастиц золота протекает медленно (в течение десятков часов), а при более высоких температурах (не менее 50 °С) заметно ускоряется (до десятков минут). При указанных температурах в кислой, нейтральной и слабощелочной среде ($\text{pH} \leq 10,0$) образуется твердая фаза (осадки) наночастиц золота, которые заметно отличаются по форме и размерам, а также могут образовывать (в слабощелочной среде, $\text{pH} \sim 9,0$) цепочечные структуры. В щелочной среде (pH от 10,5 до 12,0) образуются гидрозоли золота, состоящие из сферических наночастиц, близких по размерам, причем увеличение значения pH реакционной среды приводит к формированию более мелких и однородных по размеру наночастиц. Необходимо отметить, что ука-

занной закономерности также подчиняется стабильность гидрозолей золота. Таковые, полученные при pH 10,5, стабильны в течение нескольких месяцев, тогда как полученные при pH 12,0 – не менее года. Электрохимическое исследование процессов восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ показало, что формирование гидрозолей золота в щелочной среде обусловлено кинетической заторможенностью восстановления образующихся гидросококомплексов золота.

Библиографические ссылки

1. Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews*. 2005;105(4):1547–1562. DOI: 10.1021/cr030067f.
2. De la Fuente JM, Penades S. Multifunctional Glyconanoparticles: Applications in Biology and Biomedicine. *Biochimica Biophysica Acta*. 2006;1760(4):636–643. DOI: 10.1016/j.bbagen.2005.12.001.
3. Takeoka S. Design and Modification of Nanoparticles for Blood Substitutes. *Organ Microcirculation. Volume 13*. Tokyo: Springer; 2006. p. 35–41.
4. Heard MS, Grieser F, Barraclough GC, Sanders JV. The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;93(2):545–555. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90439-3.
5. Johansson P, Xu H, Käll M. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Physical Review B*. 2005;72(3):035427. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035427.
6. Татарчук ВВ, Добролюбова ЮО, Дружинина ИА, Зайковский ВИ, Гевко ПН, Максимовский СА, Грашилов СА. Простой синтез наночастиц золота в водном растворе акриламида. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(4):559–568. DOI: 10.7868/S0044457X16040206.
7. Richardson JM, Johnston HJ, Borrmann T. Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2006;13:2618–2623. DOI: 10.1002/ejic.200600154.
8. Fabrikanos Von A, Athanassiou S, Lieser KH. Darstellung stabiler Hydrosol von Gold und Silber durch Reduction mit Athy-lendiamintetraessigsäure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1963;18:612–617.
9. Bonggotgetsakul YYN, Cattrall Robert W, Kolev SD. The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymerinclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science*. 2011;379(1–2):322–329. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.003.
10. Li G, Li D, Zhang L, Wang E. One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake. *Chemistry European Journal*. 2009;15(38):9868–9873. DOI: 10.1002/chem.200900914.
11. Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Potello VM. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008;60(11):1307–1315. DOI: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
12. Dozol H, Meriguet G, Ancian B, Cabuil V, Xu H, Wang D, Abo-Hassan A. On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent. *Journal of Physical Chemistry*. 2013;117(40):20958–20966. DOI: 10.1021/jp4067789.
13. Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Tretyak EV, Shautsova V. Special features of synthesis of silver hydrosols in the presence of the Na_2EDTA . *Colloids and Surfaces A*. 2014;446:65–70. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.027.
14. Миронов ИВ, Цвелодуб ЛД. Хлорогидросококомплексы золота (III) в водных щелочных растворах. *Журнал неорганической химии*. 2000;45(4):706–711.

References

1. Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews*. 2005;105(4):1547–1562. DOI: 10.1021/cr030067f.
2. De la Fuente JM, Penades S. Multifunctional Glyconanoparticles: Applications in Biology and Biomedicine. *Biochimica Biophysica Acta*. 2006;1760(4):636–643. DOI: 10.1016/j.bbagen.2005.12.001.
3. Takeoka S. Design and Modification of Nanoparticles for Blood Substitutes. *Organ Microcirculation. Volume 13*. Tokyo: Springer; 2006. p. 35–41.
4. Heard MS, Grieser F, Barraclough GC, Sanders JV. The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;93(2):545–555. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90439-3.
5. Johansson P, Xu H, Käll M. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Physical Review B*. 2005;72(3):035427. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035427.
6. Tatarchuk VV, Dobrolyubova YuO, Druzhinina IA, Zaikovskii VI, Gevko PN, Maksimovskii SA, Grashilov SA. [Facile synthesis of gold nanoparticles in aqueous acrylamide solution]. *Russian Journal in Inorganic chemistry*. 2016;61(4):559–568. Russian. DOI: 10.7868/S0044457X16040206.
7. Richardson JM, Johnston HJ, Borrmann T. Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2006;13:2618–2623. DOI: 10.1002/ejic.200600154.
8. Fabrikanos Von A, Athanassiou S, Lieser KH. Darstellung stabiler Hydrosol von Gold und Silber durch Reduction mit Athy-lendiamintetraessigsäure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1963;18:612–617.
9. Bonggotgetsakul YYN, Cattrall Robert W, Kolev SD. The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymerinclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science*. 2011;379(1–2):322–329. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.003.

10. Li G, Li D, Zhang L, Wang E. One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake. *Chemistry European Journal*. 2009;15(38):9868–9873. DOI: 10.1002/chem.200900914.
11. Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Potello VM. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008;60(11):1307–1315. DOI: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
12. Dozol H, Meriguet G, Ancian B, Cabuil V, Xu H, Wang D, Abo-Hassan A. On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent. *Journal of Physical Chemistry*. 2013;117(40):20958–20966. DOI: 10.1021/jp4067789.
13. Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Tretyak EV, Shautsova V. Special features of synthesis of silver hydrosols in the presence of the Na₂EDTA. *Colloids and Surfaces A*. 2014;446:65–70. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.027.
14. Mironov IV, Tselodub LD. [Chlorohydroxocomplexes of gold (III) in aqueous alkaline solutions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2000;45(4):706–711. Russian.

Статья поступила в редакцию 17.01.2019.
Received by editorial board 17.01.2019.