

УДК 544.77: 544.174.5

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹, В. А. ЖУРАВКОВ¹, Е. В. ТРЕТЬЯК¹,
Н. П. ОСИПОВИЧ¹, А. Г. НОВИКОВ²

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ИХ БИМЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНОВ РЯДА КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАННЫХ АМИНОВ

¹НИИ ФХП Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Впервые исследованы особенности формирования наночастиц серебра, золота и их биметаллов в водном растворе в присутствии комплексонов ряда карбоксиалкилированных аминов: ЭДТА, НТА и ДТПА. Установлено, что золи с указанными комплексонами образуются в щелочной среде при $\text{pH} \geq 10,0$ и температуре 50–90 °С. Их оптические спектры, а также размеры и морфология частиц определяются условиями синтеза: величиной pH , температурой, соотношением $\text{Ag}(\text{Au}) : \text{L}$, порядком смешения компонентов. Установлены различия в механизме формирования наночастиц серебра и золота в присутствии комплексонов. Показана эффективность практического применения полученных золей серебра и золота в SERS-измерениях.

Features of silver, gold and bimetal nanoparticles formation in an aqueous solution in the presence of a number of chelating carboxyalkylated amines (EDTA, NTA and DTPA) were investigated. It was found that in the presence of these complexons sols were formed in an alkaline medium at $\text{pH} \geq 10,0$ and temperature 50–90 °C. Their optical spectra, particle size and morphology were determined by the synthesis conditions such as pH , temperature, $\text{Ag}(\text{Au}) : \text{L}$ ratio, the order of components mixing. The difference between the mechanism of silver and gold sols formation was revealed. The practical application efficiency of the obtained silver and gold nanoparticles in the SERS measurements has been shown.

Ключевые слова: наночастицы; синтез; серебро; золото; биметаллы; оптическая спектроскопия.

Keywords: nanoparticles; synthesis; silver; gold; bimetals; optical spectroscopy.

В последние годы наночастицы золота, серебра и их композиты 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, диа-

гностика инфекций) и химии (мониторинг объектов окружающей среды, количественный анализ растворов и дисперсных систем). Золотые и серебряные наночастицы с плазмонным резонансом (ПР) находят разнообразные применения благодаря возможности управления спектральным положением и амплитудой ПР за счет изменения природы металла, размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения [1–3]. Наночастицы серебра и золота также широко используются для детектирования рамановского сигнала единичных молекул, адсорбированных на их поверхности [4–5], причем интенсивность сигнала в значительной степени зависит от способа их получения. Для получения наночастиц металлов, в частности благородных металлов – серебра и золота – в виде золей, обычно применяют методы, основанные на восстановлении их ионов в водных растворах в присутствии в качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений и ПАВ [6–8]. Полимерная пленка, образующаяся на поверхности наночастиц при применении таких стабилизаторов, существенно влияет на их спектральные характеристики. Это снижает эффективность использования полученных такими методами наночастиц в высокочувствительной флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также при решении задач биосенсорики.

В литературе [9–12] имеются краткие сведения по синтезу золей серебра и золота в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), относящейся к классу карбоксиалкилированных аминов, без традиционных восстановителей и полимерных стабилизаторов. В основном они касаются исследования возможностей практического использования этих золей в SERS-спектроскопии для идентификации химических соединений на поверхности металлов [3–5], получения пленок [10–12] и др.

В статье представлены в обобщенном виде результаты систематического исследования особенностей формирования золей серебра, золота и их биметаллов в водном растворе в присутствии не только ЭДТА, но и других комплексонов этого класса: нитрилотриуксусной кислоты (НТА) и диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА). В литературе такие данные отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения золей использовали растворы 0,01М AgNO_3 , 0,023М $\text{H[AuCl}_4]$, 0,075М NaOH , 0,006М НТА, 0,008М ДТПА, 0,008М ЭДТА. Синтез золей Ag и Au проводили следующим образом: при перемешивании к раствору комплексонов добавляли раствор NaOH до нужного значения pH, смесь нагревали (~ 2 град/мин) до определенной температуры, добавляли раствор соли серебра или золота и выдерживали 20 мин при этой температуре. Концентрация соли металла во всех золях составляла $5 \cdot 10^{-4}$ М, мольное соотношение Au : L в основной серии опытов равнялось 1,0; а соотношение Ag : L изменялось в пределах 1,5–2,0. Соответствующие значения pH варьировали от 2,9 (без добавления NaOH) до 12,0; температуру – в интервале 50–90 °С.

Синтез биметаллических золей Ag—Au (мольное соотношение Ag : Au = 1) проводили при 90 °С, pH 12,0 и соотношении (Ag—Au) : L = 1 следующим образом: смешивали растворы комплексонов и NaOH до pH 12,0, термостатировали при 90 °С и к горячему раствору при интенсивном перемешивании быстро добавляли первоначально раствор нитрата серебра, затем раствор H[AuCl₄] и выдерживали 20 мин при 90 °С. Общая концентрация Ag—Au = $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Для регистрации спектров поглощения золей использовали двухлучевой спектрофотометр «Сагу 500» в диапазоне длин волн 200–1200 нм. Измерения проводили в 1 см кварцевой кювете; золи разбавляли в 4 раза. Морфологию и гранулометрический состав золей определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ЭМ-125К. Эффективность усиления сигнала комбинационного рассеяния света изучали путем регистрации спектров КР на установке Nanofinder High End (Lotis TII), используя в качестве возбуждающего излучения лазер с длиной волны 473 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золи серебра. Предварительные опыты показали, что в присутствии исследуемых комплексонов без использования традиционных восстановителей и полимерных стабилизаторов золи серебра формируются в щелочной среде при нагревании. На рис. 1, а, б, в представлены спектры поглощения золей серебра, полученные при 80 °С в присутствии комплексонов в зависимости от величины pH. Для всех комплексонов наблюдается одинаковая тенденция влияния pH на образование золей. С уменьшением pH реакционной среды от ~12,0 до ~10,0 спектры золей уширяются с одновременным снижением оптической плотности и смещением максимума поглощения в длинноволновую область (~ на 10–25 нм), стабильность золей падает. При pH < 10 золи не об-

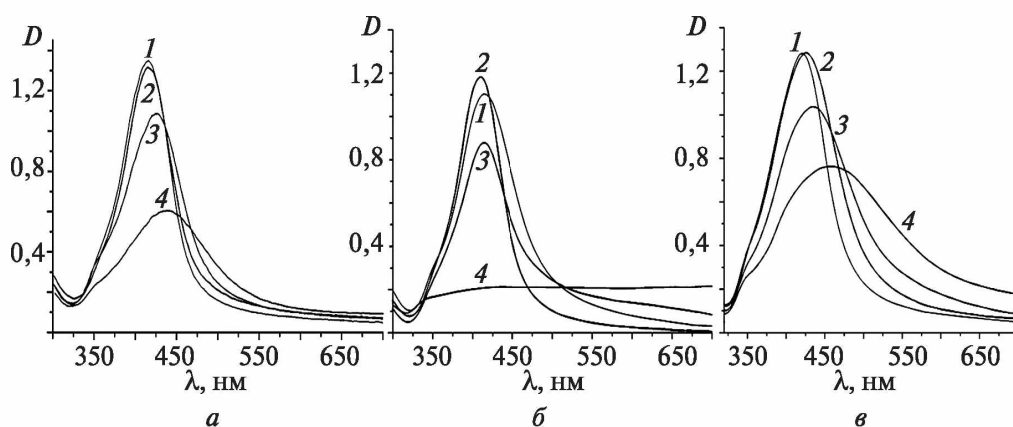


Рис. 1. Оптические спектры золей серебра в зависимости от pH среды (1 – 12,0; 2 – 11,5; 3 – 11,0; 4 – 10,0) в присутствии комплексонов: а – ЭДТА (Ag : L = 1,5 : 1); б – ДТПА (Ag : L = 1 : 0,5); в – НТА (Ag : L = 1 : 1)

разуются. Значительное влияние на формирование золей оказывает и соотношение $\text{Ag} : \text{L}$. Так, для ЭДТА максимальная оптическая плотность золей достигается при соотношении $\text{Ag} : \text{L} = 1,5 : 1$, для ДТПА $\text{Ag} : \text{L} = 1 : 0,5$ (рН 11,9).

С увеличением концентрации ЭДТА и ДТПА при соотношении $\text{Ag} : \text{L} < 1$ золи не образуются даже при увеличении времени синтеза и температуры. Формирование золей серебра в присутствии НТА по сравнению с ДТПА и ЭДТА имеет свою особенность, заключающуюся в том, что их образование происходит при значительных концентрациях НТА, вплоть до соотношения $\text{Ag} : \text{L} = 1 : 10$ (рис. 2, а, б), при этом положение λ_{max} в их спектрах практически не меняется и находится около 420 нм, а величина D_{max} заметно уменьшается с увеличением количества НТА при заданном времени синтеза (20 мин). Этот факт указывает, что с ростом количества НТА скорость процесса золеобразования снижается. Наблюдаемое уменьшение скорости формирования золей можно связать с изменением состава образующихся комплексов серебра и увеличением их $K_{\text{уст}}$

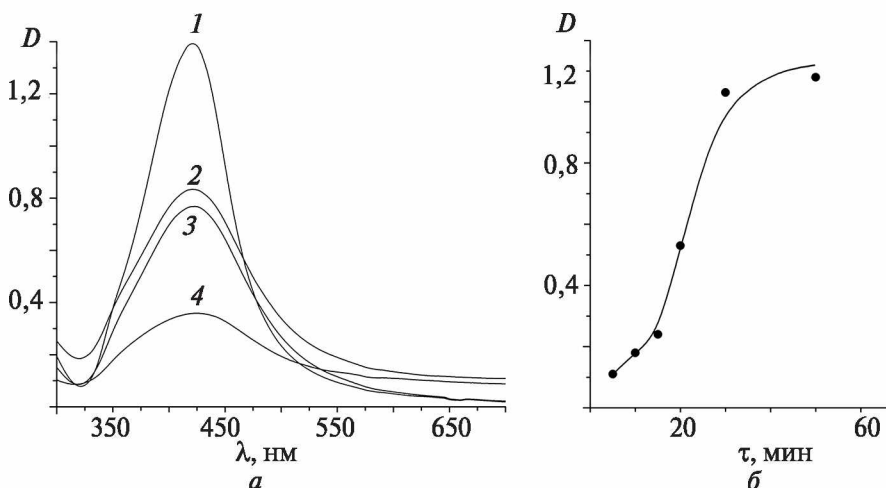


Рис. 2. Оптические спектры золей серебра (а) в присутствии НТА (рН 11,9, $\tau = 20$ мин) в зависимости от соотношения $\text{Ag} : \text{L}$: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 2; 3 – 1 : 4; 4 – 1 : 10; (б) – зависимость оптической плотности золей при λ_{max} для соотношения $\text{Ag} : \text{L} = 1 : 4$ от времени синтеза

Данные ПЭМ-исследований золей серебра, получаемых в различных условиях синтеза, свидетельствуют об изменениях размера частиц, степени их дисперсности и морфологии и согласуются с наблюдаемыми изменениями их оптических спектров золей. На рис. 3 представлены ПЭМ-снимки золей серебра, полученных в присутствии всех комплексонов при оптимальных условиях синтеза. В золях с ЭДТА и ДТПА (рис. 3, а, б) частицы имеют в основном округлую форму, их размер ($d_{\text{ср}}$) составляет 36 нм и 29 нм соответственно, для них наблюдается незначительная зависимость морфологии и размеров частиц от условий синтеза.

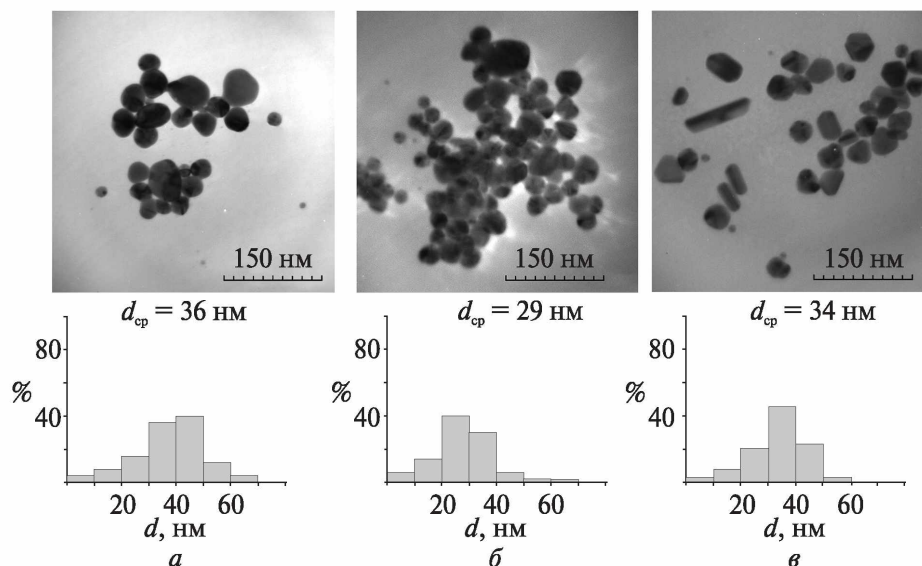


Рис. 3. ПЭМ-фотографии и распределение по размерам частиц серебра в золях при синтезе ($\text{pH } 11,8$, $T = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 20$ мин) в присутствии комплексонов: а – ЭДТА ($\text{Ag} : \text{L} = 1,5 : 1$); б – ДТПА ($\text{Ag} : \text{L} = 1 : 0,5$); в – НТА ($\text{Ag} : \text{L} = 1$)

В золях с НТА наряду с округлыми частицами ($d_{\text{cp}} = 34$ нм) присутствуют палочкообразные длиной 40–90 нм и толщиной 15–20 нм. Независимо от природы комплексона уменьшение pH реакционной среды приводит к увеличению размеров частиц серебра и к большему разбросу их по размерам, вследствие чего и наблюдается уширение оптического спектра золя и смещение максимума в длинноволновую область (см. рис. 1).

Золи золота. Образование золей золота в присутствии комплексонов, так же как и золей серебра, протекает в щелочной среде при нагревании. В кислой, нейтральной и слабощелочной средах вплоть до $\text{pH} \sim 10,0$ при температуре $T \geq 50^\circ\text{C}$ выпадает осадок металлического золота, формирования золей не наблюдается. По данным РФА, образующиеся осадки представляют собой металлическое золото с размерами частиц, по данным ПЭМ, в пределах 90–100 нм. В присутствии всех комплексонов устойчивые золи золота с выраженным плазмоном в спектре поглощения, характерным для золотых наночастиц в области $\lambda_{\text{max}} \sim 520\text{--}530$ нм, начинают формироваться при $\text{pH} \geq 10,5$ (рис. 4).

Подчеркнем, что установить точные пределы значений pH , при которых формируются золи золота (это относится и к получению золей серебра) в присутствии комплексонов, достаточно сложно из-за большого количества факторов, влияющих на этот процесс, в частности температуры, скорости нагрева, интенсивности перемешивания и т. д. В наших условиях эксперимента, как показано выше, процесс золеобразования золота наблюдали при $\text{pH} \geq 10,5$.

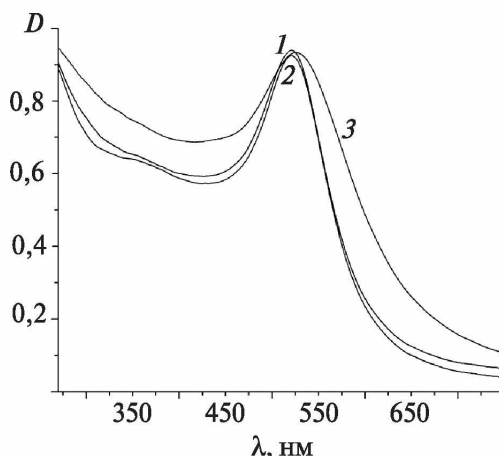


Рис. 4. Оптические спектры золей золота, синтезированных в присутствии: 1 – ЭДТА; 2 – ДТПА; 3 – НТА. $T = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 20$ мин, $\text{Au} : \text{L} = 1$, $\text{pH} 12,0$

Оптические спектры образующихся в присутствии ЭДТА и ДТПА золей золота практически совпадают ($D_{\max} = 1,0$, $\lambda_{\max} = 520$ нм). Оптический спектр золя в присутствии НТА несколько сдвигается в длинноволновую область ($\lambda_{\max} = 528$ нм), наблюдается также его заметное уширение (см. рис. 4). Указанная особенность спектров с НТА может свидетельствовать о больших размерах наночастиц золота и их полидисперсности, что подтверждается ПЭМ-снимками (рис. 5).

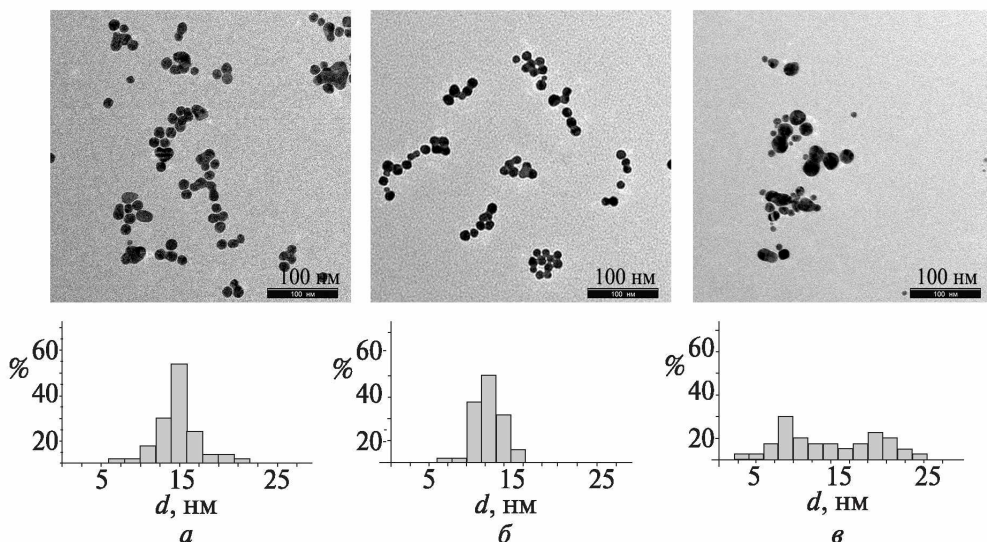


Рис. 5. ПЭМ-фотографии и распределение частиц по размерам в золях золота, синтезированных при одинаковых условиях в присутствии:

a – ЭДТА; $б$ – ДТПА; $в$ – НТА. $T = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 20$ мин, $\text{Au} : \text{L} = 1$, $\text{pH} 12,0$

Размеры наночастиц в золях золота, синтезированных в присутствии различных комплексон

Комплексон	$d_{\min}$, нм	$d_{\max}$, нм	$d_{\text{ср}}$, нм	Стандартное отклонение
ЭДТА	7,2	22,7	14,5	2,9
ДТПА	7,0	17,7	12,9	2,1
НТА	3,8	27,4	13,7	6,7

По данным ПЭМ-исследования, золи золота, полученные в присутствии комплексон, состоят из частиц округлой формы, размеры которых лежат в пределах от единиц нанометров до 20–27 нм (см. таблицу). Золи золота, полученные в присутствии НТА, наиболее полидисперсны.

Более подробно влияние рН, температуры, соотношения $\text{Au} : \text{L}$ на образование золь изучено при использовании ЭДТА. На рис. 6 приведены нормированные зависимости оптической плотности золь при $\lambda_{\max} = 520$ нм от времени синтеза при различных значениях рН и температуры.

Установлено, что с увеличением рН реакционной среды и температуры скорость процесса формирования золь растет. Так, максимальная оптическая плотность золь достигается при температуре 90 °С и рН 12,0 за 20 мин, в то время как при рН 10,5 – за 90 мин, при 50 °С и рН 12,0 – за 4 ч при рН 10,5 не достигает максимального значения даже за 5 ч (рис. 6).

Экспериментально установлено также, что скорость процесса формирования золь золота в отличие от золь серебра с увеличением количества комплексона возрастает (рис. 7).

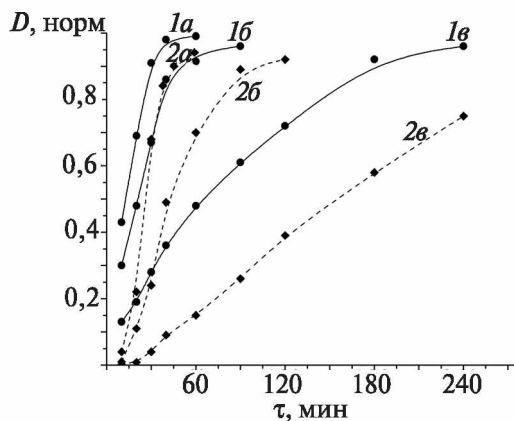


Рис. 6. Зависимость нормированных значений оптической плотности золь золота от времени синтеза в присутствии ЭДТА при разной температуре (а – 90 °С; б – 70 °С; в – 50 °С) и рН: 1 – 12,0; 2 – 10,5

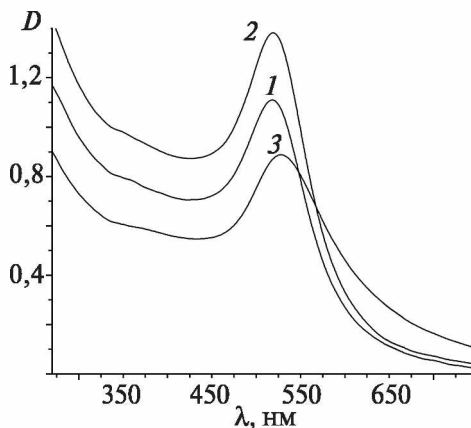


Рис. 7. Оптические спектры золь золота, полученных в присутствии ЭДТА, при разных соотношениях $\text{Au} : \text{L}$: 1 – $\text{Au} : \text{L} = 1 : 1$; 2 – $\text{Au} : \text{L} = 1 : 2$; 3 – $\text{Au} : \text{L} = 1 : 0,5$; рН 12,0, $\tau = 20$ мин, $T = 90$ °С

Золи золота, а также серебра, полученные в присутствии комплексонов, характеризуются высокой стабильностью в течение нескольких месяцев.

Золи биметаллов. Оптические спектры зольей, полученных в присутствии ЭДТА, представлены на рис. 8. Из рис. 8, б следует, что спектры биметаллических зольей, полученных смешением индивидуальных зольей серебра и золота, характеризуются двумя максимумами при 410 нм и 520 нм (спектр 1), что указывает на присутствие в них наночастиц серебра и золота.

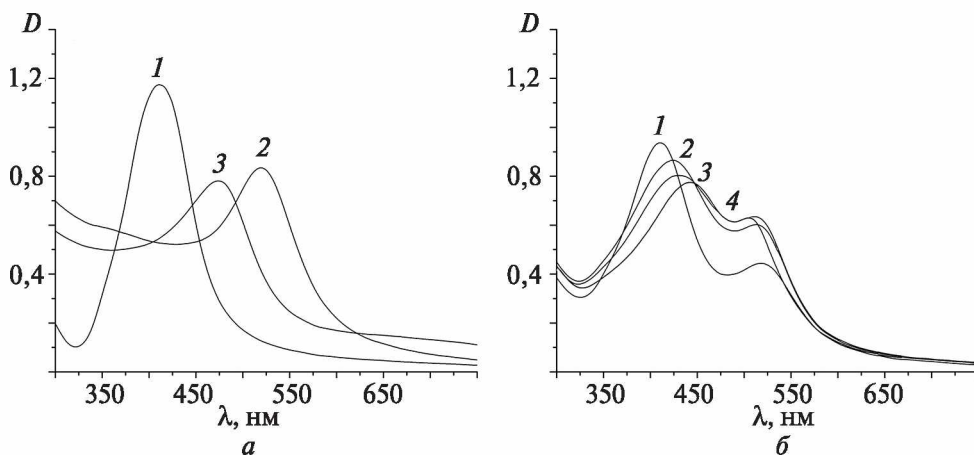


Рис. 8. Оптические спектры индивидуальных зольей серебра и золота (а, спектры 1, 2) и биметаллических зольей, полученных совместным синтезом (а, спектр 3) и смешением зольей (б), сразу после смешения (1) и хранившихся: 2 – 4 ч, 3 – 24 ч, 4 – 48 ч

С течением времени при хранении этих зольей их оптические спектры изменяются: наблюдается сближение максимумов плазмонных резонансов серебра и золота, причем серебряный плазмон смещается в длинноволновую область, а золотой – в коротковолновую. Это свидетельствует о протекании процесса низкотемпературного (18–20 °С) формирования наночастиц сплава Ag–Au [13; 14].

При синтезе биметаллических зольей, когда в реакционной смеси присутствуют ионы золота и серебра, образуется золь, оптический спектр которого характеризуется одним максимумом при 474 нм (рис. 8, а, спектр 3), положение которого промежуточное по сравнению с положением максимумов в оптических спектрах золотого и серебряного зольей (рис. 8, а, спектры 1, 2). Это указывает на формирование в золе частиц сплава Ag–Au.

Исследование спектров КР зольей серебра, золота и биметаллов. Для исследования эффективности зольей серебра, золота и биметаллов, синтезированных в присутствии НТА, ЭДТА и ДТПА для SERS-измерений, были сняты их спектры комбинационного рассеяния. Полученные спектры КР представлены на рис. 9, где для сравнения приведены спектры КР растворов комплексонов.

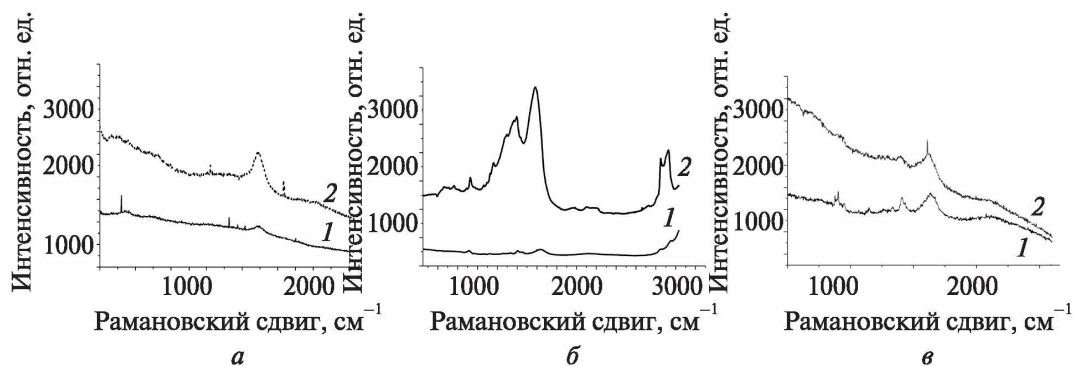


Рис. 9. Спектры КР растворов ДТПА (а, кривая 1) и НТА (б, кривая 1), золей серебра в их присутствии (а, б, кривые 2), золей золота (в, кривая 1) и биметаллов Ag–Au (в, кривая 2) в присутствии ЭДТА: соотношение Ag : Au = 1 : 1, pH 12,0, $\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$

Необходимо подчеркнуть, что в отсутствие наночастиц указанные комплексоны не идентифицируются в спектре КР из-за их малой концентрации, поэтому на рисунках приведены спектры растворов комплексонов, концентрация которых приблизительно на два порядка больше, чем в золях.

В представленных спектрах КР исследуемых золей наблюдаются практически все полосы, характерные для комплексонов ряда карбоксилалкилированных аминов НТА, ЭДТА и ДТПА, наиболее интенсивными из которых являются колебания связи C–C (929 см^{-1}), симметричные (1400 см^{-1}) и антисимметричные (1593 см^{-1}) колебания групп COO^- [15–17]. Из сравнения интенсивностей основных полос спектров КР установлено, что коэффициент усиления комбинационного рассеяния для золей серебра с ДТПА и ЭДТА составляет 10^8 , а с НТА – 10^6 [18]. Заметная разница коэффициентов усиления, возможно, обусловлена различием в морфологии частиц серебра в исследуемых золях. При сравнении спектров КР золей золота и биметалла Ag–Au (рис. 9, в) видно, что в присутствии золя биметалла Ag–Au интенсивность характерных для ЭДТА линий в спектре примерно в 2 раза выше, чем в присутствии золя золота, т. е. эффективность золотых наночастиц для SERS-измерений меньше по сравнению с Ag и Ag–Au наночастицами.

Как следует из представленных выше данных, золи серебра, золота и их биметаллов в присутствии НТА, ЭДТА и ДТПА образуются только в щелочной среде ($\text{pH} \geq 10,5$) и при нагревании ($50\text{--}90^\circ \text{C}$). Их оптические спектры, а также размеры и морфология частиц в значительной степени определяются условиями синтеза: температурой, порядком смешивания компонентов, значением pH, соотношением Ag(Au) : L. Обнаружено, что золи Ag(Au) с ЭДТА и ДТПА по сравнению с золями Ag(Au) – НТА состоят из более однородных по размерам и форме частиц. Отличительной особенностью синтеза золей серебра в присутствии НТА является широкий диапазон соотношения Ag : НТА,

при котором образуются золи, что, по-видимому, обусловлено малыми геометрическими размерами НТА, низкой дентатностью по сравнению с ЭДТА и ДТПА и небольшой величиной $K_{уст}$ комплексов серебра с НТА.

Несмотря на отмеченные одинаковые особенности формирования золей серебра и золота в присутствии комплексонов, есть и различия. Так, при синтезе золей серебра увеличение количества комплексона приводит к значительному замедлению процесса золеобразования (в случае с НТА) или к его полному прекращению (в случае с ЭДТА и ДТПА). При синтезе золей золота наоборот: с увеличением количества комплексона скорость процесса растет. Эти факты указывают на разную роль комплексонов при синтезе золей серебра и золота. Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании формирования золей серебра, позволяет предположить, что их роль заключается в образовании комплексов серебра, состав которых и, соответственно, значения их $K_{уст}$ можно регулировать величиной pH, соотношением $Ag : L$ и порядком смешения исходных компонентов. В результате их диссоциации ионы Ag^+ поступают в раствор с образованием $AgOH$, который в условиях нашего эксперимента неустойчив и дегидратирует с образованием Ag_2O , который далее термически разлагается с образованием серебра. Механизм формирования наночастиц серебра может быть схематично обозначен следующими процессами:



Чтобы указанная схема работала, необходимо выполнение условия $ИП_{AgOH} > ПР_{AgOH}$, что определяется величиной $K_{уст}$ образующихся комплексов серебра. С использованием справочных данных по $K_{уст} AgL$ [19–20] и $ПР_{AgOH} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ [21] без учета влияния температуры на эти величины проведены расчеты зависимости ионного произведения $AgOH$ от мольного соотношения $Ag^+ : L$ при $C_{NaOH} = 7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (pH ~ 11,8) (рис. 10).

Из рис. 10 следует, что в случае ЭДТА и ДТПА золи должны образовываться при соотношении $Ag^+ : L > 1$, поскольку в этом случае $ИП_{AgOH} > ПР_{AgOH}$, что подтверждается экспериментом. Однако наблюдается некоторое несоответствие между расчетными (см. рис. 10) и экспериментальными данными, что касается соотношения $Ag^+ : L = 1$, при котором также наблюдается формирование золей. Это, по-видимому, обусловлено влиянием температуры на $K_{уст}$ комплексов и $ПР_{AgOH}$, не учтенным при расчетах. В случае НТА при соотношении $Ag : L = 1$ значения $ИП_{AgOH}$ в 20 раз больше значения $ПР_{AgOH}$, что указывает на возможность образования золей серебра при больших количествах НТА и согласуется с результатами эксперимента (см. рис. 2). Таким образом, при синтезе золей серебра роль комплексонов заключается, с одной стороны, в образовании комплексов с серебром, которые служат поставщиком ионов Ag^+ в раствор, а с другой — в стабилизации образующихся наночастиц. Восстановительная активность комплексонов при получении золей серебра отсутствует.

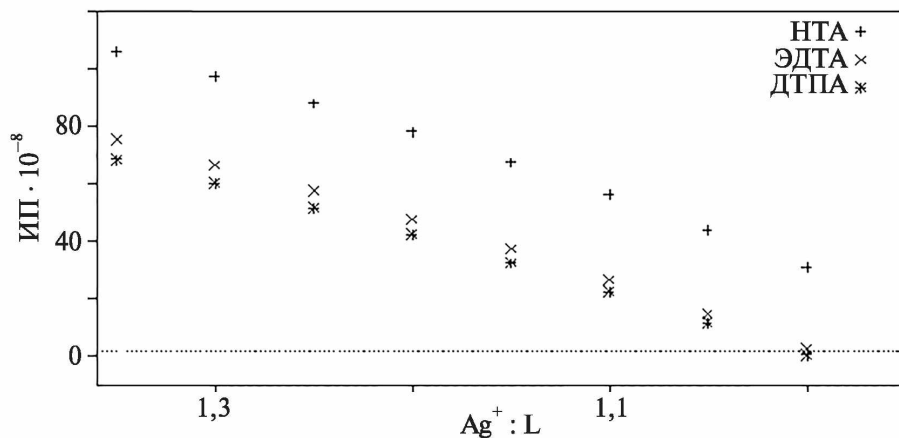


Рис. 10. Зависимость ИП_{AgOH} от мольного соотношения $\text{Ag}^+ : \text{L}$ при $\text{C}_{\text{NaOH}} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

При получении наночастиц золота, в отличие от серебра, комплексоны проявляют восстановительные свойства, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, равновесный потенциал восстановления Au^{3+}/Au значительно более положителен, чем потенциал восстановления Ag^+/Ag (1,5 В и 0,799 В соответственно [21]), во-вторых, золото в растворе находится в виде прочного комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ ($\text{pK} = 21,3$ [21]), в результате чего при добавлении к нему комплексонов состав комплекса золота не изменяется (рис. 11, кривая 5). На состав комплекса значительное влияние оказывает pH раствора. На рис. 11 представлены спектры поглощения раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в зависимости от pH. Так, при pH 3,0 спектр $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ характеризуется двумя максимумами $\lambda'_{\text{max}} = 294 \text{ нм}$ и $\lambda''_{\text{max}} = 220 \text{ нм}$, которые смещаются в коротковолновую область с повышением pH до 4,5: $\lambda'_{\text{max}} = 280 \text{ нм}$ и $\lambda''_{\text{max}} = 211 \text{ нм}$. При дальнейшем по-

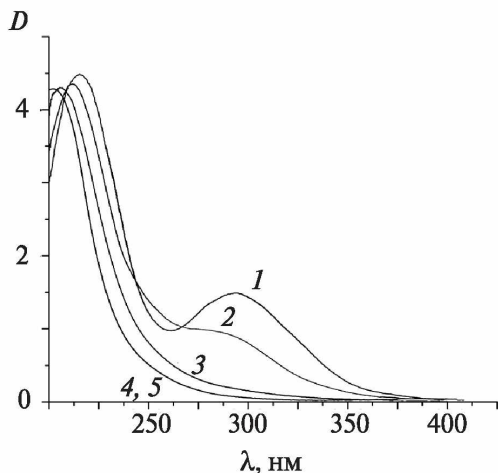


Рис. 11. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ при различных значениях pH: 1 – pH 3,0; 2 – pH 4,5; 3 – pH 6,0; 4 – pH 12,0; 5 – спектр поглощения $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в присутствии ЭДТА, pH 12,0 (кривые 4 и 5 совпадают)

вышении pH до 6,0 и 12,0 (рис. 11, кривые 3, 4) первый максимум в спектре исчезает, а второй — смещается в сторону меньших значений до 210 и 206 нм соответственно. Наблюдаемое поведение спектров поглощения $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ при изменении pH указывает, что в щелочной среде, т. е. когда наблюдается процесс золеобразования золота, происходит изменение состава комплекса, обусловленное, с учетом литературных данных [22], гидролизом AuCl_4^- с формированием гидроксокомплексов золота. Гидролиз комплекса AuCl_4^- приводит к появлению pH-зависимости потенциала восстановления золота: по данным электрохимического изучения при увеличении pH от 2,9 до 12,0 потенциал смещается в катодном направлении на 0,53 В. Такое снижение окислительных свойств Au(III) с увеличением pH, а также уменьшение восстановительной активности ЭДТА в щелочной среде (отмеченное в [23]) приводит к сильно-му торможению процесса восстановления золота. Если в кислой и слабощелочной средах в присутствии комплексонов выпадает осадок золота, то при $\text{pH} \geq 10,0$ образование и рост частиц золота заторможен и идет процесс золеобразования, который протекает с заметной скоростью только при нагревании. Следовательно, при синтезе золей золота комплексоны выполняют роль восстановителя, одновременно являясь стабилизаторами образующихся наночастиц, как в случае образования серебряных наночастиц [18]. Вероятно, аналогичные процессы происходят и в случае НТА и ДТПА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования особенностей получения золей серебра, золота и их биметаллов в присутствии ряда карбоксиалкилированных аминов НТА, ЭДТА и ДТПА без полимерных стабилизаторов. Установлено, что золи образуются только в щелочной среде ($\text{pH} \geq 10,5$) и при нагревании (50–90 °С). Их оптические спектры, а также размеры и морфология частиц в значительной степени определяются условиями синтеза: температурой, порядком смешивания компонентов, значением pH, соотношением $\text{Ag(Au)} : \text{L}$. Обнаружено, что золи Ag(Au) , синтезированные в присутствии ЭДТА и ДТПА, по сравнению с золями Ag(Au) , синтезированными в присутствии НТА, состоят из более однородных по размерам и форме частиц. Установлена разная роль комплексонов при синтезе золей серебра и золота. При формировании золей серебра роль карбоксиалкилированных аминов заключается, с одной стороны, в образовании комплексов с серебром, которые служат поставщиком ионов Ag^+ в раствор, а с другой — в стабилизации образующихся наночастиц. Восстановительная активность комплексонов при получении золей серебра не проявляется. При синтезе золей золота комплексоны выполняют роль восстановителя, одновременно являясь стабилизаторами образующихся наночастиц, как в случае образования серебряных наночастиц.

Установленная возможность получения золей серебра и золота с разными свойствами при использовании комплексонов указывает на перспективность их практического применения в SERS-измерениях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Rosi N. L., Mirkin C. A.* Nanostructures in Biodiagnostics // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105, № 4. P. 1547–1556.
2. *De la Fuente J. M., Penades S.* Multifunctional Glyconanoparticles : Applications in Biology and Biomedicine // *Biochim. Biophys. Acta.* 2006. Vol. 1760, № 4. P. 636–643.
3. *Takeoka S.* Design and Modification of Nanoparticles for Blood Substitutes // *Organ Microcirculation.* Tokyo : Springer, 2006. Vol. 13. P. 35–41.
4. *Heard S. M., Grieser F., Barraclough C. G.* [et al.]. The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis // *J. Coll. and Interface Sci.* 1983. Vol. 93, №. 2. P. 545–558.
5. *Johansson P.* Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, 035427.
6. *Татарчук В. В., Добролюбова Ю. О., Дружинина И. А.* [и др.]. Простой синтез наночастиц золота в водном растворе акриламида // *Журн. неорг. химии.* 2016. Т. 61, № 4. С. 559–568.
7. *Kimling J., Maier M., Okenve B.* [et al.]. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 15700–15707.
8. *Njagi John I., Goia Dan V.* Nitrilotriacetic acid: A novel reducing agent for synthesizing colloidal gold // *J. Coll. and Interface Sci.* 2014. Vol. 421. P. 27–32.
9. *Fabrizianos Von A., Athanassiou S., Lieser K. H.* Darstellung stabiler Hydrosol von Gold und Silber durch Reduction mit Athylendiamintetraessigsäure // *Z. Naturforschg.* 1963. Vol. 18b. P. 612–617.
10. *Bonggotetsakul Ya Ya N., Catrall Robert W., Kolev Spas D.* The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent // *J. Membrane Sci.* 2011. Vol. 379, № 1–2. P. 322–329.
11. *Li G., Li D., Zhang L.* [et al.]. One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. P. 9868–9873.
12. *Ghosh P., Han G., De M.* [et al.]. Gold nanoparticles in delivery applications // *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2008. Vol. 60. P. 1307–1315.
13. *Bokshits Yu. V., Osipovich N. P., Strel'tsov E. A.* [et al.]. Underpotential deposition of lead on silver and gold colloid: a novel way examining bimetallic nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2004. Vol. 242. P. 79–83.
14. *Шевченко Г. П., Потапенко Л. Т., Бокишиц Ю. В.* [и др.]. Формирование коллоидных частиц Ag–Au в водном растворе // *Вест. НАН Беларуси.* 2003. № 1. С. 33–36.
15. *Krishnan K., Plane R. A.* Raman spectra of ethylenediaminetetraacetic acid and its metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90. P. 3195–3200.
16. *Guzonas D. A.* SERS and normal Raman spectroscopic studies of the silver electrode KCl+EDTA solution interface // *J. Electroanal. Chem.* 1983. Vol. 150. P. 457–468.
17. *Wetzel H., Pettinger B., Wenning U.* Surface-enhanced raman scattering from ethylenediaminetetraacetic-disodium salt and nitrate ions on silver electrodes // *Chem. Phys. Lett.* 1980. Vol. 75. P. 173–178.

18. *Shevchenko G. P., Zhuravkov V. A., Tretyak E. V.* [et al.]. Special features of synthesis of silver hydrosols in the presence of the Na_2EDTA // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. Vol. 446. P. 65–70.
19. *Martell A. E., Smith R. M.* Critical Stability Constants // London Plenum Press. 1974. In 4 volumes. Vol. 1.
20. *Pribil R.* Analytical Applications of EDTA and Related Compounds // Oxford. Pergamon Press. 1972.
21. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии // М.: Химия, 1971.
22. *Миронов И. В., Цвелодуб Л. Д.* Хлорогидроксокомплексы золота(III) в водных щелочных растворах // *Журн. неорг. химии*. 2000. Т. 45, № 4. С. 706–711.
23. *Pakalapati S. N. R., Popov B. N., White R. E.* Anodic Oxidation of Ethylenediamine-tetraacetic Acid on Platinum Electrode in Alkaline Medium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 5. P. 1636–1643.

Поступила в редакцию 20.02.2017