

УДК 543.422;543-4;544.77

ТРЕУГОЛЬНЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ СЕРЕБРА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ В МЕТОДАХ ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2024 г. А. А. Фурлетов^а, *, В. В. Апяри^а, С. Г. Дмитриенко^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

* e-mail: aleksei_furletov@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.

После доработки 09.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Сферические наночастицы серебра стали классическими нанообъектами, обладающими выраженными оптическими характеристиками, что привлекает к ним значительное внимание исследователей в области молекулярной абсорбционной спектроскопии, тест-методов и других сферах аналитической химии. Тем не менее сильное влияние морфологии на спектральные особенности наночастиц серебра создает благоприятную основу для изучения объектов несферической морфологии. Одним из интересных примеров таких объектов являются треугольные нанопластины (ТНП). Их химические и спектральные особенности открывают обширные перспективы для исследований в области применения ТНП серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, дальнейшей интенсификации которых могут способствовать систематизация и обобщение основных сведений о вариантах получения и применения ТНП серебра в качестве аналитических реагентов. В статье, основывающейся на данных литературы и личном опыте авторов, представлена информация об основных способах синтеза этих нанообъектов, а также рассмотрены направления применения ТНП серебра и их композитных материалов в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Обсуждено влияние природы аналитов на характеристики их определения с помощью ТНП серебра, представлены примеры определения неорганических соединений и биологически активных органических веществ.

Ключевые слова: треугольные нанопластины, поверхностный плазмонный резонанс, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, нанокompозит, наночастица, оптический сенсор.

DOI: 10.31857/S0044450224010084, EDN: lcncxz

Наночастицы серебра и композитные материалы на их основе находят все более широкое применение в аналитической химии. Их используют для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, для придания каталитических и бактерицидных свойств материалам, а также при разработке различного рода сенсоров, среди которых важное место занимают оптические.

Необычные оптические свойства наночастиц серебра обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса: в спектрах поглощения и рассеяния металлических наночастиц присутствует широкая интенсивная полоса в видимой области, положение и форма которой сильно зависят от морфологии частиц и состояния их поверхностного слоя.

Основное число публикаций посвящено исследованию и применению в химическом анализе сферических наночастиц серебра и материалов на их основе. Значительно меньше работ посвящено синтезу и изучению анизотропных наночастиц серебра, в частности треугольных нанопластинок (рис. 1).

Из рисунка видно, что работ по ТНП серебра примерно в пять раз меньше, чем по сферическим наночастицам. В то же время можно заметить, что, начиная с 2020 г., работы, связанные с применением в аналитической химии ТНП серебра, интенсифицировались. Это может свидетельствовать о смещении интереса исследователей в сторону данных нанообъектов.

По-видимому, немаловажен вклад в эту тенденцию специфики химико-аналитических

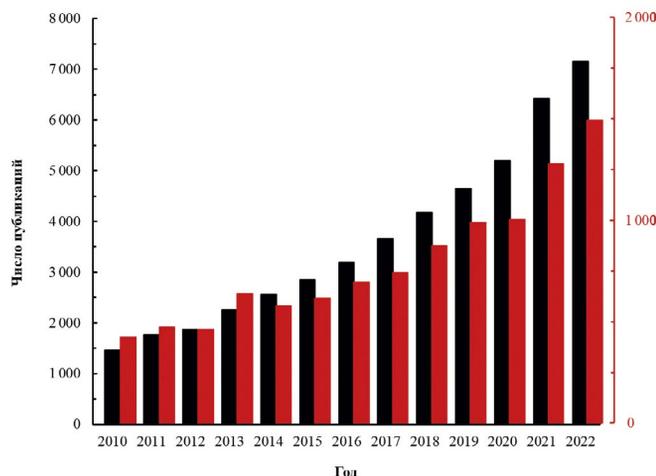


Рис. 1. Гистограмма, отражающая количество научных публикаций за период с 2010 г. по 2022 г. включительно, посвященных сферическим наночастицам серебра (■) и треугольным нанопластинам серебра (■). Поисковые запросы Science Direct: silver spherical и silver triangular соответственно.

характеристик ТНП, в частности оптических свойств. Особенности ТНП серебра, связанные с морфологией, могли бы сыграть решающую роль в разработке принципиально новых способов определения соединений. Высокая чувствительность этих наночастиц в отношении многих аналитов в сочетании с относительной простотой получения и нестандартными способами возникновения аналитического сигнала делают их перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам.

Проявление аналитического сигнала в виде спектральных изменений в видимой области открывает широкие возможности применения ТНП серебра в сочетании с такими простыми, дешевыми и экономически эффективными методами химического анализа, как спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, цветометрия и визуальная колориметрия.

Данное сочетание, в свою очередь, создает хорошую основу для массового использования методик анализа с применением этих нанообъектов, в том числе людьми, не являющимися профессиональными химиками-аналитиками. В то же время невысокая стоимость и простота аналитических процедур с участием ТНП серебра могут быть эффективно использованы при реализации предварительного скрининга проб перед их детальным анализом высокоинформативными, но дорогостоящими методами, такими как, например, высокоэффективная жидкостная

хроматография с различными вариантами детектирования аналитического сигнала.

В нашей статье обсуждены основные способы синтеза треугольных нанопластинок серебра и рассмотрены направления их применения в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

СИНТЕЗ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА

Описано большое число способов синтеза наночастиц благородных металлов. Тем не менее наиболее удобным с точки зрения лабораторной практики следует считать химическое восстановление [1, 2]. Суть метода сводится к восстановлению ионов серебра(I) в присутствии стабилизатора, обеспечивающего агрегативную, морфологическую и химическую стабильность образующейся коллоидной системы. В роли стабилизаторов могут выступать органические молекулы [3], полимеры [4–7] или поверхностно-активные вещества [8, 9].

Если введение в систему избытка восстановителя нежелательно или стоит задача получения ТНП с высокой степенью монодисперсности, перспективным может оказаться фотохимический подход к синтезу. Он состоит в воздействии на раствор, содержащий сферические наночастицы серебра, электромагнитного излучения определенного спектрального диапазона. Путем подбора энергии источника электромагнитного излучения в процессе синтеза можно контролировать морфологию, размер и распределение по размерам образующихся наночастиц [10–14].

Известны также биологические и биохимические способы синтеза треугольных нанопластинок серебра. Они основаны на восстановлении ионов серебра(I) с помощью различных биологических систем или получаемых из них компонентов [15, 16]. Несмотря на то, что методы этой группы относятся к сфере “зеленой” химии, их не следует считать распространенными в лабораторной практике из-за сравнительной трудоемкости и относительно малой изученности.

Процесс образования наночастиц является достаточно сложным и включает в себя, как правило, ряд последовательных стадий: возникновение отдельных атомов, появление частиц-затравок (нуклеация), их рост до определенного размера и формирование наночастиц той или иной морфологии, что, как правило, контролируется

действием стабилизирующего агента или влиянием внешних условий (электромагнитного излучения определенного спектрального диапазона, ультразвука и др.).

Одновременно достигается стабилизация получившейся коллоидной системы [17]. Принципиальная схема синтеза треугольных нанопластинок серебра с использованием различных подходов представлена на рис. 2.

Геометрические параметры (длину ребра, толщину и радиус кривизны угла) и степень дисперсности образующихся ТНП серебра регулируют варьированием природы и концентрации стабилизатора, значения pH среды и/или интенсивности электромагнитного излучения, воздействующего на реакционную смесь.

Особенности и сравнительные характеристики основных групп методов синтеза треугольных нанопластинок серебра представлены в табл. 1. Рассмотрим некоторые особенности главных методов синтеза ТНП более детально.

Химическое восстановление. Предложенный в 1951 г. для получения наночастиц золота *метод Туркевича* (или *цитратный метод*) [18], как было показано позже, перспективен и для получения наночастиц серебра различной морфологии [19], в том числе ТНП. В качестве восстановителя и стабилизатора в этом методе используют цитрат натрия, который восстанавливает ионы серебра при нагревании в водном растворе. Цитратный метод позволяет получать наночастицы серебра различной морфологии с размерами от 30 до 200 нм [20–22].

Размер и морфология образующихся наночастиц сильно зависят от pH раствора. При $\text{pH} > 8.3$ восстановление ионов Ag^+ происходит сравнительно быстро, что объясняется выраженными восстановительными свойствами цитрат-ионов в щелочной среде. В этом случае наблюдается образование сферических и стержнеобразных наночастиц со средним размером 30–60 нм. При $\text{pH} < 6.1$ образующиеся наночастицы имеют тригонально-призматическую и гексагональную морфологию, что объясняется существенно более низкой скоростью восстановления ионов Ag^+ . При этом размер наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составляет 70–96 нм.

К достоинствам цитратного метода синтеза ТНП серебра следует отнести его простоту, низкую стоимость, экологическую безопасность и отсутствие необходимости вводить в реакционную смесь какие-либо дополнительные стабилизаторы. К недостаткам можно отнести трудности контроля морфологии, размеров и степени агрегации наночастиц, а также необходимость нагревания.

В настоящее время наиболее распространенным способом получения ТНП серебра как в гомогенных, так и в гетерогенных системах является *борогидридный метод*. В качестве восстановителя в нем используют тетрагидридоборат (борогидрид) натрия, NaBH_4 , а стабилизатором чаще всего является цитрат натрия. Для контроля морфологии и размеров наночастиц в систему добавляют пероксид водорода и дополнительный органический компонент-стабилизатор, например, поли(N-винил-2-пирролидон) [23–25].

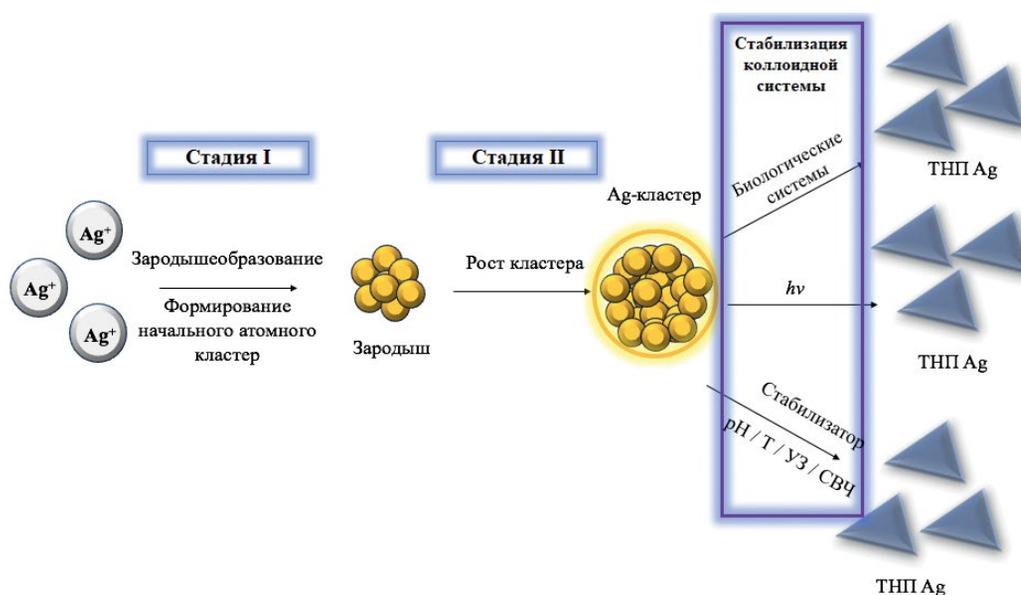


Рис. 2. Принципиальная схема синтеза треугольных нанопластинок серебра с использованием различных подходов.

Таблица 1. Особенности и сравнительные характеристики основных групп методов синтеза треугольных нанопластинок серебра

Группа методов	Особенности	Достоинства	Недостатки
Химическое восстановление	Ag ⁺ восстанавливают в присутствии стабилизатора, что приводит к образованию в растворе призматических наночастиц-затравок небольшого размера. Затем эти наночастицы выдерживают в маточном растворе при определенной температуре и значении pH, что приводит к формированию более крупных структур	Небольшая продолжительность синтеза, отсутствие необходимости применять сложное и дорогостоящее оборудование	Токсичность отдельных реагентов. Необходимость введения в систему восстановителя и других реагентов. Не очень высокая воспроизводимость геометрических параметров ТНП серебра. Наночастицы имеют полимодальное распределение по размерам
Фотохимические	На раствор, содержащий сферические нанокластеры или наночастицы серебра, воздействуют электромагнитным излучением определенного спектрального диапазона, в результате чего формируются анизотропные наночастицы	Высокий выход целевых наночастиц. В процессе синтеза можно контролировать размер и распределение по размерам образующихся наночастиц	Большая продолжительность синтеза, сложное оборудование, необходимость строгого контроля условий проведения синтеза
Биологические, биохимические	Основные подходы к синтезу связаны с восстановлением ионов серебра с помощью микроорганизмов, клеток растений и бактерий с использованием макромолекул пептидов, биополимеров и нуклеиновых кислот в качестве стабилизаторов	Отсутствие токсичных реагентов, потенциальная биосовместимость полученных наночастиц	Сравнительная сложность, трудоемкость и малая изученность методов

В отличие от цитратного метода, борогидридный синтез проводится при комнатной температуре и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Толщина и, в меньшей степени, длина ребра образующихся ТНП серебра зависит от концентрации борогидрида натрия и изменяется от ~8 нм (при использовании 0.3 мМ NaBH₄) до ~4 нм (при использовании 0.8 мМ NaBH₄) [1].

Достоинствами борогидридного метода являются простота реализации, возможность варьирования в широких пределах природы модификатора наночастиц и параметров синтезируемых ТНП. В качестве недостатков можно отметить необходимость строгого контроля условий проведения реакции (прежде всего концентрации реагирующих веществ, скорости прибавления NaBH₄ и интенсивности перемешивания реакционной смеси),

а также относительно высокую токсичность борогидрида натрия и продуктов его окисления.

Фотохимические методы синтеза. Показано, что использование электромагнитного излучения с длиной волны от 400 до 750 нм позволяет получать ТНП серебра. Вероятно, роль электромагнитного излучения в данном случае заключается в иницировании образования небольших тригонально-призматических затравок, которые в процессе роста превращаются в более крупные наноструктуры [1].

Сферические наночастицы серебра могут быть также превращены в ТНП, что показано на примере облучения раствора, содержащего цитрат натрия и динатриевую соль бис(*n*-сульфатофенил)фенилфосфина [26].

Образовавшийся в ходе экспериментов коллоидный раствор содержал ТНП серебра с длиной ребра около 100 нм и максимумом полосы поглощения в ближней инфракрасной области ($\lambda_{\text{max}} \sim 825$ нм). Установлено, что основными интермедиатами при фотоиндуцированном образовании ТНП серебра являются наночастицы стержнеобразной и трапециевидной морфологии [10]. Распределение образующихся частиц по размерам зависит от степени монохроматичности электромагнитного излучения, падающего на реакционную систему, и длительности его воздействия [11].

В некоторых методах для получения ТНП серебра использовали ближнее ультрафиолетовое излучение с длиной волны от 200 до 400 нм. Показано, что в результате синтеза получают наноструктуры различной морфологии, в том числе ТНП [27]. Негативным аспектом использования УФ-излучения является сильный разогрев реакционной смеси, который приводит либо к агрегации, либо к фрагментации наночастиц.

Фотохимические методы синтеза ТНП серебра характеризуются надежностью и высоким выходом наночастиц. К другим достоинствам этой группы методов следует отнести простоту контроля процесса синтеза ТНП путем регулирования интенсивности источника излучения, возможность получения монодисперсных наночастиц и направленного синтеза ТНП с заданными геометрическими и спектральными характеристиками путем подбора оптимальной длины волны источника излучения. Недостатками фотохимических методов, сдерживающими их повсеместное применение, являются длительность синтеза, а также относительная сложность и высокая стоимость оборудования.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА

Известно, что оптические свойства металлических наночастиц значительно отличаются от свойств металлов в макроразмерном состоянии. В металлических наночастицах валентные электроны атомов делокализованы по всему объему кристаллической решетки. В результате в кристаллической решетке образуется так называемый электронный газ, при взаимодействии которого с переменным электромагнитным излучением на определенных частотах наблюдается эффект увеличения амплитуды колебаний электронов, выражающийся в появлении интенсивной и широкой полосы поглощения в видимой

области спектра. Описанный процесс называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ППР), а совместно колеблющиеся электроны – квазичастицами-плазмонами.

Поскольку между электронами и ядром существует кулоновская сила притяжения, электроны на поверхности способны совершать колебания относительно ядерной подсистемы. Частота этих колебаний определяется четырьмя факторами: электронной плотностью на поверхности наночастицы, эффективной массой электронов, величиной и формой распределения поверхностного заряда [28].

Коллективное колебание валентных электронов в двух направлениях называют дипольным плазмонным резонансом частицы, а в случае колебаний в четырех различных направлениях – квадрупольным плазмонным резонансом. Данные оптические явления описаны как для сферических наночастиц серебра, так и для ТНП [29–31].

На рис. 3 представлены оптические спектры поглощения водных растворов ТНП серебра с различной длиной ребра, в которых наблюдается интенсивная полоса ППР с максимумом, положение которого изменяется от 400 до 700 нм в зависимости от геометрических характеристик наночастиц [32].

Следует отметить, что для изотропных наночастиц серебра в спектрах поглощения наблюдается одна полоса поверхностного плазмонного резонанса. Для анизотропных наночастиц, к которым относятся ТНП серебра, различные ориентации по отношению к падающей электромагнитной волне неравноценны, что проявляется в возникновении дополнительных максимумов поглощения [33].

В случае синтеза ТНП методом химического восстановления оптические характеристики системы можно задать, варьируя концентрацию реагентов. Например, рис. 4 иллюстрирует значительное влияние на спектральные характеристики ТНП серебра концентрации используемого раствора NaBH_4 .

Увеличение концентрации NaBH_4 от 25 до 35 мМ приводит к возрастанию интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса в области 625 нм, что свидетельствует об увеличении выхода наночастиц при незначительных изменениях их геометрических параметров.

Дальнейшее повышение концентрации NaBH_4 до 100 мМ приводит к батохромному смещению полосы поверхностного плазмонного

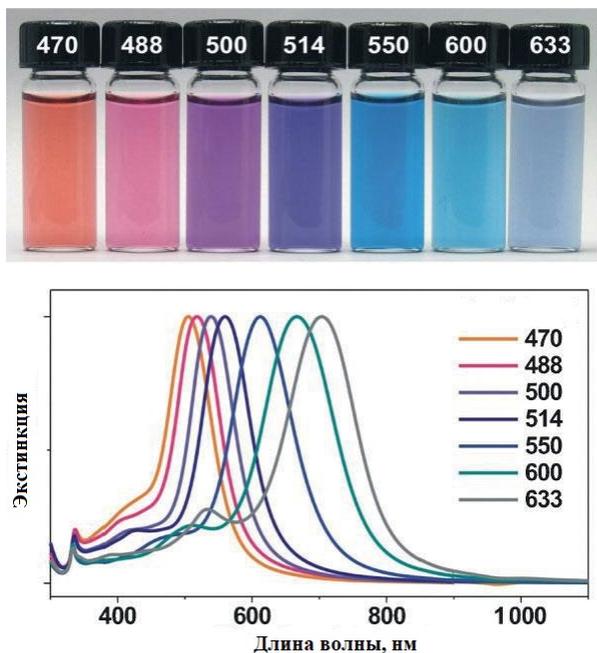


Рис. 3. Оптические спектры поглощения и соответствующие им растворы треугольных нанопластинок серебра с различной длиной ребра. Числа на крышках флаконов и спектрах соответствуют длине волны облучения (нм), которое было использовано для получения данных наночастиц [32].

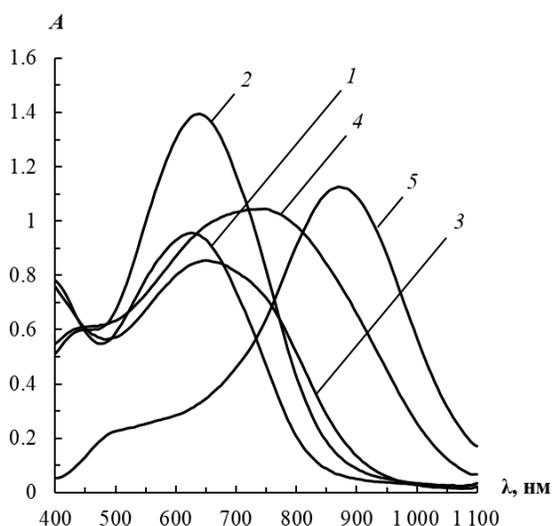


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов наночастиц серебра, полученных борогидридным методом. $c(\text{NaBH}_4)$, мМ: 25 (1), 35 (2), 45 (3), 70 (4), 100 (5); $c(\text{поли}(\text{N-винил-2-пирролидон})) = 21$ мкМ.

резонанса в область 900 нм, что, вероятно, отвечает образованию ТНП серебра с большей длиной ребра. При использовании 45–70 мМ растворов NaBH_4 в спектрах поглощения наночастиц присутствует широкая полоса ($625 \text{ нм} < \lambda_{\text{max}} < 900 \text{ нм}$), отвечающая смеси ТНП серебра с

различными геометрическими и спектральными характеристиками.

Таким образом, изменение всего в три раза концентрации реактива, используемого при синтезе ТНП, приводит к спектральному сдвигу практически на 300 нм, что, безусловно, интересно с точки зрения получения нанореагентов с варьируемыми в широких пределах оптическими характеристиками, но в то же время доказывает необходимость строгого контроля условий синтеза.

Зависимость формы и положения полосы локализованного ППР ТНП серебра от величины диэлектрической проницаемости среды вблизи поверхности приводит к тому, что любое изменение в их окружении или состоянии поверхностного слоя приводит к изменению их оптических свойств [34, 35]. Благодаря этому ТНП серебра находят в последние годы все более широкое применение в химическом анализе, поскольку взаимодействие определяемых соединений с аквазолями и композитами ТНП серебра часто приводит к изменению интенсивности, положения максимума, а иногда и формы полосы локализованного ППР.

СТРАТЕГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Наличие широкой и интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра, устойчивость коллоидных растворов ТНП серебра и сильная зависимость их спектральных характеристик от геометрических параметров и степени агрегации наночастиц обуславливают возможность применения аналитических систем на основе ТНП серебра в спектрофотометрии.

Основные варианты использования ТНП серебра в спектрофотометрии можно разделить на четыре направления, которые основаны на окислении наночастиц, изменении степени их агрегации, геометрических параметров и формировании поверхностного слоя. Рассмотрим данные направления последовательно.

Определение веществ, вызывающих окисление наночастиц. В отличие от золота, традиционно используемого для получения плазмонных наночастиц, серебро является электрохимически активным металлом ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ В}$) и относительно легко окисляется достаточно сильными окислителями, например, пероксидами [36, 37]. Показано, что при взаимодействии ТНП серебра

с пероксидом водорода и надуксусной кислотой уменьшается интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса ТНП серебра, особенно в случае взаимодействия с надуксусной кислотой [38].

В случае *трет*-бутилгидропероксида, содержащего объемный *трет*-бутильный радикал, изменения проявляются в гораздо меньшей степени. При проведении экспериментов с *трет*-бутилпероксибензоатом и ди(*трет*-бутил)пероксидом, которые содержат в своих молекулах двузамещенную пероксогруппу и стерически объемные *трет*-бутильные радикалы, аналитический сигнал незначительно отличается от нуля (рис. 5).

Полученные данные указывают на то, что окислению наночастиц способствует уменьшение размеров заместителей в молекулах пероксидов и увеличение их электроноакцепторных свойств. По-видимому, механизм окисления ТНП серебра пероксидом водорода аналогичен описанному в работе [39] механизму взаимодействия со сферическими наночастицами серебра и включает в себя координацию пероксида водорода по вакантным орбитальным поверхностным атомам серебра и одноцентровое взаимодействие с формированием хемосорбированного пероксида.

Наблюдаемые спектральные изменения могут быть положены в основу спектрофотометрических способов определения пероксидов. В табл. 2 приведены выбранные условия и аналитические характеристики предложенного способа определения пероксида водорода, *трет*-бутилгидропероксида и надуксусной кислоты с помощью ТНП серебра.

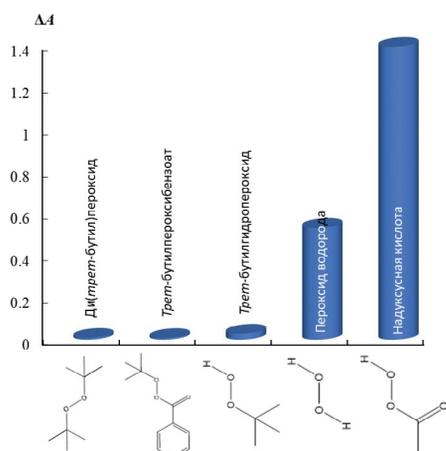


Рис. 5. Изменение оптической плотности растворов треугольных нанопластинок серебра в зависимости от природы пероксида. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{пероксид}) = 0.1 \text{ мМ}$, $\text{pH } 6$, $t = 10 \text{ мин}$ [38].

Наименьший предел обнаружения достигнут в случае надуксусной кислоты. Диапазоны определяемых содержаний во всех случаях составляют около одного порядка величины. Определению пероксида водорода не мешает тысячекратный избыток (по массе) катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ; анионов NO_3^- и CH_3COO^- , а также 50-кратный избыток катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} . Мешают определению (по массе) катионы Fe^{3+} (1:10), Ni^{2+} (1:10), Cr^{3+} (1:50); анионы Br^- (1:10), I^- (1:1).

Еще одним примером использования процессов окисления ТНП серебра в химическом анализе является определение ртути(II) [40]. Установлено, что при добавлении ртути(II) к ТНП серебра уже через несколько минут изменяется интенсивность их окраски. В спектрах поглощения наночастиц наблюдаются уменьшение интенсивности полосы ППР и ее гипсохромное смещение.

По аналогии с данными о взаимодействии ртути(II) со сферическими наночастицами серебра [41–43] можно предположить, что такие изменения связаны с окислением ТНП серебра ионами ртути(II). Предел обнаружения ртути(II) равен 22 мкг/л, диапазон определяемых содержаний составляет от 70 мкг/л до 1 мг/л.

Определение веществ, вызывающих агрегацию наночастиц. Процессы агрегации металлических наночастиц лежат в основе классического варианта детектирования аналитов, связывающихся с поверхностью металла и меняющих коллоидную стабильность системы [44]. К таким аналитам относят тиосоединения, образующие прочную связь с поверхностными атомами золота и серебра. Наличие тех или иных функциональных групп в составе аналита может существенно влиять на поверхностный заряд наночастиц и, следовательно, на аналитические характеристики способа определения.

Изучено взаимодействие ТНП серебра с рядом структурно родственных тиосоединений, различающихся природой и числом функциональных групп, а также формой существования в водном растворе [45]. Установлено, что при взаимодействии тиосоединений с ТНП серебра уменьшается интенсивность полосы ППР наночастиц и появляется полоса поглощения агрегатов ТНП в длинноволновой области спектра, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации тиосоединения в растворе.

Значительные изменения спектральных характеристик наблюдаются при взаимодействии наночастиц с цистеамином и 2-меркаптоэтанолом,

Таблица 2. Условия и аналитические характеристики способа определения пероксидов с помощью треугольных нанопластинок серебра ($c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$) [38]

Пероксид	Условия определения		Аналитические характеристики		
	t , мин	pH	Уравнение градуировочного графика (c , мМ)	c_{min} , мкМ	ДОС, мкМ
НУК	15	5–6	$\Delta A = 106.3c$ ($r^2 = 0.990$)	0.08	0.25–6
H_2O_2	10	5–7	$\Delta A = 5.696c$ ($r^2 = 0.991$)	1.6	5–60
m -БГП	20	5–7	$\Delta A = 0.376c$ ($r^2 = 0.990$)	24	72–600

Примечание: НУК – надуксусная кислота, m -БГП – *трет*-бутилгидропероксид, ДОС – диапазон определяемых содержаний.

в меньшей степени – с цистеином и 3-меркаптопропионой кислотой (рис. 6). Вероятно, механизм взаимодействия ТНП серебра с тиосоединениями включает в себя хемосорбцию аналита по группе $-\text{SH}$ на поверхности наночастиц и последующую их агрегацию за счет образования межмолекулярных связей.

Предложен механизм агрегации ТНП серебра под воздействием цистеина [46]. Он включает в себя образование межмолекулярных водородных связей цистеин–цистеин между карбоксильной и протонированной аминогруппой двух разных молекул. Однако тот факт, что схожие агрегативные явления наблюдаются и в случае, когда в молекуле аналита отсутствуют карбоксильная (цистеамин), амино- (3-меркаптопропионая кислота) или и та, и другая (2-меркаптоэтанол) группы, позволяет предположить, что механизм взаимодействия несколько иной и, вероятно, включает в себя участие цитрат-ионов на поверхности ТНП серебра.

Наблюдаемые спектральные изменения положены в основу способов спектрофотометрического определения органических тиосоединений. В качестве аналитического сигнала использовали уменьшение величины оптической плотности раствора в максимуме полосы ППР ТНП серебра (ΔA). В табл. 3 приведены аналитические характеристики способов. Разработанный способ определения цистеина применен для анализа биологически активных добавок, лекарственных препаратов и пивных дрожжей.

Определение веществ, вызывающих изменение геометрических параметров наночастиц. Значительное отличие оптических характеристик

ТНП по сравнению, например, со сферическими наночастицами серебра связано с их нетривиальной морфологией. О наличии веществ, вызывающих ее изменение, можно судить по возникающим спектральным эффектам, как правило, сводящимся к значительным смещениям полосы ППР и соответствующей смене цвета раствора.

Треугольные нанопластины серебра нашли применение для визуально-колориметрического

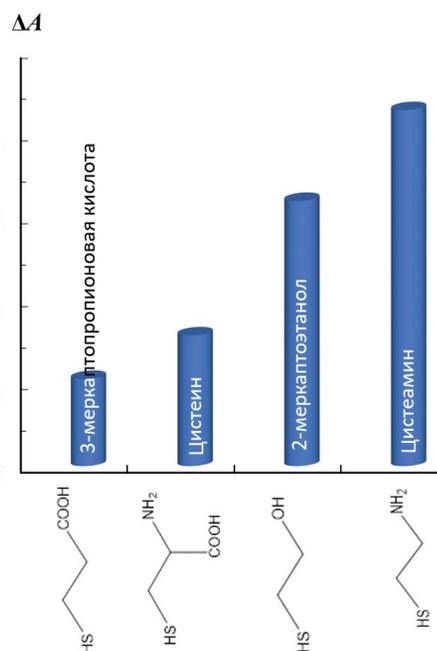


Рис. 6. Изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения треугольных нанопластинок серебра в зависимости от природы тиола. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{тиол}) = 0.10 \text{ мг/л}$, pH 5, $t = 15 \text{ мин}$ [45].

Таблица 3. Аналитические характеристики способа определения органических тиосоединений с помощью треугольных нанопластинок серебра ($c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $t = 15 \text{ мин}$, $\text{pH } 5.0$) [45]

Определяемое соединение	Уравнение градуировочного графика (c , мкМ)	c_{min} , мкМ	ДОС, мкМ	s_{r}^*
Цистеамин	$\Delta A = 0.566c$ ($r^2 = 0.993$)	0.03	0.08–1.3	0.03
2-Меркаптоэтанол	$\Delta A = 0.425c$ ($r^2 = 0.992$)	0.04	0.10–1.7	0.03
Цистеин	$\Delta A = 0.340c$ ($r^2 = 0.993$)	0.05	0.16–2.1	0.02
3-Меркаптопропионовая кислота	$\Delta A = 0.188c$ ($r^2 = 0.995$)	0.09	0.28–2.8	0.04

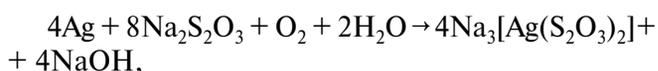
* Значения приведены для концентраций, соответствующих серединам градуировочных зависимостей.

и спектрофотометрического определения галогенид- и псевдогалогенид-ионов [47]. В работе [48] описан способ определения иодид-ионов с помощью немодифицированных ТНП серебра, которые получали борогидридным методом.

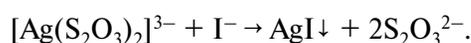
Установлено, что в присутствии иодида калия окраска раствора практически мгновенно изменяется с фиолетовой на желтую. При этом в спектре поглощения наночастиц уменьшается интенсивность полосы ППР при длине волны 558 нм и появляется новая полоса при 416 нм, амплитуда которой увеличивается при увеличении концентрации иодид-ионов в системе. Наблюдаемые спектральные изменения авторы работы объясняют изменением морфологии наночастиц серебра.

Острые углы ТНП серебра характеризуются высокой химической активностью и могут адсорбировать на своей поверхности иодид-ионы, имеющие высокое сродство к серебру. Вследствие этого форма наночастиц изменяется: острые углы ТНП становятся округлыми, и частицы как бы сплавляются. Благодаря контрастному изменению цвета раствора при введении в него иодид-ионов определение можно вести невооруженным глазом. Предел обнаружения иодид-ионов при визуальном-колориметрическом (ВК) определении достигает 0.1 мкМ, при спектрофотометрическом (СФ) определении — 8.8 нМ. Предложенный авторами работы подход успешно применен для определения содержания иодида в сушеных водорослях *Laminaria japonica Aresch.*

Интересный подход к определению иодид-ионов предложен авторами работы [49]. Использовали борогидридный метод для получения ТНП серебра, а в качестве модификатора наночастиц — тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Установлено, что при добавлении иодида калия к ТНП серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит ингибирование описанного процесса “плавления” ТНП серебра под действием иодид-иона. Предположительно, механизм взаимодействия в этом случае заключается в следующем. Координационные ионы $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, которые образуются в результате протекания реакции



могут реагировать с добавляемыми в реакционную смесь иодид-ионами с образованием нерастворимого в водной среде иодида серебра(I):



Приведенная выше реакция протекает практически количественно, поскольку для нее значение $\lg K$ составляет 2.84. Образующийся AgI способен адсорбироваться и накапливаться на поверхности ТНП, что приводит к “заморозке” морфологии наночастиц и, соответственно, цвета раствора. Нижняя граница определяемых содержаний иодид-ионов в случае ВК-определения составляет 0.1 мкМ, в случае СФ-определения — 1.0 нМ. Диапазон определяемых содержаний

в случае СФ-определения составляет 1.0 нМ – 1.0 мкМ. Определению иодид-ионов не мешают сопоставимые количества Br^- , BrO_3^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , HCO_3^- , NO_3^- , SCN^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Предложенный авторами этой работы подход успешно применен для определения содержания иодида в сушеных водорослях.

Помимо неорганических ионов к изменению морфологии может приводить наличие в системе некоторых органических молекул. Так, изучено взаимодействие ТНП серебра с катехоламинами и их метаболитами [50]. Взаимодействие с адреналином и допамином сопровождается гипсохромным сдвигом полосы ППР и изменением цвета, в то время как при взаимодействии с гомованилиновой и ванилилминдальной кислотами уменьшается ее интенсивность (рис. 7). Аналитическим сигналом может служить соответственно изменение положения или интенсивности полосы поглощения.

Для установления особенностей влияния заместителей на этот процесс изучено взаимодействие ТНП серебра с рядом структурно родственных катехоламинов соединений. По полученным спектрам поглощения построена диаграмма в координатах $\Delta A - \Delta \lambda$ (рис. 8).

Как видно, смещение полосы поглощения максимально в том случае, если молекула определяемого соединения содержит катехольный фрагмент и электронодонорный заместитель в алифатической цепи. Если молекула содержит только один незамещенный фенольный гидроксил и электроноакцепторный заместитель в алифатической цепи, наблюдается преимущественно изменение интенсивности полосы поглощения. Высказано предположение, что в механизм взаимодействия катехоламинов с ТНП серебра вносят вклад два процесса – изменение морфологии ТНП, реализующееся преимущественно в присутствии соединений, содержащих катехольный фрагмент, и агрегация наночастиц, зависящая от природы заместителей в алифатической цепи.

Отмечено, что можно выделить два типа градуировочных кривых: линейную и S-образную. Линейные зависимости получены для адреналина и его метаболита ванилилминдальной кислоты. Для гомованилиновой кислоты получена градуировочная зависимость с двумя линейными участками. S-Образные градуировочные зависимости наблюдаются для допамина и норадреналина.

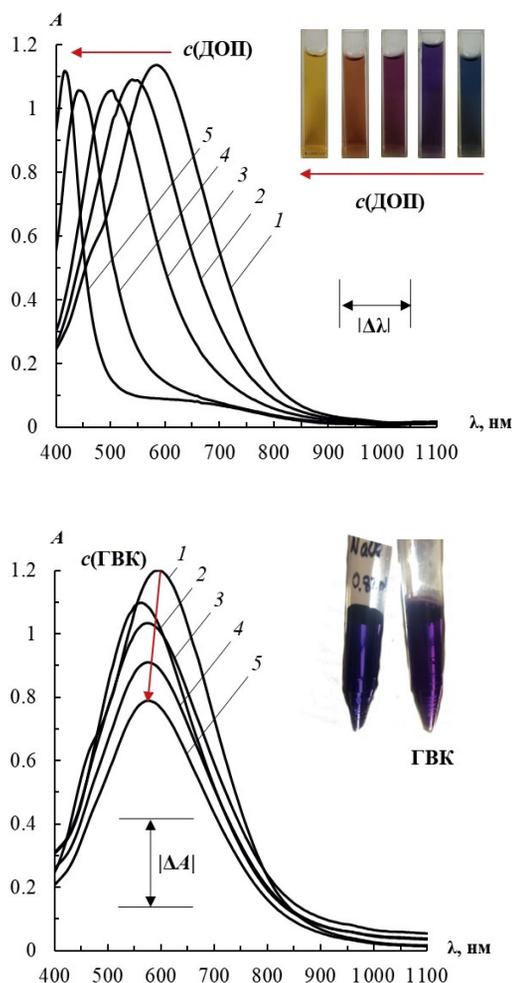


Рис. 7. Спектры поглощения треугольных нанопластинок серебра в присутствии допамина (ДОП) (а) и гомованилиновой кислоты (ГВК) (б). а: $c(\text{ДОП})$, мкМ: 0 (1), 140 (2), 160 (3), 180 (4), 200 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.13 \text{ мМ Ag}$, pH 4.9, $t = 2 \text{ мин}$. б: $c(\text{ГВК})$, мкМ: 0 (1), 25 (2), 250 (3), 1 000 (4), 2 500 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, pH 4.6, $t = 10 \text{ мин}$. [50].

Самый низкий предел обнаружения ($c_{\text{min}} = 0.3 \text{ мкМ}$) достигнут для гомованилиновой кислоты. Для адреналина и метаболитов возможно определение в широком диапазоне концентраций на микромолярном уровне. Для допамина, напротив, диапазон определяемых содержаний крайне узкий (140–180 мкМ) и лежит в области высоких концентраций, что, однако, перспективно для реализации порогового теста, например, при контроле качества лекарственных препаратов [50].

Определение веществ, вызывающих формирование поверхностного слоя наночастиц. Способность ионов серебра к восстановлению в присутствии ряда веществ, прежде всего органических восстановителей, может быть использована для

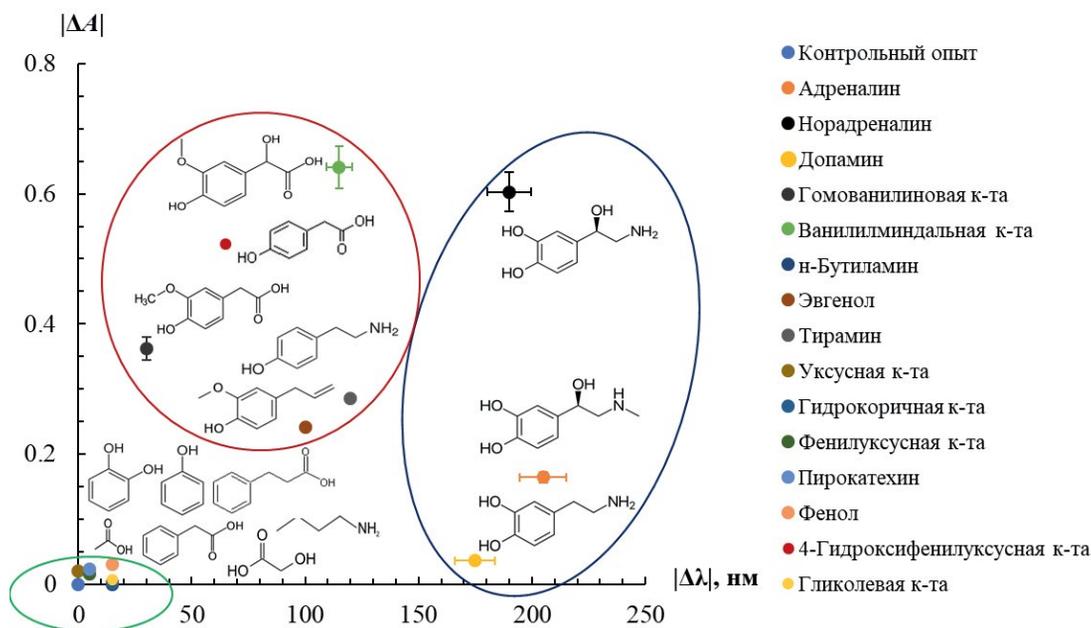


Рис. 8. Диаграмма изменения оптической плотности в максимуме полосы поверхностного плазмонного резонанса треугольных нанопластинок серебра ($|\Delta A|$) и величины ее гипсохромного сдвига ($|\Delta\lambda|$, нм) для ванилиминдальной кислоты (ВМК), гомованилиновой кислоты (ГВК), адреналина (АДР), норадреналина (НОР), допамина (ДОП) и ряда структурно родственных катехоламинам соединений. Положение каждого соединения на диаграмме отмечено маркером рядом с соответствующей формулой. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{ВМК}) = 80 \text{ мкМ}$, $c(\text{ГВК}) = 2\,500 \text{ мкМ}$, $c(\text{АДР}) = 70 \text{ мкМ}$, $c(\text{НОР}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{ДОП}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{соединение}) = 250 \text{ мкМ}$, $\text{pH } 5.0$, $t = 15 \text{ мин}$. [50].

формирования поверхностного слоя ТНП серебра. Поскольку оптические свойства наночастиц металлов зависят от их размера, укрупнение ТНП серебра в результате восстановления на их поверхности металла не может не отразиться на их спектральных характеристиках.

Изучено взаимодействие ТНП серебра с флавоноидами в присутствии AgNO_3 [51]. Показано, что оно сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы ППР наночастиц (рис. 9а). Помимо укрупнения ТНП наблюдается образование их агрегатов, существование которых подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии. В качестве аналитического сигнала можно использовать как величину ΔA , так и $\Delta\lambda$, зависимость которых от концентрации флавоноидов оказывается линейной (рис. 9б).

Более низкие пределы обнаружения и более широкий диапазон определяемых содержаний достигаются при использовании в качестве аналитического сигнала величины ΔA . Пределы обнаружения флавоноидов лежат на уровне 1–2 мкМ и увеличиваются в ряду морин < рутин = кверцетин < дигидрокверцетин. Верхняя граница диапазона определяемых содержаний

для всех изученных флавоноидов составляет 120 мкМ, $s_r = 0.03\text{--}0.04$.

Аналогичный подход предложен в работе [52] для спектрофотометрического определения L-аскорбиновой кислоты. Изучено влияние pH, времени взаимодействия, концентрации реагентов и посторонних соединений на величину аналитического сигнала. Предел обнаружения L-аскорбиновой кислоты в выбранных условиях равен 0.5 мг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 1.7–60 мг/л. Предложенный в работе подход применен для определения L-аскорбиновой кислоты в листовом зеленом чае и яблочном соке.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА В СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Возможность получения композитных материалов с наночастицами металлов, обладающих специфическими оптическими свойствами, открывает путь к созданию новых твердофазных

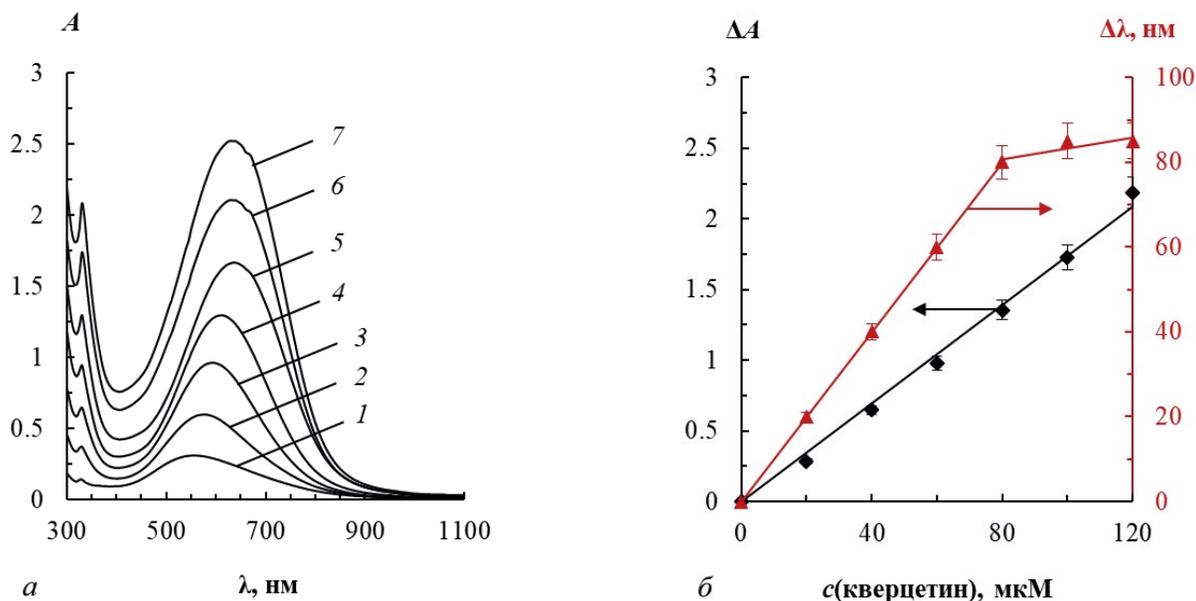


Рис. 9. а): Спектры поглощения треугольных нанопластинок серебра до (1) и после (2–7) взаимодействия с кверцетином в присутствии нитрата серебра(1); б): зависимости ΔA и $\Delta\lambda$ от концентрации кверцетина, соответствующие приведенным спектрам поглощения. $c(\text{кверцетин}), \text{мкМ}$: 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7); $c(\text{ТНП}) = 0.04 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 80 \text{ мкМ}$, $c(\text{AgNO}_3) = 0.20 \text{ мМ}$, $\text{pH } 6.5$, $t = 20 \text{ мин}$ [51].

аналитических реагентов на их основе. Использование таких реагентов сопряжено с возникновением аналитического сигнала в твердой фазе, поэтому наиболее целесообразно их сочетание с методами твердофазной спектроскопии, в частности со спектроскопией диффузного отражения.

В качестве носителей для получения твердофазных аналитических реагентов с наночастицами серебра можно использовать сорбенты различной природы – синтетические органические ионообменники, полимерные материалы, силикагели. Относительно недавно предложены новые композитные материалы на основе ТНП серебра, в которых в качестве носителей используются бумага [53–59] и пенополиуретаны на основе простых эфиров [60, 61].

Бумага в качестве матрицы для получения нанокompозитных материалов. Одна из важнейших задач аналитической химии – разработка простых, дешевых и экологически безопасных средств для оперативного внелабораторного анализа. Экономически и экологически оправданной стратегией в решении указанной задачи является нанесение химических реагентов на удобный в использовании носитель, например, бумажные тест-полоски [62–66].

Предложен способ получения композитных материалов на основе бумаги марки Whatman

Grade 113 и Whatman Grade 1 и ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(*N*-винил-2-пирролидоном) [53]. Нанокompозиты получали методом импрегнирования ТНП серебра на бумагу.

Показано, что импрегнирование позволяет добиться больших содержаний наночастиц в фазе нанокompозита по сравнению с сорбционным модифицированием, что позволяет работать с тонкими слоями материала. Одним из основных недостатков импрегнирования является неоднородность окраски получаемых нанокompозитов, влияние которой можно частично скомпенсировать, измеряя аналитический сигнал от разных участков такого композита и проводя его усреднение.

Показано также, что композитные материалы на основе бумаги и ТНП серебра сохраняют способность к ППР и могут быть использованы в роли резонансных систем химического анализа. Так, все они являются перспективными аналитическими формами для спектроскопии диффузного отражения и цветометрии.

В работе [54] предложен способ селективного определения хлорид-ионов Cl^- с использованием твердофазного аналитического реагента на основе реактивной индикаторной бумаги, модифицированной ТНП серебра. Предложенный

подход заключается в одновременном *in situ* превращении хлорид-ионов в молекулярный хлор и его динамической газовой экстракции с помощью устройства, представленного на рис. 10.

Детектирование хлора проводят с помощью бумажных тест-полосок, модифицированных ТНП серебра, с применением метода цифровой цветометрии. Применение динамической газовой экстракции позволяет значительно увеличить селективность определения хлорид-ионов [54, 55].

Предел обнаружения хлорид-ионов равен 0.04 мг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 0.1–1.5 мг/л. Определению не мешают распространенные неорганические ионы в количествах, превосходящих содержание хлорид-ионов как минимум в 7×10^4 раз.

Вследствие очень высокой селективности предложенного способа возможно прямое определение хлоридов в фармацевтических препаратах, речной воде и томатном соке без предварительной пробоподготовки. Предложенный подход может быть применен для определения и других аналитов, которые могут быть превращены в летучие производные.

Пенополиуретаны в качестве матрицы для получения нанокомпозитных материалов. Пенополиуретаны – группа газонаполненных пластмасс на

основе полиуретанов, на 85–90% состоящих из газовой фазы. К полиуретанам, в свою очередь, относят гетероцепные полимеры, содержащие значительное количество уретановых групп, а также простые эфирные –O–, сложные эфирные –C(O)–O–, амидные –C(O)–NH– и мочевиные –NH–C(O)–NH₂ функциональные группы; ароматические и алифатические радикалы. Такое многообразие функциональных групп создает возможности для образования межмолекулярных связей различной энергии и природы [67].

Показана возможность получения композитных материалов на основе пенополиуретана и ТНП серебра путем сорбционного модифицирования полимера из водного коллоидного раствора наночастиц [60]. Полученный материал может быть использован в роли твердофазного аналитического реагента для определения ртути(II) [61].

В выбранных условиях оценены аналитические характеристики способа. Предел обнаружения составил 50 мкг/л. Показано, что увеличение объема анализируемого раствора в 20 раз приводит за счет эффекта концентрирования к уменьшению предела обнаружения с помощью нанокомпозита до 5 мкг/л, чего нельзя достичь с использованием ТНП серебра в растворе.

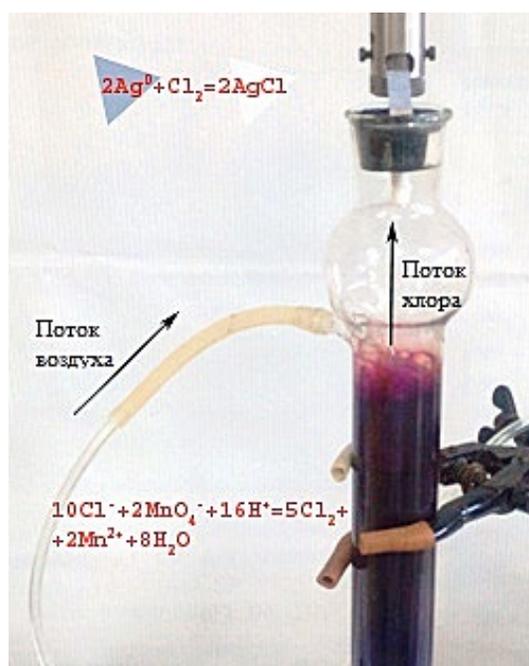
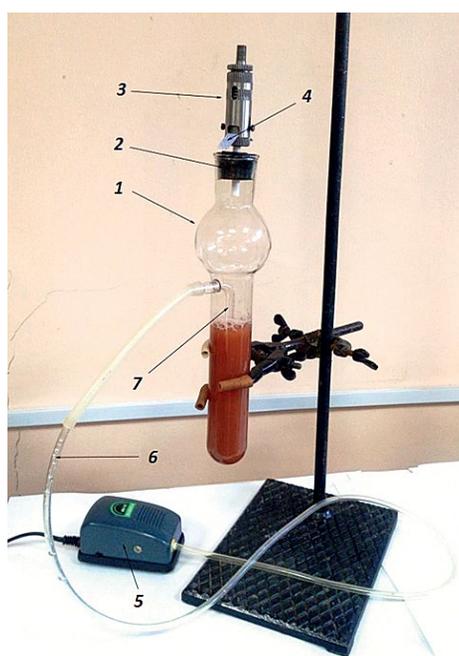


Рис. 10. Экспериментальная установка для проведения динамической газовой экстракции. 1 – стеклянный сосуд для анализируемого раствора (в данном случае – томатный сок); 2 – резиновая пробка; 3 – держатель для тест-полосок; 4 – бумажная тест-полоска; 5 – воздушный микрокомпрессор, 6 – полимерный шланг; 7 – стеклянный барботер (а). Схема одновременного *in situ* превращения хлорид-ионов в молекулярный хлор и его динамической газовой экстракции (б) [54].

В целом наноконпозиты проигрывают ТНП серебра в растворе по чувствительности. Однако их преимуществами являются более высокая селективность в присутствии неорганических ионов, удобство использования, отсутствие необходимости дозирования раствора реактива, простота детектирования сигнала с помощью дешевых и доступных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как калибратор мониторов или цифровая фотокамера.

* * *

Треугольные нанопластины серебра зарекомендовали себя как особый тип наночастиц серебра, перспективный для методов оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Их главными преимуществами перед традиционными для этих методов сферическими наночастицами являются наличие полосы ППР в длинноволновой части видимого спектра, обеспечивающей глубокую синюю окраску, легко воспринимаемую визуально, возможность регулирования в широких пределах спектральных характеристик путем варьирования условий синтеза, высокая чувствительность к изменению их состояния, легкость морфологических трансформаций как особого типа аналитической реакции.

Основными процессами с участием ТНП серебра, приводящими к значительным спектральным изменениям, следует считать их окисление, агрегацию, морфологическую трансформацию и формирование поверхностного слоя. Опыт изучения этих процессов в присутствии веществ разной природы позволяет сделать вывод о высоком потенциале треугольных нанопластинок серебра для анализа методами спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, цветометрии, в том числе цифровой, и визуальной колориметрии.

Исследование выполнено в рамках государственного задания тема № АААА-А21-121011990021-7 и при поддержке междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Millstone J.E., Hurst S.J., Métraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms // *Small*. 2009. V. 5. P. 646. DOI: 10.1002/sml.200801480
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Луничкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 242. DOI: 10.1070/rc2008v077n03abeh003751
3. Haber J., Sokolov K. Synthesis of stable citrate-capped silver nanoprisms // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 10525. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01362
4. Métraux G.S., Mirkin C.A. Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 412. DOI: 10.1002/adma.200401086
5. Wijaya Y.N., Kim J., Choi W.M., Park S.H., Kim M.H. A systematic study of triangular silver nanoplates: one-pot green synthesis, chemical stability, and sensing application // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 11705. DOI: 10.1039/c7nr03077k
6. Bahlol H.S., Foda M.F., Ma J., Han H. Robust synthesis of size-dispersal triangular silver nanoprisms via chemical reduction route and their cytotoxicity // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 674. DOI: 10.3390/nano9050674
7. Li K., Wu Q., Shan Y., Qiu S., Cui F., Lin Y., Chen Z., Guo C., Zheng T. Shape transformation of Ag nanoplates to triangular Ag nanoplates: Hydrogen peroxide is a magic reagent // *Integr. Ferroelectr.* 2016. V. 169. P. 22. DOI: 10.1080/10584587.2016.1162594
8. Yan Y., Chen K.-b., Li H.-r., Hong W., Hu X.-b., Xu Z. Capping effect of reducing agents and surfactants in synthesizing silver nanoplates // *T. Non-ferr. Metal. Soc.* 2014. V. 24. P. 3732. DOI: 10.1016/s1003-6326(14)63522-6
9. Hedge H., Santhosh C., Sinha R.K. Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. Article 105075. DOI: 10.1088/2053-1591/ab3d8c
10. Zhu Y., Yang S., Cai J., Yu Y., Meng M., Li X. Metamorphosis-like photochemical growth route for silver nanoprisms synthesis via the unrevealed key intermediates of nanorods and nanotrapezoids // *J. Nanoparticle Res.* 2014. V. 16. Article 2652. DOI: 10.1007/s11051-014-2652-3
11. Lu Y., Zhang C., Hao R., Zhang D., Fu Y., Moeendarbari S., Pickering C.S., Hao Y., Liu Y. Morphological transformations of silver nanoparticles in seedless photochemical synthesis // *Mater. Res. Express*. 2016. V. 3. Article 055014. DOI: 10.1088/2053-1591/3/5/055014
12. Takeshima N., Sugawa K., Noguchi M., Tahara H., Jin S., Takase K., Otsuki J., Tamada K. Synthesis of Ag nanoprisms with precisely-tuned localized surface plasmon wavelengths by sequential irradiation of light of two different wavelengths // *Chem. Lett.* 2020. V. 49. P. 240. DOI: 10.1246/cl.190888
13. Condorelli M., Scardaci V., D'Urso L., Puglisi O., Fazio E., Compagnini G. Plasmon sensing and enhancement of laser prepared silver colloidal nanoplates // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 475. P. 633. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.265

14. *Bordenave M.D., Scarpettini A.F., Roldán M.V., Pellegrini N., Bragas A.V.* Plasmon-induced photochemical synthesis of silver triangular prisms and pentagonal bipyramids by illumination with light emitting diodes // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 100. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.061
15. *Gan P.P., Li S.F.Y.* Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2012. V. 11. P. 169. DOI: 10.1007/s11157-012-9278-7
16. *Singh P., Kim Y.-J., Zhang D., Yang D.-C.* Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms // *Trends Biotechnol.* 2016. V. 34. P. 588. DOI: 10.1016/j.tibtech.2016.02.006
17. *Rocha T.C.R., Winnischofer H., Westphal E., Zanchet D.* Formation kinetics of silver triangular nanoplates // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 2885. DOI: 10.1021/jp0660637
18. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday. Soc.* 1951. V. 11. P. 55. DOI: 10.1039/d9511100055
19. *Lee P.C., Meisel D.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3391. DOI: 10.1021/j100214a025
20. *Pyatenko A., Yamaguchi M., Suzuki M.* Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 7910. DOI: 10.1021/jp071080x
21. *Pillai Z.S., Kamat P.V.* What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 945. DOI: 10.1021/jp037018r
22. *Dong X., Ji X., Wu H., Zhao L., Li J., Yang W.* Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 6573. DOI: 10.1021/jp900775b
23. *Терентьева Е.А., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 978. DOI: 10.7868/s0044450217110020
24. *Evanoff Jr. D.D., Chumanov G.* Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // *ChemPhysChem.* 2005. V. 6. P. 1221. DOI: 10.1002/cphc.200500113
25. *Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z.-Y., Xia Y.* Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 8563. DOI: 10.1021/la061323x
26. *Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* 2001. V. 294. P. 1901. DOI: 10.1126/science.1066541
27. *Xie Z., Wang Z., Ke Y., Zha Z., Jiang C.* Nanosilver fabrication under the control of ligands containing pyridyl group in solution phase with photoreduction method // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. P. 686. DOI: 10.1246/cl.2003.686
28. *Homola J.* Present and future of surface plasmon resonance biosensors // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 377. P. 528. DOI: 10.1007/s00216-003-2101-0
29. *Yao H., Shiratsu T.* Multipolar surface magnetoplasmon resonances in triangular silver nanoprisms studied by MCD spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 761. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11216
30. *Wu C., Zhou X., Wei J.* Localized surface plasmon resonance of silver nanotriangles synthesized by a versatile solution reaction // *Nanoscale. Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 1058. DOI: 10.1186/s11671-015-1058-1
31. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 668. DOI: 10.1021/jp026731y
32. *Xue C., Mirkin C.A.* pH-switchable silver nanoprism growth pathways // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. V. 46. P. 2036. DOI: 10.1002/anie.200604637
33. *Ajitha B., Reddy Y.A.K., Kim M.J., Jeon H.-J., Ahn C.W.* Superior catalytic activity of synthesized triangular silver nanoplates with optimized sizes and shapes // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 8289. DOI: 10.1039/c6cy01948j
34. *Shen J., Sun C., Wu X.* Silver nanoprisms-based Tb(III) fluorescence sensor for highly selective detection of dopamine // *Talanta.* 2017. V. 165. P. 369. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.073
35. *Sherry L.J., Jin R., Mirkin C.A., Schatz G.C., Van Duyne R.P.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms // *Nano. Lett.* 2006. V. 6. P. 2060. DOI: 10.1021/nl061286u
36. *Valenti L.E., Giacomelli C.E.* Stability of silver nanoparticles: agglomeration and oxidation in biological relevant conditions // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. Article 156. DOI: 10.1007/s11051-017-3860-4
37. *Apyari V.V., Terenteva E.A., Kolomnikova A.R., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Potentialities of differently-stabilized silver nanoparticles for spectrophotometric determination of peroxides // *Talanta.* 2019. V. 202. P. 51. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.04.056
38. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* A comparative study on the oxidation of label-free silver triangular nanoplates by peroxides: Main effects and sensing applications // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 4832. DOI: 10.3390/s20174832
39. *Оленин А.Ю., Оленина Е.Г.* Спектрофотометрическое неферментативное определение пероксида водорода с использованием наночастиц серебра // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 187. DOI: 10.7868/s0044450217020098
40. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Треугольные нанопластины серебра в качестве спектрофотометрического

- реагента для определения ртути (II) // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. С. 1059. DOI: 10.7868/s0044450217120015
41. *Nidya M., Umadevi M., Rajkumar B.J.M.* Structural, morphological and optical studies of *L*-cysteine modified silver nanoparticles and its application as a probe for the selective colorimetric detection of Hg²⁺ // *Spectrochim. Acta A*. 2014. V. 133. P. 265. DOI: 10.1016/j.saa.2014.04.193
 42. *Farhadi K., Forough M., Molaie R., Hajizadeh S., Rafipour A.* Highly selective Hg²⁺ colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles // *Sens. Actuators. B: Chem*. 2012. V. 161. P. 880. DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.052
 43. *Jarujamrus P., Amatatongchai M., Thima A., Khongrangdee T., Mongkontong C.* Selective colorimetric sensors based on the monitoring of an unmodified silver nanoparticles (AgNPs) reduction for a simple and rapid determination of mercury // *Spectrochim. Acta A*. 2015. V. 142. P. 86. DOI: 10.1016/j.saa.2015.01.084
 44. *Vilela, D., González, M.C., Escarpa, A.* Sensing colorimetric approaches based on gold and silver nanoparticles aggregation: Chemical creativity behind the assay. A review // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 751. P. 24. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.043
 45. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G.* Silver triangular nanoplates as a colorimetric probe for sensing thiols: Characterization in the interaction with structurally related thiols of different functionality // *Microchem. J*. 2019. V. 147. P. 979. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.023
 46. *Li Y., Li Z., Gao Y., Gong A., Zhang Y., Hosmane N.S., Shen Z., Wu A.* "Red-to-blue" colorimetric detection of cysteine via anti-etching of silver nanoprisms // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 10631. DOI: 10.1039/c4nr03309d
 47. *Jiang X.C., Yu A.B.* Silver nanoplates: A highly sensitive material toward inorganic anions // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4300. DOI: 10.1021/la7032252
 48. *Yang X.-H., Ling J., Peng J., Cao Q.-E., Ding Z.-T., Bian L.-C.* A colorimetric method for highly sensitive and accurate detection of iodide by finding the critical color in a color change process using silver triangular nanoplates // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 798. P. 74. DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.037
 49. *Hou X., Chen S., Tang J., Xiong Y., Long Y.* Silver nanoplates-based colorimetric iodide recognition and sensing using sodium thiosulfate as a sensitizer // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 825. P. 57. DOI: 10.1016/j.aca.2014.03.038
 50. *Zaytsev V.D., Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Label-free silver triangular nanoplates for spectrophotometric determination of catecholamines and their metabolites // *Microchim. Acta*. 2020. V. 187. P. 610. DOI: 10.1007/s00604-020-04576-1
 51. *Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Fast and sensitive determination of bioflavonoids using a new analytical system based on label-free silver triangular nanoplates // *Sensors*. 2022. V. 22. P. 843. DOI: 10.3390/s22030843
 52. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г.* Перспективы использования аналитических систем на основе треугольных нанопластинок серебра для спектрофотометрического определения восстановителей // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. С. 911. DOI: 10.31857/s004445022210005x
 53. *Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В.* Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинами серебра для химического анализа // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2017. Т. 58. С. 170. DOI: 10.3103/s0027131417040022
 54. *Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // *Sens. Actuators. B: Chem*. 2018. V. 256. P. 699. DOI: 10.1016/j.snb.2017.09.212
 55. *Apyari V.V., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine // *Talanta*. 2018. V. 176. P. 406. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.056
 56. *Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.* Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // *Microchem. J*. 2019. V. 145. P. 729. DOI: 10.1016/j.microc.2018.11.046
 57. *Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Bochenkov V.E., Starukhin A.S., Dmitrienko S.G.* Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds // *Microchim. Acta*. 2019. V. 186. P. 188. DOI: 10.1007/s00604-019-3300-5
 58. *Gorbunova M.O., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* A dynamic gas extraction-assisted paper-based method for colorimetric determination of bromides // *Anal. Methods*. 2020. V. 12. P. 587. DOI: 10.1039/c9ay02640a
 59. *Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices // *Talanta*. 2020. V. 219. Article 121254. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121254
 60. *Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г.* Сорбция треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане //

- Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 318. DOI: 10.1134/s0036024418020061
61. *Фурлетов А.А., Аняри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г.* Новый нанокompозитный материал на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в качестве твердофазного аналитического реагента для определения ртути (II) // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 3. DOI: 10.1134/s199507801902006x
62. *Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э.* Индикаторный порошок с использованием метилового оранжевого для визуально-тестового определения свободного хлора в воде // Вода: химия и экология. 2014. Т. 69. С. 84.
63. *Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э.* Экстракционное визуально-тестовое и цветометрическое определение хлора в воде с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым // Вода: химия и экология. 2014. Т. 78. С. 76.
64. *Горбунова М.О., Абакумова Ю.В.* Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 95.
65. *Решетняк Е.А., Шевченко В.Н., Островская В.М., Бондаренко Я.А., Брылева Е.Ю.* Индикаторная бумага для контроля суммарного содержания тяжелых металлов в водных средах // Вода. Химия и экология. 2015. Т. 80. С. 65.
66. *Островская В.М., Середа В.В., Прокопенко О.А., Буряк А.К., Сергеев С.М., Столяров И.П.* Индикаторные трубки для определения антидетонационных присадок в автомобильных бензинах // Химия и технология топлив и масел. 2013. Т. 579. С. 49.
67. *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В.* Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.