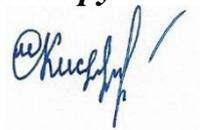


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и
Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)**

На правах рукописи



КИСЕЛЕВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ПОДГОТОВКА ПРОБ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
д. х. н., Кубракова И. В.**

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
Глава 1. Микроволновое излучение как инструмент для получения новых материалов и подготовки проб к анализу.....	13
1.1. Микроволновое излучение и его воздействие на реакционные системы. Оборудование и вспомогательные компоненты.....	13
1.2. Особенности микроволновой подготовки в анализе объектов окружающей среды.....	17
1.3. Микроволновый синтез магнитных наноразмерных материалов.....	20
Глава 2. Магнитные сорбционные материалы и основные способы их получения.....	24
2.1. Получение магнитного носителя (наноразмерного Fe_3O_4).....	25
2.2. Модифицирование поверхности магнитного носителя (наноразмерного Fe_3O_4).....	31
Глава 3. Применение магнитных материалов для концентрирования и выделения аналитов из объектов окружающей среды.....	40
3.1. Приоритетные загрязнители.....	40
3.2. Примеры использования магнитных сорбентов для МТФЭ.....	44
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	54
Глава 4. Реагенты, аппаратура и методики эксперимента.....	54
4.1. Материалы и реагенты.....	54
4.2. Аппаратура.....	56
4.3. Подготовка веществ к концентрированию и определению.....	60
Концентрирование компонентов органической и неорганической природы магнитными сорбентами.....	60
Подготовка проб с различной матрицей к определению некоторых макро- и микроэлементов с использованием микроволновой системы.....	61

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	63
Глава 5. Микроволновый синтез новых магнитных материалов, исследование их строения и физико-химических свойств.....	63
5.1. Микроволновый синтез наноразмерного магнетита (Fe_3O_4).....	63
5.2. Получение материалов со структурой «ядро-многослойная оболочка».....	70
5.3. Получение материалов с мезопористой оболочкой	72
Глава 6. Исследование сорбционных свойств полученных материалов...78	
6.1. Сорбционные свойства материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}$	79
6.2. Сорбционные свойства материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$	86
Глава 7. Комплекс методов определения экотоксикантов в экологических объектах.....	95
7.1. Анализ природных вод с использованием магнитных сорбционных материалов	95
7.2. Анализ почв, донных отложений, растительных материалов и тканей гидробионтов.....	98
7.3. Анализ сульфидсодержащих пород.....	102
ВЫВОДЫ.....	106
ЛИТЕРАТУРА.....	108

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ОК – олеиновая кислота;
- МПА – 3-меркаптопропионовая кислота;
- ТЭОС – тетраэтоксисилан;
- МПТЭОС – (3-меркаптопропил)триэтоксисилан;
- ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмоний;
- ЦТПХ – хлорид цетилпиридиний;
- ЦТПБ – бромид цетилпиридиний;
- ДДС – Na – додецилсульфонат натрия;
- 2,4-ДНФ – 2,4-динитрофенол;
- БФА – бисфенол А;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ПАН – пиридилазонафтол;
- ФК – фульвокислоты;
- ТМ – тяжелые металлы;
- Fe₃O₄ – магнетит;
- АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- ЭТААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия;
- ПААС – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия;
- РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;
- МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ТФЭ – твердофазная экстракция;
- МТФЭ – магнитная твердофазная экстракция;
- ССПС – сверхшитый полистирол;
- US EPA – United States Environmental Protection Agency (Агентство по защите окружающей среды США);

МНЧ – магнитные наночастицы;

ММНЧ – модифицированные магнитные наночастицы;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПМО – полимер с молекулярными отпечатками;

МВ – микроволновое излучение;

МВ – микроволновая (пробоподготовка);

СОС – стандартные образцы состава;

K_d – коэффициент распределения;

$R, \%$ – степень извлечения;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ДРС – динамическое рассеивание света;

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;

УВ – углеводороды;

ПО – предел обнаружения;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Расширение круга экологических задач и повышение требований к уровню их решения требует значительного роста объема и качества необходимой аналитической информации. Это становится возможным только при условии повышения эффективности используемых аналитических схем: увеличения числа определяемых компонентов и исследуемых объектов, улучшения метрологических характеристик и повышения надежности получаемых результатов, упрощения и ускорения анализа.

Значительную роль в создании новых схем анализа играет подготовка проб к определению. Эта стадия обеспечивает получение определяемого компонента в форме, удобной для регистрации аналитического сигнала и включает в себя как переводение проб в раствор, так и концентрирование микрокомпонентов.

Наиболее современным и технологичным способом пробоподготовки является применение микроволнового (МВ) излучения, влияющего на протекание различных физико-химических процессов и используемого для разложения образцов (МВ пробоподготовка) и для получения новых материалов, в частности, сорбционных. Среди эффективных сорбентов для целей экологического мониторинга привлекают особое внимание высокодисперсные (наноразмерные) магнитные материалы - простые в применении, нетоксичные, дешевые, пригодные для извлечения компонентов органической и неорганической природы, упрощающие анализ и обеспечивающие определение следовых количеств экотоксикантов в водных средах различными методами. Развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов МВ подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, составляют актуальность темы работы, практические результаты которой важны, в частности, для

определения экотоксикантов из двух групп приоритетных загрязнителей - соединений класса фенолов и тяжелых металлов.

Цель работы состояла в развитии микроволновых методов пробоподготовки, способов получения новых магнитных сорбционных материалов, исследовании их свойств и применении полученных результатов в разработке комбинированных схем определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы при комплексном аналитическом исследовании экосистем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследования:

- разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона;

- разработать способ получения полифункционального материала со структурой «ядро–многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения);

- исследовать физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов;

- разработать методики атомно-спектрального и хроматографического определения приоритетных загрязнителей в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита;

- разработать способы пробоподготовки объектов с различной матрицей (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов, используя новые возможности МВ систем;

- на основе полученных данных разработать и апробировать методики определения некоторых экотоксикантов различной природы.

Научная новизна. Предложен подход к получению сорбционных материалов, обладающих магнитными свойствами, основанный на синтезе и модифицировании поверхности наноразмерного магнетита различными органическими соединениями в условиях воздействия МВ излучения. Определены оптимальные условия получения новых материалов, изучены их структура и размерность. Исследовано влияние условий МВ синтеза на строение, состав, физико-химические свойства и количественный выход полученных материалов.

Получен магнитный сорбент с многослойной оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$, предназначенный для одновременного или последовательного концентрирования загрязнителей различных типов. Продемонстрирована возможность количественного определения органических и неорганических загрязнителей природных вод на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала.

Рассмотрены новые возможности МВ подготовки сложных природных объектов. На примере атомно-спектрометрического определения макро- и микрокомпонентов после МВ подготовки руд, пород, донных отложений, растительных и биологических тканей экспериментально подтверждена перспективность применения новых конструкций сосудов для разложения и способов контроля температуры реакционной смеси для совершенствования схем анализа природных объектов.

Практическая значимость работы. Разработаны схемы определения токсичных компонентов в водах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита. Показана перспективность использования полученных материалов для массовых аналитических исследований состава водных сред.

Показаны возможности повышения эффективности и качества анализа наиболее сложных природных объектов с применением современных способов МВ подготовки. На примере анализа почв, растительных и биологических материалов на содержание следов свинца, кадмия, ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС) оценены метрологические характеристики определения элементов для различающихся условий подготовки.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения высокодисперсного магнитного сорбционного материала со структурой «ядро–многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелых металлов (ТМ)) и органической природы (фенольных соединений), с использованием МВ излучения;

- данные о сорбционных и физико-химических свойствах магнитного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$;

- результаты оптимизации условий атомно-спектрального и хроматографического определения токсичных компонентов в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита;

- усовершенствованные способы МВ пробоподготовки с использованием новых технических решений объектов с различной матрицей (донные отложения, почвы, биологические ткани и растительные материалы) для последующего инструментального определения широкого круга элементов;

- разработка и апробация комплекса методик определения содержаний некоторых экотоксикантов различной природы.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на II и III Съездах аналитиков России (Москва, 2013 и 2017), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016), XIII Российской ежегодной конференции молодых научных

сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016), Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017 г), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ВЕСЭМПГ – 2018» (Москва, 2018 г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей, из них 7 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1, 2, 3), экспериментальной части (главы 4-7), выводов и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста и включает 25 рисунка, 27 таблиц.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**Статьи**

1. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 378 – 389.
2. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Yu., Koshcheeva I.Ya. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mend. Comm. 2014. V. 24. No. 2. P. 130 – 132.
3. Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №6. С. 7 – 11.
4. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015 . Т. 19. № 3. С. 220 – 229.
5. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Киселева М.С. Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // Аналитика. 2015. № 2. С.100-105.
6. Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Application to geochemical research // Geochemistry Int. 2016. V. 54. No. 13. P. 1261–1269.
7. Pryazhnikov D. V., Efanova O. O., Kiseleva M.S., Kubrakova I. V. Microwave synthesis of core–shell nanosize materials on the basis of magnetite functionalized with gold and doxorubicine // Nanotechnologies in Russia. 2017. V. 12. No. 3–4.
8. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 14 – 21.
9. Tyutyunnik O.A., Kiseleva M.S., Kubrakova I.V. Analytical solutions for the environmental control of sulfide ore deposit areas // Experiment in Geosciences. 2018 (in press).

Тезисы докладов

1. Киселева М.С., Никулин А.В., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка образцов природных объектов: новые технические возможности / Тезисы докладов на Втором съезде аналитиков России. 23-27 сентября 2013 года. Москва. № 395. С. 349.
2. Киселева М.С. Новые подходы к созданию и аналитическое применение наноразмерных сорбционных материалов с магнитными свойствами / Тезисы докладов на XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов." 18-21 октября 2016 г. ИМЕТ им. А.А. Байкова, Москва. С. 29 – 31.
3. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Новые магнитные сорбционные материалы со структурой "ядро - многослойная оболочка": синтез, свойства, возможности / Тезисы докладов на X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика -2016". 26 июня - 02 июля 2016 г. Углич. С. 75.
4. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Полифункциональный магнитный сорбент с мезопористой оболочкой: получение и применение в анализе вод. / Тезисы докладов на Третьем съезде аналитиков России. 8-13 октября 2017 г. Москва. № 209. С. 184.
5. Киселева М.С., Кубракова И.В. Получение полифункционального сорбента на основе наноразмерного магнетита с мезопористой оболочкой и его аналитическое применение. / Тезисы докладов на Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» Москва. 2017 г. С. 96 – 98.
6. Тютюнник О.А, Киселева М.С., Кубракова И.В. Аналитические решения для экологического контроля территорий разработки сульфидных месторождений. / Тезисы докладов на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ВЕСЭМПГ – 2018». Москва. 18-19 апреля 2018 г.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1. Микроволновое излучение как инструмент для получения новых материалов и подготовки проб к анализу

Микроволновое излучение, сверхвысокочастотное излучение (СВЧ-излучение) – электромагнитное излучение в диапазоне частот от 0.3 до 300 ГГц, что соответствует длинам волн от 1мм до 1 м. Известно, что наиболее эффективное преобразование микроволновой энергии в тепловую происходят при частоте 18 ГГц. Тем не менее, для промышленных и научно-исследовательских целей разрешена и используется главным образом частота 2.45 ГГц (12.25 см).

1.1. Микроволновое излучение и его воздействие на реакционные системы. Оборудование и вспомогательные компоненты

Микроволновая химия основана на способности определенного материала (растворителя и/или реагентов) поглощать излучение и преобразовывать его энергию в тепловую.

Нагрев под действием МВ поля сильно зависит от диэлектрических свойства материала [1 - 5]. Все полярные органические и неорганические жидкости с большей или меньшей эффективностью взаимодействуют с МВ излучением. Чем эффективнее растворитель поглощает микроволновую энергию, тем быстрее повышается температура реакционной смеси. Например, органические растворители делятся на три категории: сильно поглощающие (этиленгликоль, этанол, метанол, ДМСО), средне поглощающие (вода, ацетонитрил, ацетон и др. кетоны) и слабо поглощающие растворители (хлороформ, толуол, бензол, гексан и др. УВ). Эта особенность растворителей широко используется в органическом синтезе и в анализе (например, при экстрагировании органических загрязнителей из вод и почв) [6]. Также, нагрев зависит и от взаимодействия электромагнитного (МВ) поля с центрами заряда органических и

полимерных молекул, что приводит к их пространственной ориентации и образованию упорядоченных структур (широко используется в МВ синтезе органических веществ, пептидов и полимеров) [7].

Механизм нагрева растворов объясняется двумя основными процессами: 1) поляризацией диполей и 2) ионной проводимостью. Перемещение молекул и ионов под действием поля способствует возникновению внутреннего трения и потерям части энергии в виде тепла. Это все обуславливает быстрый объемный разогрев вещества, помещенного в электромагнитное поле.

Природа МВ воздействия существенно отличается от традиционного термического нагрева и имеет ряд особенностей. Нагрев под действием МВ излучения осуществляется равномерно по всему объему, вследствие чего температура раствора оказывается выше его окружения (стенок сосуда, газовой фазы над раствором), и раствор может нагреться до температуры, превышающей температуру его кипения при атмосферном давлении [2]. В результате чего увеличивается степень полноты перевода образца в раствор. Помимо высоких температурных и временных градиентов, обеспечивающих быстрый объемный разогрев реакционной смеси, в системе возможно возникновение локальных перегревов. К ним приводит, например, наличие в пробе металлических включений и некоторых минералов, в частности сульфидов (халькопирита), магнетита, маггемита. МВ нагрев полярного растворителя (воды) внутри пористого материала (почвы) приводит к резкому росту давления в порах и механическому разрушению частиц пробы. Кроме того, растворение ускоряется благодаря микродиффузионным потокам, возникающим в процессе МВ воздействия. Все эти факторы способствуют более быстрому протеканию физико-химических процессов в условиях воздействия МВ излучения [6].

Впервые МВ печь (бытовая) применена в аналитической практике в 1975 г. для разложения биологических образцов [8]. Сегодня современное аналитическое оборудование чрезвычайно разнообразно. Ведущими

производителями микроволнового лабораторного оборудования для подготовки проб являются Cem Corp. (США), Milestone (Италия), Anton Paar (Австрия), Berghof (Германия), Sineo (Китай), а также российские компании Люмэкс, Вольта и Гефест.

Основными компонентами многих микроволновых систем служат магнетрон – источник излучения, волновод – используется для передачи микроволн от магнетрона к СВЧ-резонатору и СВЧ-резонатор.

Современное лабораторное микроволновое оборудование работает в режиме непрерывного регулирования мощности, чем отличается от бытовых печей. В непрерывном режиме работы магнетрон отключается при достижении заданной температуры или давления и посредством системы обратной связи с датчиком температуры и давления включается для их поддержания [2].

Микроволновые системы можно разделить на мономодовые и мультимодовые. В мономодовых системах (системы с фокусированным излучением) излучение направляется прямоугольным или круглым волноводом непосредственно на реакционную смесь в сосуде, расположенном на фиксированном расстоянии от магнетрона. Примером такой системы является Discover SP-D (CEM Corp.). Мультимодовые системы (системы резонаторного типа Mars 6, CEM Corp.) имеют достаточно большую резонаторную камеру, в которой по объему распространяется излучение, отражается от стенок и гомогенизируется. Обе системы могут быть применены как для разложения (перевод пробы с органической или неорганической матрицами в растворенное состояние), так и для синтетических целей.

Современные аналитические микроволновые системы оснащены системой безопасной работы при повышенных температуре и давлении. В них возможна полная автоматизация операций, контроль и управление процессами, сохранение параметров проведения и результатов экспериментов в памяти компьютера. Для них разработаны различные

дополнительные приспособления и аксессуары, стойкие к агрессивным химическим средам и воздействию излучения.

Сосуды для микроволновых систем изготавливают из материалов, прозрачных для излучения (фторсодержащие полимеры, стекло и кварц). Типы герметично закрывающихся сосудов различны: со сбросом газовой фазы до определенного уровня, в случае избыточного давления в реакционной системе и не предусматривающие сброса давления в процессе нагрева. Используемый рабочий температурный интервал автоклавов варьируется в диапазоне 200 - 300°C, при этом давление может достигать значений в интервале 30 – 100 атм. Данные особенности и цифровые значения приведены конкретно для систем Mars 6 и Discover SP-D (CEM Corp., США). Далее будут обсуждаться системы именно этого производителя.

Выполнение химических операций в условиях повышенных температуры и давления требует постоянного контроля этих параметров. Такой контроль осуществляется специальными датчиками.

Распространенным и универсальным способом измерения температуры в микроволновой системе считается использование ИК датчика. Он встроен в стенку резонаторной камеры, поэтому измерение проводится не в объеме реакционной смеси, а на внешней стенке сосуда (от 12 до 40 сосудов). В результате чего измеряемая температура может существенно отличаться от реальной (на 10 – 20 °C) [2].

В том случае, если контроль температуры в реакционной системе важен, возможен вариант использования волоконно-оптического зонда. Он состоит из чувствительного к изменению температуры кристалла арсенида галлия, соединенного через оптоволокно с измерительной системой. Измерения проводят непосредственно в реакционной смеси. Этот датчик позволяет точно контролировать и поддерживать температуру реакционной смеси в одном (контрольном) сосуде в серии из 1 – 12 одновременно обрабатываемых проб. При этом зонд помещают в сапфировый или

кварцевый чехол, который устойчив к агрессивным средам. Контроль температуры с использованием волоконно-оптического зонда обеспечивает наиболее точное ее определение непосредственно в реакционной смеси.

Новым техническим решением в области контроля температуры всей серии сосудов является система двойного контроля (Duo Temp). Она основана на скоординированной работе двух датчиков и реализует равномерный нагрев серии сосудов, содержащих различные количества реакционной смеси. Система двойного контроля температуры обеспечивает высокую однородность и стабильность температурных условий разложения во всех сосудах серии.

Таким образом, отмеченные возможности МВ излучения и его воздействие на реакционные системы показывают существование различных аналитических решений, которые позволяют создавать разнообразные способы и приемы выполнения операций под действием излучения. В результате чего микроволновые системы можно использовать в абсолютно разных аналитических приложениях: пробоподготовка, органический синтез, синтез наночастиц и т.д.

1.2. Особенности микроволновой подготовки в анализе объектов окружающей среды

Основным аналитическим приложением МВ излучения является пробоподготовка, цель которой заключается в переводе пробы в удобную форму для инструментального определения компонентов, чаще всего растворенную [2,5,6,9,10]. Выбор условий подготовки зависит от природы исследуемого вещества и характера решаемых задач.

Для МВ разложения применяют те же реагенты (обычно кислоты и их смеси), что и при разложении в условиях традиционного нагрева.

Температура является важным фактором, оказывающим сильное влияние на ускорение физико-химических превращений в реакционной смеси. Помимо температуры, на скорость растворения оказывает влияние

состав образца и степень его измельчения, определяющая площадь контакта матрицы с реагентом. Таким образом, более интенсивное растворение будет происходить для того образца, который в своем составе содержит минералы, активно поглощающие излучение, что приводит к локальному увеличению температуры приповерхностного слоя раствора. Такие локальные перегревы могут обеспечить дополнительное ускорение растворения некоторых природных матриц и тем самым, значительно уменьшить время подготовки проб. Для разложения неорганических матриц (породы и минералы, трудноскрываемые руды) необходимы более жесткие условия. Поэтому в данном случае целесообразно применять закрытые сосуды, которые можно использовать при температуре 310°C и давлении 100 атм. Одно из важных преимуществ микроволнового разложения в закрытых сосудах – низкое давление при относительно высокой температуре, обусловленное тем, что под действием излучения происходит нагрев жидкости, а не газовой фазы [5]. В подобных условиях возможно растворение наиболее сложных геологических объектов.

Повышение температуры реакционной смеси актуально не только для трудноразлагаемых объектов, но и тогда, когда желательно упростить состав смеси для разложения, например, ограничившись легколетучими кислотами. Этот случай характерен для анализа экологических объектов (почв, растительных и биологических материалов). Повышение температуры не только позволяет исключить высококипящие кислоты, но и обеспечивает полноту окисления органической матрицы и расширение круга методов, которые могут быть использованы для анализа.

Эффективное разложение природных объектов, которое сопровождается образованием газообразных продуктов реакции, можно провести с использованием различных видов герметично закрытых сосудов или сосудов с частичным удалением газовой фазы. В последние годы закрытые системы вытесняются сосудами с частичным удалением газовой фазы, в которых сочетаются достоинства открытых систем (возможность

удаления одного из продуктов и смещения равновесия реакции) и закрытых (сохранение избыточного давления, поддерживаемого на заданном уровне, а следовательно, и температуры кипения, превышающей температуру кипения реакционной смеси при атмосферном давлении). Эти особенности обеспечивают возможность увеличения навески образца, повышение эффективности его разложения и, как следствие, снижение пределов обнаружения при инструментальном определении компонентов. Некоторые данные о сравнении времени подготовки различных образцов к анализу с использованием термического и микроволнового нагрева представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение данных разложения образцов с различной матрицей в условиях микроволнового и термического нагрева [5]

Образец	Микроволновый нагрев, мин	Термический нагрев, ч
Геологические объекты	20 - 30	5 - 15
Почвы, донные отложения, пыли	20	8
Биологические объекты	10- 30	8
Сточные воды	10	6

Таким образом, основными преимуществами использования МВ излучения для подготовки проб к анализу является быстрота и равномерность нагрева реакционной смеси, уменьшение времени и количества реагентов реакции, контроль параметров нагрева, локальные эффекты (нагрев растворителя в порах образца, т.е. практически в замкнутом объеме, и разрушение образца в условиях высокого давления; селективный нагрев компонентов гетерогенных систем; отражение излучения в приповерхностный слой раствора при растворении металлических образцов).

Все отмеченные особенности микроволнового разложения влияют на метрологические характеристики результатов. Высокая воспроизводимость условий разложения позволяет получить для идентичных проб растворы

практически одинакового состава, что положительно сказывается на воспроизводимости последующего определения.

Следует подчеркнуть, что МВ воздействие является эффективным способом расширения возможностей инструментальных методов, повышения экспрессности и производительности анализа. Поэтому МВ подготовка стала часто используемым методом в аналитической практике, который актуален для анализа многих объектов окружающей среды. По этой причине рассмотрение и изучение новых технических возможностей МВ излучения, на сегодня, является необходимой задачей.

1.3. Микроволновый синтез магнитных наноразмерных материалов

Ранее микроволновые системы служили в первую очередь средством подготовки проб к инструментальному анализу [2,5,6,9-11] и для органического синтеза [12-14].

Сегодня применение МВ излучения все больше и больше используется в различных областях химии: органический синтез [15-20], экстракционное извлечение органических примесей [21], зеленая химия, синтез наночастиц [22] и нанопористых материалов [23]. Микроволновая химия - наука о применении МВ излучения для быстрого синтеза наноразмерных материалов, представляющая совершенно новое ее направление.

Перспективность применения МВ излучения для получения наноразмерных материалов обусловлена особенностями природы МВ воздействия: высокими температурным и временным градиентами, а также селективностью взаимодействия с компонентами реакционных систем. При микроволновом нагреве однородность температуры реакционной смеси и высокая скорость ее нарастания обеспечивают высокую дисперсность и однородность свойств образующихся продуктов реакции [24]. Кроме того, ориентирующее действие электромагнитного поля на органические молекулы, стабилизирующие поверхность частиц, улучшает формирование

на поверхности организованных слоев, а также рост молекулярных цепей, например, при синтезе пептидов (рис.1) [25].

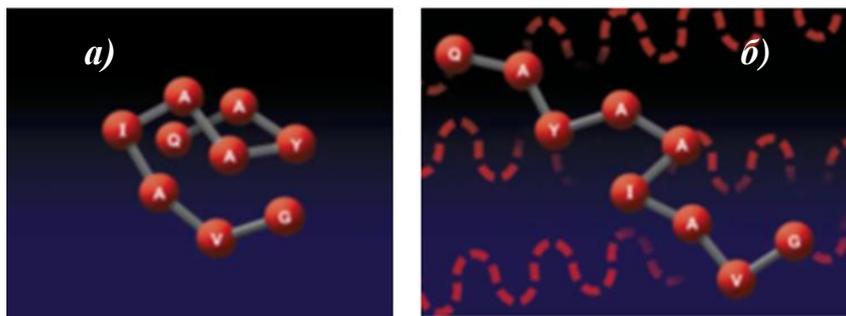


Рис. 1. Схематическое изображение конфигурации молекулы пептида до (а) и во время (б) действия электромагнитного поля.

Также, при синтезе модифицированных наночастиц полезной оказывается способность некоторых фаз (например, магнетита) активно поглощать энергию излучения (см. табл. 2). На таких «горячих» поверхностях химические взаимодействия протекают с большей эффективностью. Все эти факторы способствуют быстрому формированию частиц заданного строения.

Таблица 2. Микроволновый нагрев твердых веществ

Вещество	Температура, °С	Время, мин
С	1283	1
Co ₂ O ₃	1290	3
NaCl	83	7
Fe ₂ O ₃	88	30
Fe ₃ O ₄	510	2
V ₂ O ₅	710	9

Особенности микроволнового нагрева перспективны и в синтезе пористых материалов. Разновидностью высокодисперсных магнитных сорбентов являются материалы с мезопористой оболочкой на поверхности магнитного носителя. МВ излучение оказывает существенное влияние на формирование пор. Пористые материалы, полученные в условиях

термического нагрева, значительно отличаются свойствами, состоянием и морфологией от материалов, полученных под действием микроволнового поля. Например, алюмосиликаты, синтезированные под влиянием МВ поля за 7 часов, имеют 100 % выход частиц сферической формы, вместо 15 часов термического нагрева [26]. Другие пористые материалы, алюмофосфаты, под действием электромагнитного излучения за 30 минут при 100 °С образуют кристаллы разных форм от кубической до гексагональной [27]. Такие материалы имеют более упорядоченную и однородную структуру с воспроизводимыми характеристиками. Благодаря большой площади поверхности и своим уникальным свойствам такие сорбенты находят широкое применение в различных областях [23].

МВ излучение – быстрый, надежный и эффективный способ, использование которого позволяет получить высококристаллические однородные наночастицы, в том числе магнитные наночастицы (МНЧ) с монодисперсным распределением по размерам и / или мезопорами. Применение МВ нагрева значительно сокращает время синтеза материалов (табл. 3), требует меньших затрат реагентов, способствует подавлению побочных реакций, тем самым повышая выход продукта и обеспечивая воспроизводимость свойств материалов [28].

Таблица 3. Сравнение традиционных методов получения МНЧ с подобными методами, выполненными под действием микроволнового поля

Метод	Традиционный		С использованием МВ излучения	
	Температура, °С	Время, ч	Температура, °С	Время, мин
Соосаждения	< 90	< 1	-	-
Гидротермальный	< 400	~ 24	150-220	< 25
Микроэмульсионный	> T _{крафта} *	2	> T _{крафта}	2
Золь-гель	< 400	> часов	200	< 30

*T_{крафта} (критическая температура мицеллообразования) - температура, выше которой растворимость ПАВ резко возрастает, и достигается критическая концентрация мицеллообразования (ККМ); обычно она равна 10-20 °С; при температурах ниже T_{крафта} растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл.

По сравнению с традиционным нагревом, СВ излучение предоставляет получить наночастицы Fe_3O_4 в относительно короткие сроки за 10-30 мин. вместо 1-7 дней [29,30] – с меньшим размером частиц и упорядоченной морфологией.

Таким образом, особенности СВ воздействия важны в большей степени для реакций синтеза, чем для разложения веществ, поскольку обеспечивают высокую однородность свойств продуктов реакции и возможность их регулирования в зависимости от условий получения. Вне всякого сомнения, использование микроволновой химии открывает уникальные возможности для синтеза наноматериалов, которые не могут быть обеспечены любыми другими методами.

Глава 2. Магнитные сорбционные материалы и основные способы их получения

Аналитические методы не всегда позволяют проводить определения аналитов в сложных экологических объектах на уровне их следовых количеств. Трудности возникают по причине влияний матричных компонентов пробы и их низких содержаний. Эти ограничения преодолеваются с помощью методов концентрирования: экстракции, соосаждения, ионного обмена, сорбции [31]. Для повышения надежности определения аналитов прибегают к сочетанию технологии предварительного концентрирования и инструментального детектирования. Такое комбинирование методов позволяет снизить относительные пределы обнаружения за счет высоких коэффициентов концентрирования, повысить селективность и точность определения.

Особый интерес представляет метод твердофазной экстракции (ТФЭ) в сочетании с использованием магнитных наноразмерных сорбентов на основе магнетита [32]. На сегодня, ТФЭ является перспективным вариантом проведения концентрирования следовых количеств загрязняющих веществ в статическом режиме из природных объектов благодаря своей простоте.

Из-за своей наноразмерной структуры магнитные сорбенты имеют большую площадь поверхности, высокой емкостью, что приводит к хорошей кинетике извлечения определяемых компонентов, значительным коэффициентам распределения и, следовательно, высокой эффективности концентрирования аналитов. А наличие магнитных свойств позволяет проводить эффективное разделение твердой и жидкой фаз под действием внешнего магнитного поля, минуя процесс фильтрации и центрифугирования.

Наиболее перспективными магнитными носителями на настоящий момент являются оксиды железа, в частности магнетит – Fe_3O_4 и маггемит - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные материалы обладают сравнительно высокой магнитной восприимчивостью, они просты в получении, а их поверхность можно легко

модифицировать для придания ей специфических свойств по отношению к анализам органической и неорганической природы. Это дает возможность регулировать селективность сорбции, а также улучшить устойчивость сорбента в различных средах, что важно для практического использования таких материалов.

Магнитные материалы на основе наноразмерных оксидов железа находят широкое применение в области концентрирования и разделения загрязнителей различной природы из водных объектов [33-36]. При этом их использование приводит к возможности сочетаться с инструментальным определением микрокомпонентов (высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), спектральные методы (АЭС-ИСП, ЭТААС и т.п.)) [37, 38]. Кроме того, такие материалы вполне могут быть использованы и в сочетании с более простым детектированием, например, СФМ и ПААС, что значительно расширяет возможности их применения.

2.1. Получение магнитного носителя (наноразмерного Fe_3O_4)

Магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$), как отмечено выше, являются типичными представителями магнитных носителей. Однако магнетит быстро и легко подвергается окислению кислородом воздуха и частично или полностью переходит в γ -модификацию оксида железа (III) – $\gamma-Fe_2O_3$, который также обладает сорбционными и магнитными свойствами, но более низкими, чем чистый магнетит [39]. Поэтому его в качестве магнитного носителя используют гораздо реже.

Наноразмерные минеральные формы оксидов железа весьма характерны для природных условий и в околонеитральных и слабощелочных средах служат эффективными коллекторами многих микроэлементов. Они содержатся в воде, почвах, донных отложениях и играют важную роль в геохимических процессах. Например, в работе Y. Wang [40] отмечено, что наночастицы обеспечивают коллоидный транспорт элементов в поверхностных и подземных водах, а нанопористая структура может служить

мощным сорбционным барьером и даже резервуаром для ТМ. Кроме того, оксиды железа обладают низкой токсичностью, химической инертностью и хорошей биосовместимостью.

Привлекательность магнитных материалов основана не только на высокой сорбционной способности развитой поверхности, но и на возможности ее направленного модифицирования с целью достижения селективного извлечения целевого анализита [41]. Помимо этого, эти сорбенты обладают суперпарамагнитными свойствами, что позволяет легко манипулировать ими под воздействием внешнего магнитного поля. Такие материалы используются в качестве искусственных геохимических барьеров [42], а также в качестве сорбентов, предназначенных для комплексных скрининговых экогеохимических исследований (в первую очередь анализа вод).

Таким образом, сорбционные материалы с магнитными свойствами представляют достаточно успешный вариант повышения технологичности массовых экологических исследований.

Синтез сорбционных магнитных материалов с контролируемым размером частиц, морфологией и фазовым составом позволил повысить их сорбционные возможности в сотни раз [24,28]. Ниже будут рассмотрены наиболее важные методы получения магнитных частиц, способы модификации их поверхности и их использования для концентрирования и выделения анализитов из объектов окружающей среды.

Наиболее распространенным методом получения магнитных наночастиц (МНЧ) является химический синтез: соосаждение, термическое разложение, гидротермальный, микроэмульсионный, сонохимический, золь-гель методы [43-48]. Помимо перечисленных способов, они также могут быть получены физическими (лазерный пиролиз [49]) или биологическими (белковый или бактериальный синтез [50]) методами.

Методы химического синтеза наночастиц сочетают в себе подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с

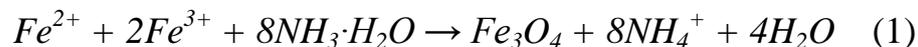
процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобных им системах [51]. Тем не менее, рассматриваемые методы должны отвечать ряду требований, основными из которых являются простота выполнения, невысокие временные затраты и воспроизводимость результатов.

Метод соосаждения

Наиболее популярным методом считается метод химического соосаждения. Данный метод был предложен еще в 1938 году В. С. Элмором и поэтому его иногда называют «классическим» [52].

Этот метод заключается в гидролизе смеси хлоридов железа (II) и (III) в молярном соотношении 1: 2 в присутствии избытка водного раствора основания в инертной атмосфере при комнатной или повышенной температуре, в результате чего образуется черный осадок.

Схематически реакцию метода соосаждения можно записать следующим образом:



Главным преимуществом данного метода является проста получения большого количества материала с высокой воспроизводимостью. К сожалению, недостатком метода соосаждения является образование частицы с обширным распределением по размерам (дисперсия s более 10 – 30 %). Причиной этого является большая площадь поверхности МНЧ, соответственно характерно наличие высокой поверхностной энергии. При стремлении понизить эту энергию, частицы начинают агрегировать. Данный процесс носит хаотичный и неконтролируемый характер, и чтобы его устранить, необходимо исключить или существенно уменьшить взаимодействие между частицами. Это можно осуществить с помощью закрепления (иммобилизации) на поверхности МНЧ органических полимеров, хелатирующих органических анионов или поверхностно-активных веществ (ПАВ), что будет способствовать образованию отдельных частиц.

Следует отметить, что, несмотря на простоту получения магнитных частиц этим методом, существует ряд факторов, которые оказывают значительное влияние на их размер и форму, см. табл. 4. С начала 1980-х годов и по сегодняшнее время ученые уделяют большое внимание контролю морфологии и полидисперсности наночастиц [53-58].

Таблица 4. Параметры, влияющие на свойства и структуру магнитных материалов методом соосаждения

Параметр реакции	Воздействие на выход продукта
Молярное соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+}	Оптимальным диапазоном являются соотношения $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.4 - 0.6$. Отклонение от этих значений приводит к появлению побочных фаз и образованию более крупных частиц с широким интервалом распределения по размерам
Значение pH	Чем выше pH, тем меньше размер частиц и распределение по размерам
Наличие инертной атмосферы	Предотвращает окисление материала и способствует уменьшению размера частиц
Температура реакции	При комнатной температуре реакция соосаждения протекает медленно и приводит к образованию продукта с низкой кристалличностью и побочной фазой. Нагрев до 80-90 °С способствует ускорению реакции и является оптимальным. При более высоких температурах происходит резкое увеличение размера частиц, особенно это ярко проявляется при соотношении $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 1$ [59]
Перемешивание	Высокая скорость перемешивания в процессе синтеза способствует получению более мелких наночастиц, а продолжительное перемешивание препятствует взаимодействию между частицами, тем самым увеличивает их монодисперсность
Природа растворителя	В водной среде образуются крупные частицы с большим разбросом по размерам. В спиртовой среде размер частиц меньше
Состав исходных солей	Задаёт состав конечного продукта

Размер частиц, пористость и, соответственно, площадь поверхности оксидов железа сильно зависят от условий получения и роста кристаллитов.

Быстрая скорость роста при низкой температуре приводит к образованию кристаллитов с невысокой площадью поверхности, до нескольких сотен м²/г, однако при более высокой температуре и медленной скорости формирования получают материалы, площадь поверхности которых в несколько раз выше. Синтетические методы получения оксидов железа предоставляют возможность варьировать температуру и скорость роста кристаллитов, и тем самым получать сорбционные материалы с большей площадью поверхности.

Таким образом, перечисленные физико-химические параметры существенно влияют на свойства и структуру МНЧ получаемых данным методом. Известно, что процесс образования МНЧ протекает в две стадии: 1) быстрое формирование реакционных центров нуклеации, 2) медленный рост за счет диффузии растворенных веществ к данным центрам, т.е. происходит образование стабильного ядра с последующим ростом частиц. Поэтому, для получения монодисперсного магнитного оксида железа через реакцию соосаждения необходим контроль образования таких частиц.

Гидротермальный метод

Метод гидротермального синтеза включает в себя различные способы кристаллизации вещества, протекающие в водном растворе закрытых систем при высокой температуре (в диапазоне от 130 до 250°C) и высоком давлении паров (в диапазоне от 0,3 до 4 МПа). Суть этого метода состоит в растворении соли железа(III) и ацетата натрия в этиленгликоле в присутствии небольшого количества воды. Затем помещают в автоклав, нагревают его до 200°C или 250°C и выдерживают при этой температуре от 5 до 20 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры и выделяют осадок магнетита. Применение гидротермального метода приводит к получению магнитных частиц с различными формами: шестиугольные, додекаэдрические, усеченные октаэдрические и октаэдрические [60-62].

Метод термического разложения

Суть этого метода заключается в разложении железосодержащих прекурсоров в высококипящих органических растворителях в присутствии стабилизирующих веществ (жирные кислоты, амины или ПАВ) [63].

Основными его параметрами, которыми можно регулировать размер магнитных наночастиц, являются соотношения исходных реагентов, температура синтеза и время реакции.

Использование метода термического разложения позволяет получить монодисперсные частицы с узким распределением по размеру, менее 5 % . Как правило, полученные наночастицы растворяются только в неполярных растворителях. Данный метод получения является довольно длительным (15 – 40 ч) и сложным (необходимы высокие температуры для зародышеобразования и дальнейшего роста наночастиц) [64].

Золь-гель метод

Золь-гель метод получения наночастиц можно кратко охарактеризовать как переход от органического прекурсора в водной среде (золь) в неорганическую твердую фазу (гель) через реакцию гидролиза прекурсора с дальнейшей неорганической полимеризацией.

Золь-гель метод получения наночастиц имеет ряд преимуществ: 1) возможность получения материалов с заданной структурой в соответствии с экспериментальными условиями; 2) возможность получения чистой аморфной фазы с высокой монодисперсностью и хорошим контролем размера частиц; 3) возможность осуществления контроля микроструктуры и однородность продуктов реакции; 4) возможность встраивать молекулы в золь-гель матрицу, которые сохраняют свою стабильность и свойства [65,66].

Микроэмульсионный метод

Микроэмульсия – это термодинамически устойчивая изотропная дисперсия двух несмешивающихся фаз (вода и масло) в присутствии ПАВ.

Молекулы ПАВ могут образовывать монослой на границе раздела фаз (гидрофобные части молекул ПАВ растворяются в масляной фазе и гидрофильные группы в водной фазе). В системах вода/ПАВ или масло/ПАВ, могут формироваться самоорганизующиеся структуры разных типов, начиная от (обратных) сферических и цилиндрических мицелл и переходя к слоистым фазам и бинепрерывным микроэмульсиям, которые могут сосуществовать преимущественно с масляной или водной фазой [67].

При интенсивном перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) происходит самоорганизация молекул ПАВ в сферические образования, полярными хвостами внутрь, вокруг микро- или наночастиц воды. В зависимости от соотношения вода - растворитель можно изменять размеры мицелл в диапазоне от 4 до 18 нм [68]. Наиболее распространенными веществами мицеллообразователями являются: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) или хлорид (ЦТАХ), а также натриевая соль додецилсульфоновой кислоты.

Каждый из представленных методов имеет свои преимущества и недостатки: с точки зрения возможности управления размером и морфологией МНЧ, способ гидротермального синтеза и золь-гель метод являются оптимальными. Для быстрого и достаточно простого получения в больших количествах высокодисперсного магнетита, больше всего подходит метод соосаждения, но этот метод не дает возможности осуществлять точный контроль размеров и формы наночастиц.

2.2. Модифицирование поверхности магнитного носителя (наноразмерного Fe_3O_4)

Магнитные неорганические материалы обладают рядом существенных недостатков: 1) окисляются на воздухе и могут переходить в другие формы; 2) неустойчивы в кислой среде, что влечет за собой снижение его магнитных свойств; 3) могут агрегировать, что уменьшает их сорбционную емкость и кинетику вследствие сокращения площади их поверхности.

Кроме того, наиболее существенным недостатком является то, что наноразмерные оксиды железа являются неселективными и непригодными для образцов со сложной матрицей [69]. Несомненно, эти качества могут подойти для технологического применения данных материалов, но никак не пригодны для использования в аналитических целях. Все это приводит к необходимости модифицирования или функционализации поверхности магнитных материалов.

Модифицирование позволяет направленно изменять свойства сорбирующей поверхности, регулировать селективность сорбции, а также повышает устойчивость частицы в различных средах, что важно для их дальнейшего применения. Поверхность магнитных сорбентов может быть покрыта неорганическими (диоксид кремния или оксид алюминия) или органическими компонентами (полимеры или ПАВ). Расширенная схема модифицирования магнитных сорбционных материалов представлена на рис. 2.



Рис. 2. Варианты модифицирования поверхности МНЧ.

Функционализация поверхности МНЧ карбоксилатами

Карбоксилаты - молекулы карбоновых кислот, их производные, а также соединения, имеющие в своем составе карбоксильные группы. В зависимости от типа используемого стабилизатора частицы могут разделяться на три типа: жирорастворимые, водорастворимые и амфифильные [70].

Для получения водорастворимых частиц молекулы карбоновых кислот и их производных должны иметь до 6-7 атомов углерода, например: янтарная (C4), лимонная (C6), глюконовая (C6), димеркаптоянтарная кислота и их гомологи. Для получения частиц амфифильного типа, их поверхность должна быть функционализирована веществами, содержащими как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Такие частицы могут быть одновременно растворимы как в водных растворителях, так и в органических. Чтобы получить жирорастворимые частицы, необходимо стабилизировать поверхность магнетита длинноцепочечными насыщенными карбоновыми кислотами (лауриновой (C12), пальмитиновой (C16), стеариновой (C18)) или ненасыщенными (олеиновой (C18, двойная связь) и линолевой (C18, 2 двойные связи)) [71-75].

Классическим примером является олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, в середине молекулы которой имеется цис-двойная связь, которая и обеспечивает эффективную стабилизацию [71,76]. Кроме того, олеиновая кислота широко используется для синтеза наночастиц оксидов железа, потому что она может образовывать плотный защитный монослой, который обеспечивает высокую степень однородности и монодисперсности частиц.

Функционализация поверхности МНЧ ПАВ

К одному из наиболее распространенных способов направленного модифицирования наночастиц относится создание на их поверхности моно- и бимолекулярных слоёв из амфифильных (поверхностно-активных) молекул,

предохраняющих частицы от агрегации и одновременно стабилизирующих их суспензии в соответствующих растворителях [77-79].

Образование таких надмолекулярных упорядоченных структур на поверхности получаемых наночастиц (гемимицелл и адмицелл, рис. 3) при определённых условиях происходит самопроизвольно, и помимо функций стабилизации частиц, является основой для сорбционных взаимодействий искомым анализом с такими структурами [80,81].

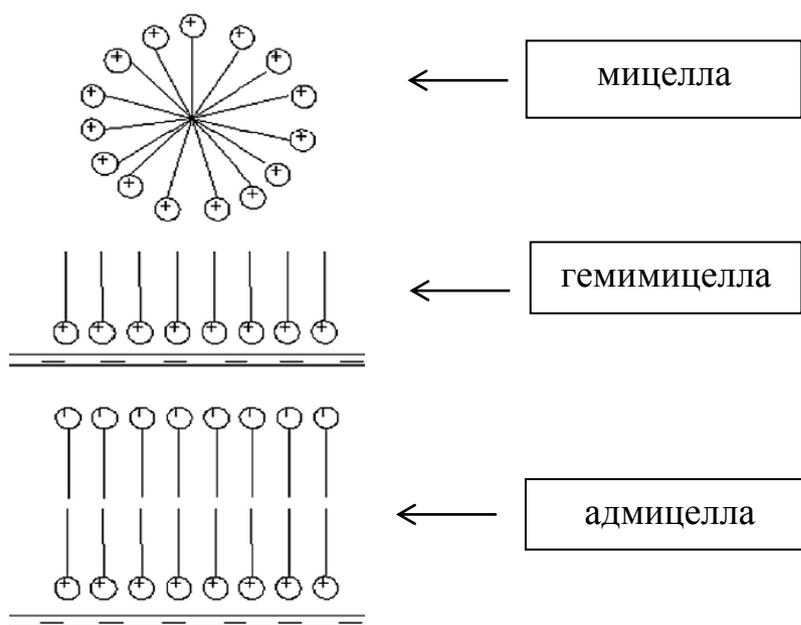


Рис. 3. Схематическое строение мицеллы в водном растворе, гемимицеллы и адмицеллы на поверхности сорбента [81].

Таким образом, монослой будет состоять из гемимицелл адсорбированного ПАВ, головная группа которого направлена к противоположно заряженной поверхности частиц, в то время как его углеводородный «хвост» направлен в раствор. По мере насыщения поверхности оксида молекулами ПАВ, между их углеводородными «хвостами» происходят гидрофобные взаимодействия, что приводит в итоге к образованию адмицелл [82].

Для модифицирования поверхности МНЧ часто используемыми ПАВ являются: катионные ПАВ [80,83-85] - цетилтриметиламмоний бромид

(ЦТАБ), цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) или анионные ПАВ - додецилсульфат натрия [86] и др.

На практике наиболее часто для МТФЭ применяют МНЧ, модифицированные ионными ПАВ, имеющие поверхностную структуру между полностью сформированными ад- и гемимицеллами (незавершенный “второй слой” ПАВ). В этом случае сорбенты могут одновременно извлекать аналиты с широким спектром полярности за один цикл ТФЭ, при этом задействуются различные механизмы сорбции. Так, сорбция органических компонентов будет проходить за счет гидрофобных взаимодействий, сорбция гидрофильных ионных компонентов (ионы ТМ) – за счет ионных взаимодействий либо образования ковалентных связей.

В последнее время поверхность МНЧ успешно модифицируют ионными жидкостями (ИЖ) [87-92].

Функционализация поверхности МНЧ полимерами

Помимо модифицирования МНЧ ПАВ или другими небольшими молекулами, возможно проводить функционализацию поверхности и полимерами. Такому варианту покрытия уделяется большее внимание исследователей, по причине приобретаемых уникальных физико-химических характеристик: с одной стороны, полимерное покрытие эффективно защищает МНЧ от агрегации и воздействия внешней среды, выступая, таким образом, в качестве стабилизатора, с другой стороны, за счет определенной структуры полимера и наличия в его составе функциональных групп, удается получить высокоселективный сорбент с большой емкостью и быстрой кинетикой извлечения целевого аналита.

В ряде случаев более удобно нековалентное связывание (импрегнирование) соответствующего реагента с поверхностью носителя посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, водородных связей или иных взаимодействий [93]. Это существенно расширяет ассортимент применимых модифицирующих реагентов и готовых сорбентов

для ТФЭ. Также, такие сорбенты довольно просто синтезировать непосредственно в лаборатории под конкретную аналитическую задачу.

Полимерные материалы, выступающие в роли функционализирующего покрытия, можно классифицировать на две группы: синтетические и природные. К первой группе относятся полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт, полиэтиленимин, полиметилметакрилат (ПММА) и др. Природными полимерами, в том числе биополимерами являются хитозан [94-99], декстран, крахмал, желатин и т.д.

В настоящее время существуют три основных направления функционализации МНЧ полимерами: полимеризация мономеров на поверхности уже полученных МНЧ [100], одновременное образование МНЧ и полимеризация мономеров и пропитка коммерческих образцов сверхсшитого полистирола (ССПС) растворами солей железа (II, III) с последующим осаждением частиц Fe_3O_4 в матрице полимера под действием водного раствора основания [101].

В последнее время получили распространение полимеры с молекулярными (матричными) отпечатками (ПМО, molecular imprinted polymers) [102]. Этот метод основан на полимеризации функциональных и сшивающих мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-темплатов. После удаления темплатов в полимере остаются отпечатки, которые соответствуют молекулам, использовавшимся в качестве молекулярных шаблонов при их синтезе [103]. Интересен и другой подход, основанный на применении магнитных ПМО. Частицы Fe_3O_4 обрабатывают модификаторами (ОА, этиленгликолем, поливиниловым спиртом), затем помещают в раствор, содержащий все компоненты, необходимые для синтеза ПМО, и проводят полимеризацию. Такой композитный материал используют для селективного выделения органических соединений [34, 104-106].

Согласно данным, приведенным в обзоре [107], магнитные молекулярно-импрегнированные наночастицы чаще всего используются для выделения различных органических соединений из объектов окружающей

среды (~ 40 %), биологических жидкостей (~ 30 %), реже – при анализе лекарств (~ 15 %), пищевых продуктов (~ 10 %) и других объектов (~ 5 %).

Функционализация поверхности МНЧ кремнийорганическими соединениями

Среди неорганических веществ, используемых для модификации поверхности наночастиц, наибольшее распространение получили силикагель и октадецилсиланы.

Силикагель имеет несколько преимуществ, обусловленных его механической и химической стабильностью в жидкой среде, он не набухает, его поверхность достаточно реакционноспособна, возможна дальнейшая модификация органическими и неорганическими молекулами [108]. Таким образом, силикагели являются идеальными материалами для ТФЭ.

Наиболее популярным способом покрытия МНЧ диоксидом кремния есть метод Штобера. В этом случае кремневое покрытие образуется *in situ* за счет гидролиза и конденсации золь-гель прекурсора в щелочных условиях в этаноле, наиболее часто которым является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Взаимодействие между диоксидом кремния и МНЧ происходит за счёт гидроксильных групп, которые находятся на поверхности магнетита. Обычно покрытие из диоксида кремния увеличивает размер частиц. Следует отметить, что толщина двуокиси кремния (от 5 до 200 нм) может быть урегулирована путем изменения концентрации аммиака и соотношения ТЭОС к воде.

Главным преимуществом МНЧ покрытых силанами является то, что их поверхность гидрофильна и готова к модификации другими функциональными группами, которые будут повышать селективность извлечения целевых аналитов. Использование производных ТЭОС, таких как 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (МПТЭОС) или 3-аминопропилтриэтоксисилан предоставляет возможность образования на поверхности наночастиц сульфгидридных- и аминогрупп соответственно.

Функционализация поверхности МНЧ прочими соединениями

Много исследований проводилось относительно МНЧ модифицированных металлами, их оксидами и сульфидами. Возможность изменения свойств модифицирующей оболочки существенно расширяет возможности применения МНЧ. Например, золото часто используется для пассивации поверхности МНЧ, чтобы избежать окисления. Оксид алюминия (Al_2O_3) представляет собой альтернативное неорганическое покрытие для МНЧ, которое помогает им избежать не только растворения в кислых растворах, но и продлевает их использование без потери магнитных свойств.

Были получены МНЧ с углеродным покрытием (углерод-инкапсулированные МНЧ). Оболочка из углерода не только защищает МНЧ от воздействия окружающей среды, но также предотвращает агломерацию НЧ, вызванную силами Ван-дер-Ваальса.

В последние годы резко возрос интерес ученых к получению и исследованию магнитных композитных сорбентов с использованием углеродных нанотрубок (УНТ), активированных (активных) углей, графена или оксида графена [109-113]. Уникальность таких магнитных материалов обусловлена комплексом специфических свойств: развитой пористой структурой, высокой удельной поверхностью и прочими физико-химическими характеристиками. Главным их достоинством является наличие магнитных свойств, что обеспечивает возможность быстрого отделения сорбента от больших объемов раствора при помощи внешнего магнитного поля.

Из представленных аллотропных форм углерода наиболее часто используются УНТ [114-119] за счет хорошо организованной и упорядоченной структуры поверхности, с определенными адсорбционными центрами.

Также существуют магнитные нанокompозитные материалы, где наночастицы (НЧ) оксидов железа внедрены в разные немагнитные матрицы, которые находят широкое применение в качестве сорбентов в

методе МТФЭ. Они сочетают сорбционные свойства исходных материалов и магнитные свойства НЧ оксидов железа. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей бóльшую часть объема нанокompозитного материала, различают углеродсодержащие и полимерные магнитные сорбенты [107].

Таким образом, путем различных стратегий модификации и стабилизации наночастиц можно добиться следующих преимуществ: 1. химической стабильности и высокой дисперсности частиц в растворе; 2. новых физико-химических свойств наноматериалов; 3. специфических функциональных групп, селективно взаимодействующих с целевыми анализитами. Следует отметить, что при модифицировании магнитные свойства частиц сохраняются.

Важными задачами в этой области, по-прежнему, остаются разработка новых методов синтеза, функционализация материалов, увеличение их физико-химической стабильности и селективности.

Глава 3. Применение магнитных материалов для концентрирования и выделения аналитов из объектов окружающей среды

Проблема определения низких содержаний компонентов органической и неорганической природы в растворах сложного состава, таких как, например, природные и сточные воды, довольно сложна и часто не решается даже с использованием современных инструментальных методов. Поэтому использование модифицированных МНЧ (ММНЧ) с различными реакционными группами в качестве эффективных сорбционных материалов на этапе пробоподготовки, в целом, помогает упростить этот шаг. Также концентрирование компонентов улучшает метрологические характеристики традиционных аналитических методов и существенно расширяет круг решаемых задач. Следует отметить, что чувствительность и селективность этих методов зависит от покрытия магнитного ядра. В этой главе будут рассмотрены приоритетные загрязнители и примеры использования ММНЧ для их выделения и концентрирования из водных объектов.

3.1. Приоритетные загрязнители

Загрязняющие химические продукты классифицируют по источникам поступления, областям применения и характеру воздействия. Другим типом классификации химических продуктов является деление их на природные и несвойственные окружающей среде (ксенобиотики - чужеродные вещества, поступающие в человеческий организм с пищевыми продуктами и имеющие высокую токсичность). Как правило, повышение концентрации ксенобиотиков в окружающей среде прямо или косвенно связано с хозяйственной деятельностью человека.

Среди множества химических веществ выделяют те, которые производятся в крупных масштабах (больше 1000 кг/год) и которые представляют особую опасность для различных экосистем. Эту группу веществ называют приоритетными загрязняющими веществами окружающей

среды. К их числу относятся: пестициды, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические соединения (ХОС), фенолы, тяжелые металлы (ТМ), некоторые моющие средства (детергенты), нефтепродукты, нитраты, радионуклиды [120]. Попадая в окружающую природную среду, они могут вызвать повышение частоты аллергических реакций, гибель организмов, изменить наследственные признаки, снизить иммунитет, нарушить обмен веществ, нарушить ход процессов в естественных экосистемах вплоть до уровня биосферы в целом. Рассмотрим только некоторые загрязнители из этого списка.

Фенолы и их производные широко используются во многих производственных процессах, таких как изготовление пластмасс, различных фенолформальдегидных смол, полиамидов, эпоксидных смол, красителей, лекарств, антиоксидантов и пестицидов, поэтому широко встречаются в окружающей среде и являются распространенными загрязнителями. Они представляют большой экологический интерес вследствие своей высокой токсичности. По этой причине ряд фенольных соединений перечислены в списке (US EPA) приоритетных загрязнителей [121].

Весьма распространенными соединениями этого класса являются алкилфенолы. Они (нонилфенолы, октилфенолы) являются продуктами распада неионных ПАВ. Эти вещества входят в состав бытовых и промышленных товаров. Кроме того, октил- и nonилфенол используются в получении их производных этоксилатов (алкилфенолэтоксилаты) [122]. Эти соединения попадают в водную среду главным образом через стоки промышленных и муниципальных сточных водоочистных сооружений (в связи с неполным их удалением и разложением), а также с помощью прямого сброса используемых пестицидов [123]. Их опасностью считается способность нарушать эндокринные функции организма, а также стимулировать рост злокачественных клеток, ведущих к развитию рака груди. Нонилфенол был включен в последнем европейском законодательстве

относительно качества водных систем в список приоритетных загрязнителей [124].

Также, бисфенол А (БФА) широко используется в производстве пластмассовых изделий, который оказывает сильное воздействие на работу эндокринной, нервной и иммунной систем.

Кроме того, нитрофенолы, а именно, 4-нитрофенол и 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) являются метаболитами пестицидов и занесены в перечни Агентства по охране окружающей среды США и Европейского союза [125]. Динитрофенолы взрывоопасны, ядовиты, сильно раздражают кожу, слизистые оболочки, вызывают дерматиты.

Загрязнение окружающей среды ТМ является негативным последствием деятельности человека. Они широко применяются в различных промышленных производствах, поэтому, несмотря на очистительные мероприятия, содержание соединений ТМ в промышленных сточных водах довольно высокое. Они также поступают в окружающую среду с бытовыми стоками, с дымом и пылью промышленных предприятий. ТМ и их соединения обладают высокой токсичностью, многие из них способны накапливаться в живых организмах, растительных материалах и донных отложениях. Большинство металлов образуют стойкие органические соединения, хорошая растворимость этих комплексов способствует миграции ТМ в природных водах. Наиболее опасными загрязняющими веществами класса ТМ являются кадмий, свинец и ртуть. В таблице 5 приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) вышеперечисленных экотоксикантов в водах.

Таблица 5. ПДК органических и неорганических приоритетных загрязнителей в водных средах (природные и водопроводные воды)

Название токсиканта	ПДК, мкг/л	Литература
БФА	10	[126]
4-нонилфенол	С*	[127]
2,4-динитрофенол	30	[128]
Кадмий	1	[128]
Свинец	30	[128]

*- концентрации (С) по 4-нонилфенолу и его этоксилатам в поверхностных водах в литературе, как правило, в диапазоне от 10 нг/л и до 10 мкг/л [127].

Таким образом, перечисленные органические и неорганические токсиканты относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, причем их количества и концентрации могут варьироваться в широких диапазонах, что приводит к необходимости создания и применения высокопроизводительных аналитических методик. Такой массовый скрининг на многочисленные загрязнители должен проводиться быстро, просто, дешево и при этом желательно с их количественным определением.

Для количественного определения фенольных соединений на практике применяют в первую очередь различные варианты жидкостной и газовой хроматографии с флуориметрическим или масс-спектрометрическим детектированием [122,129-131]. Также довольно активно изучаются возможности иммуноферментных экспресс-вариантов определения [132,133].

В настоящее время существуют две основные группы аналитических методов для определения ТМ: электрохимические (вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия и т.д.) [134,135] и спектрометрические методы (ЭТААС, ПААС, АЭС-ИСП, АЭС-МС) [136,137]. Даже с использованием современного аналитического оборудования задача определения компонентов органической и неорганической природы в

различных водных объектах на уровне ПДК решается на практике исключительно с привлечением комбинированных методов. Предварительное концентрирование остается необходимой стадией для определения микроколичеств большинства веществ [138].

3.2. Примеры использования магнитных сорбентов для МТФЭ

Перспективным и современным методом концентрирования при определении различных классов загрязнителей в водных растворах является метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) [139]. Процесс МТФЭ включает в себя следующие этапы: 1) добавление магнитных сорбентов в раствор образца, 2) перемешивание суспензии некоторое время, чтобы целевое соединение адсорбировалось на магнитном материале, 3) затем магнитные частицы (содержащие аналит) отделяют от раствора образца путем приложения внешнего магнитного поля, 4) аналит с поверхности сорбента элюируют подходящим растворителем и раствор анализируется (см. рис. 4).

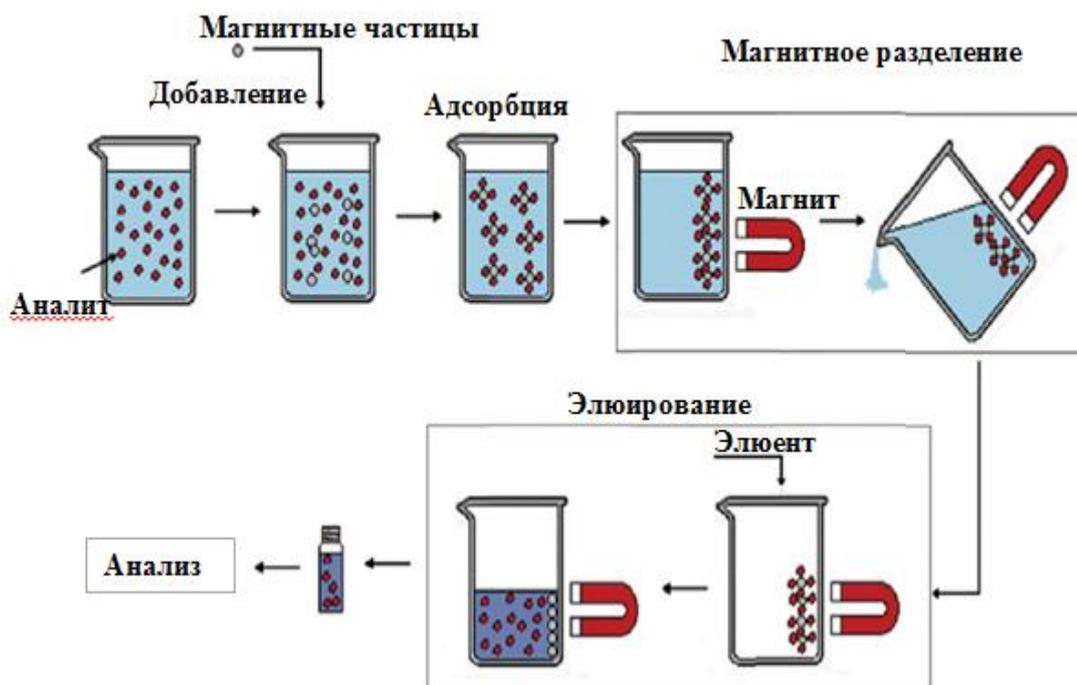


Рис. 4. Схематическое изображение использования магнитных частиц (МТФЭ) [140].

Такой подход имеет ряд преимуществ перед традиционной ТФЭ: позволяет избежать трудоемких процедур ТФЭ в колонке (картридже), обеспечивает быстрое и простое разделение аналита, минуя процесс центрифугирования или фильтрации. Модифицированные магнитные сорбенты имеют высокую селективность, даже если присутствует сложная матрица биологической или иной природы. Возможна автоматизация всего процесса с проточно-инжекционным анализом и другими методами, которые обеспечат быстроту, селективность, чувствительность и сходимость в случае рутинного определения соединений [141].

Концентрирование с магнитными сорбентами можно проводить как в статическом [142], так и динамическом [143] режимах.

При концентрировании в динамическом режиме поток раствора пропускают через закрепленный сорбент – сорбционный фильтр или колонку с сорбентом. При движении раствора через слой сорбента микрокомпонент взаимодействует с новыми «свежими» порциями сорбента и поэтому, как правило, распределяется неравномерно. Помимо этого, основной проблемой использования динамического режима сорбции с МНЧ является их удерживание магнитным полем. В динамических условиях картина более сложная, чем в статических условиях. На процесс влияют кинетические, термодинамические, гидродинамические характеристики системы, а также форма и размер частиц сорбента [144].

В случае статической сорбции вся порция сорбента одновременно контактирует с раствором, из которого выделяют микрокомпонент. Важной особенностью статического варианта сорбции является равномерное распределение микрокомпонента по объему концентрата. В этих условиях извлечение микрокомпонента определяется коэффициентом его распределением (K_d) и временем достижения равновесия. Главными преимуществами использования магнитных материалов в статическом режиме по сравнению с динамическим являются экспрессность и простота.

Поэтому в диссертационной работе (см. экспериментальную часть) сорбцию проводили в статических условиях.

Существует большое количество работ по определению органических соединений, относящихся к классу фенольных соединений и неорганических компонентов, в частности ионов ТМ, в объектах окружающей среды, а именно в водах различного назначения. Но, несмотря на их разнообразие, до сих пор существует проблема количественного определения этих компонентов из-за низкой чувствительности методик и их следовых содержаний. В каких-то случаях прямое определение возможно для ионов ТМ, но не стоит забывать о том, что и фенольные соединения (2,4-ДНФ, 4-НФ, БФА) и ионы ТМ (Cd^{2+} , Pb^{2+}) относятся к приоритетным загрязнителям. По этой причине обязательно должен проводиться постоянный скрининг органических и неорганических токсикантов в объектах окружающей среды.

МНЧ на основе магнетита нашли широкое применение для выделения и концентрирования ТМ и фенольных соединений из водных сред (см. табл. б).

Таблица 6. Примеры использования ММНЧ для выделения и концентрирования компонентов органической и неорганической природы из водных объектов

Магнитный материал	Объекты	Аналиты	Объем образца, мл	Масса сорбента, мг	Метод	R, %	ПО (c_{\min}), нг/мл	S_r , %	Литература
$Fe_3O_4@ПАНи@ИЖ$	Природные воды, почвы и осадки	ПАУ	30	15	ГХ-МС	80 - 111	0.0008 – 0.2086	менее 6	[145]
$Fe_3O_4@УНТ@SiO_2@ПАН$	Природные и сточные воды	Pb (II), Co (II)	15	100	ПААС	95 - 100	1.76 Pb (II), 0.55 Co (II)	2.5 - 3	[146]
$Fe_3O_4@УНТ$	Водопроводные и сточные воды	Гербициды на основе сульфонилмочевины	100	40	ВЭЖХ-ДМД	77 - 106	0.01 – 0.04	2 - 11	[147]
$Fe_3O_4@оксид графена@ПТ$	Природные воды (морская вода)	ПАУ	100	20	ГХ-ПИД	83 - 107	0.009 – 0.020	4.3 – 6.3	[148]
$Fe_3O_4@оксид графена$	Водопроводная и природные (речная и морская) воды	ПАУ	50	40	ВЭЖХ-УФ	77 - 103	0.09 – 0.19	1.7 – 11.7	[149]
$Fe_3O_4@SiO_2@ТФА$	Природные воды (морская, речная, родниковая, минеральная)	ПАУ	200	80	ВЭЖХ-ФЛД	80 - 108	$(0.4 - 37.5) \times 10^{-5}$	менее 10	[150]

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ПМО}$	Природные воды	Гербициды на основе сульфонил-мочевины	500	500	КЖХ-ДМД	94 - 102	0.02 – 0.03	2.9 – 4.0	[151]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ИЖ}$	Природные воды (водопроводные, речные, вода из скважин и водохранилищ)	ПАУ	100	30	ГХ-МС	75 - 102	0.04 – 1.11	4.0 – 8.9	[152]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{декановая кислота}$	Природные воды	Ионы ТМ	50	12	АЭС-ИСП	92 - 107	0.2 – 0.8	1.7 – 3.2	[75]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ИЖ}$	Природные воды (водопроводная и речная)	Хлорфенолы	100	40	ВЭЖХ-УФ	74 - 90	0.12 – 0.13	5.0 – 6.2	[153]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОА}@\text{ПМО}$	Природные воды	БФА	20	20	ВЭЖХ	85 - 94	2.5×10^{-3}	менее 6.4	[34]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{С}@\text{ПАНи}$	Природные воды	Хлорфенолы и БФА	10	40	ГХ-МС	85 - 110	0.89 – 7.58	5.0 – 9.8	[154]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{С}@\text{хитозан}$	Природные воды	БФА	1	20	ВЭЖХ-ФЛД	99 - 106	1.92	2.8 – 3.9	[155]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ИЖ}$	Природные воды (водопроводная и речная)	Хлорфенолы и нитрофенолы	50	40	ВЭЖХ-УФ	70 - 119	0.005 – 0.041	менее 10	[156]

Fe_3O_4 @оксид графена@ПИ	Ткани гидробионтов	Pb (II)	500	45	ПААС	95 - 106	0.25	7.3	[157]
Fe_3O_4 @ SiO_2 @ЦТАБ/ ЦТПХ	Природные воды (водопроводная, сточная, речная, грунтовые)	БФА, 4-трет-октилфенол, 4-НФ	800	100	ВЭЖХ-ФЛД	66 – 106, 84 – 102, 77 - 102	7, 14, 20	1 - 6	[80]
Fe_3O_4 @ЦТАБ	Природные воды (водопроводная, грунтовая, речная)	Хлорфенолы	700	60	ВЭЖХ-УФ	83 - 98	0.11 – 0.15	менее 6	[85]
Fe_3O_4 @ SiO_2 @ЦТПБ + 8-гидроксихинолин	Природные воды (водопроводная и речная)	Ионы ТМ	100	10	ЭТААС	93 - 113	$(2.3 - 15.3) \times 10^{-3}$	менее 3.6	[83]
Fe_3O_4 @ SiO_2 @цинкон ($\text{C}_2\text{OH}_{15}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}$)	Природные и питьевые воды	Pb (II)	10	20	ПААС	84 - 104	0.01	7.8 – 9.2	[158]
Fe_3O_4 @ SiO_2 @МПТЭОС	Морская вода и осадки	Ионы ТМ	250	50	МС-ИСП	93 - 104	$(0.024 - 0.107) \times 10^{-3}$	3.7 – 9.6	[159]

Обозначения: ДМД - диодно-матричный детектор; ИЖ – ионная жидкость; КЖХ – капиллярная жидкостная хроматография; МСД – масс-спектрометрический детектор; ПАНи – полианилин; ПАУ – полиароматические углеводороды; ПАН – пиридилазонафтол; ПИ – полиимид; ПТ – политиофен; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; ПМО – полимеры с молекулярными отпечатками; ТФА – трифениламин; УНТ – углеродные нанотрубки; ФЛД – флуоресцентный детектор.

Количество значащих цифр приведено в соответствии с литературными данными.

При ТФЭ соединений различной природы из водных растворов необходимо учитывать следующие параметры: рН; ионную силу раствора, время контакта сорбента с раствором, влияние матрицы на селективность извлечения целевых аналитов и тип элюента, в случае если необходима десорбция.

В большинстве случаев МТФЭ проводят в режиме off-line добавлением небольшого количества магнитного сорбента (5 – 200 мг) к водному раствору анализируемой пробы (10 – 300 мл). В отдельных случаях объем анализируемой пробы может быть увеличен до 500 – 1000 мл, а масса сорбента до 300 – 500 мг (табл. 6).

Самым распространённым способом определения фенольных соединений в сочетании с МТФЭ является обращенно-фазный вариант ВЭЖХ с разным типом детектирования. В работе [84] были получены наночастицы на основе магнетита, покрытые ЦТАБ для концентрирования БФА, 4-нонилфенола и 4-трет-октилфенола. Коэффициент концентрирования (K_k) 800, пределы обнаружения (ПО) БФА, 4-трет-октилфенола и 4-нонилфенола методом ВЭЖХ-ФЛД составили 12, 29 и 34 нг/л, соответственно. Такой же сорбент был применен для экстракции 2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенола [85]. $K_k = 700$, а ПО четырех хлорфенолов варьировались от 0.11 до 0.15 мг/л. Ji с коллегами синтезировали магнитный сорбент $Fe_3O_4@SiO_2$ модифицированный β -циклодекстрином для концентрирования и дальнейшего селективного определения БФА [160]. Экстрагированный БФА элюировали метанолом и затем определяют с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием. $K_k = 80$, ПО = 20 нг/л. Для этих же целей, в работе [161] получен магнитный ПМО. $K_k = 67$, ПО = 14 нг/л.

ММНЧ были синтезированы и для концентрирования ионов ТМ. В работе [159] наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные МПТЭОС, были использованы для адсорбции кадмия, меди, ртути и свинца из 250 мл водного раствора в течение 10 мин. Предложенный метод извлечения обеспечивает

высокий коэффициент концентрирования ($K_k \sim 500$) и очень низкие пределы обнаружения (в диапазоне 24-107 пг/л). Suleiman с коллегами получили частицы состава $Fe_3O_4@SiO_2$ и модифицировали их Bismuthiol II, который позволяет образовывать устойчивые комплексы с хромом, медью и свинцом благодаря наличию функциональных SH- и NH-групп [162]. Такие МНЧ позволили повысить чувствительность определения примерно в 100 раз.

В работе [163] частицы Fe_3O_4 были импрегнированы в полимерную оболочку, состоящую из 3 - (2 - аминоэтиламино)пропилтриэтоксисилана в качестве мономера, и ТЭОСа, выступавшего в качестве стабилизатора частиц. Путем использования в момент полимеризации нитрата свинца, полимерная оболочка становилась прорезанной отверстиями, диаметр которых был равен диаметру иона Pb^{2+} . За счет этого достигалась высокая селективность извлечения ТМ: коэффициент относительной селективности равнялся для $Pb(II)/Cu(II)$, $Pb(II)/Zn(II)$, $Pb(II)/Cd(II)$ and $Pb(II)/Hg(II)$ 7.41, 6.76, 3.75 и 6.39 соответственно. Методом ПААС производилось определение свинца после его сорбции из 300 мл вод различной природы с использованием 100 мг сорбента с последующей десорбцией 6 мл 0.2M HNO_3 : степень десорбции $Pb(II)$ составила 98-104%.

Таким образом, одним из путей дальнейшего усовершенствования аналитических схем извлечения и определения загрязнителей различной природы из растворов методом магнитной твердофазной экстракции является использование в качестве сорбентов магнитных наночастиц на основе магнетита.

На основании рассмотренных литературных данных, посвященных способам получения МНЧ, дальнейшей модификации поверхности магнитного ядра, а также применению и использованию их в качестве магнитных сорбентов для извлечения экотоксикантов органической и неорганической природы из водных образцов и их последующего анализа инструментальными методами можно сделать следующие выводы:

1) Магнитные сорбенты на основе магнетита являются весьма перспективными материалами, используемыми в аналитических схемах извлечения и концентрирования аналитов разной природы из водных объектов, в сочетании с высокочувствительными методами анализа.

2) Среди многочисленных методов получения наночастиц магнетита наиболее подходящим с точки зрения последующего их применения в качестве сорбентов является метод химического соосаждения под действием МВ излучения в качестве источника нагрева.

3) Для защиты поверхности наночастиц магнетита от агрегации и окисления, а также, для придания им специфических свойств, повышающих эффективность извлечения ионов ТМ и фенольных соединений, необходимо проводить стабилизацию и модифицирование материала.

4) Сохраняется актуальность разработки новых ТФЭ. В частности, обладающих магнитными свойствами, которые обеспечивают возможность очень быстрого (в течение нескольких минут) отделения сорбента от больших объемов раствора, минуя процесс фильтрации и центрифугирования. Это приводит к значительному ускорению и упрощению процесса концентрирования в статических условиях.

5) МВ нагрев является эффективным способом расширения возможностей инструментальных методов, повышения экспрессности и производительности анализа. МВ подготовка объектов с различной матрицей к определению токсичных элементов весьма перспективна при решении задач экологического мониторинга.

Таким образом, создание комбинированных методик для определения следов компонентов органической (фенольные производные) и неорганической природы (ионы ТМ) в растворах объектов окружающей среды возможно на основе использования МВ излучения, которое позволяет существенно повысить эффективность протекания различных процессов. МВ

воздействие возможно использовать как на этапе подготовки проб к инструментальному анализу (получение объектов различной природы в растворенной форме), так и на этапе синтеза сорбционных материалов с магнитными свойствами для проведения МТФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 4. Реагенты, аппаратура и методики эксперимента

4. 1. Материалы и реагенты

Для синтеза магнетита Fe_3O_4 использовали свежеприготовленные растворы солей железа $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.», Химмед, Россия) в дистиллированной воде и водный аммиак (25-28 % мас., «о.с.ч.», Химмед, Россия).

Для стабилизации и модифицирования наноразмерного магнетита использовали олеиновую кислоту (oleic acid, ОК) квалификации «ч» (Химмед), 3-меркаптопропионовую кислоту (3-mercaptopropionic acid, МПА) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (Aldrich, Германия), тетраэтоксисилан (tetraethoxysilane, ТЭОС), («ч.д.а.», Реахим, Россия), (3-меркаптопропил)триэтоксисилан ((3-mercaptopropyl)-triethoxysilane, МПТЭОС), (Sigma-Aldrich, Германия, $\geq 80\%$), бромид цетилтриметиламмония (cetyltrimethylammonium bromide, ЦТАБ), (Merck, Германия, $\geq 97\%$).

В качестве исходных растворов органических веществ использовали: бисфенол А (БФА), 4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) (Aldrich, Германия), которые готовили растворением их навесок (~150 мг) в ацетонитриле (30 мл) при комнатной температуре. Рабочие растворы в бидистиллированной воде с концентрацией 0.05-5.0 мкг/мл получали непосредственно в день проведения эксперимента соответствующим разбавлением исходного раствора. Исходные растворы неорганических веществ свинца, кадмия и ртути готовили путем последовательного растворения содержимого ампул ГСО 7778-2000, ГСО 7773- 2000 и ГСО 7343-96, соответственно в 1 М растворе HNO_3 . Рабочие растворы для определения кадмия и свинца готовили разбавлением исходных в 0,1 М растворе HNO_3 непосредственно перед использованием.

Раствор для разбавления градуировочных растворов ртути готовили следующим образом: 20 г $K_2Cr_2O_7$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, переносили в мерную колбу емк. 500 мл, добавляли 50 мл конц. HNO_3 и разбавляли дистиллированной водой до метки. Затем 5 мл этого раствора и 50 мл конц. HNO_3 помещали в колбу емк. 1 л и доводили дистиллированной водой до метки [164]. Градуировочные растворы готовили непосредственно перед измерением, используя ГСО ртути ($c_{Hg} = 1$ мг/мл), разбавленный последовательно до концентраций ртути 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 и 1.5 нг/мл.

Раствор восстановителя ($SnCl_2$), используемого в ходе определения ртути, с концентрацией 100 г/л готовили растворением 2.6 г металлического олова в 10 мл HCl , затем раствор охлаждали, переносили в мерную колбу и доводили дистиллированной водой до 50 мл.

Для исследования влияния различного минерального и органического фона в процессе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) использовали разные типы вод: бидистиллированная, водопроводная (общая минерализация ≈ 100 мг/л), минеральная вода “Нарзан” (общая минерализация ≈ 2200 мг/л), водный раствор хлорида натрия ($C_{NaCl} = 100$ и 500 мг/л), фильтрат речной воды (источник – р. Тудовка, Тверская обл.; правый приток Волги) с содержанием природного растворенного органического вещества (РОВ) 50 мг/л. Пробы природных вод были отобраны согласно рекомендации Росгидромета Р 52.24.353-2012, а также общим требованиям ГОСТ 31861—2012 и любезно предоставлены к.т.н. Левинским В.В. (ТвГТУ).

Кроме того, в работе использовали азотную кислоту (ч.д.а.), перекись водорода 30 % (о.с.ч.), фосфорную кислоту (ч.д.а.), плавиковую кислоту (перегн.), раствор гидроксида натрия (ч.д.а.), раствор хлорида натрия (ч.д.а.), раствор натрия азотнокислого (х.ч.), ацетонитрил «HPLC-gradient grade» (Panreac, Испания), этанол (ч.д.а.), ацетон (ч.д.а.), толуол (х.ч.), газообразный аргон (высший сорт 99,993 %, ГОСТ 10157-79).

Объектами исследования служили природные окрашенные воды рек (содержание фульвокислот (**ФК**) 50 мг/л), почвы, донные отложения, биологические ткани, а также модельные растворы. Правильность определения контролировали методом добавок и по стандартным образцам состава.

4. 2. Аппаратура

Синтез магнетита проводили в микроволновой системе Discover SP-D (SEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2.45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт, возможно программирование и контроль текущих параметров: температуры (до 300 °С) и скорости её подъёма, давления (до 35 атм.), времени и мощности), с температурным ИК-датчиком для работы при атмосферном и повышенном давлении.

Для определения рН использовали рН-метр-иономер “Экотест-120” (Россия), снабженный комбинированным рН-электродом ЭСК-10601. Перемешивание проводили при помощи магнитной мешалки MST (Velp Scientifica, Италия), а также с использованием шейкера LOIP LS-120 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия). Магнитную сепарацию проводили, используя постоянный Nd–Fe–В магнит (20×20×20мм) с $(BH)_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ. Для дополнительного очищения кислот использовали систему очистки кислот “BSB-939-IR” (Berghof, Германия).

Для одновременного АЭС-ИСП определения микрограммовых количеств элементов (Na, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Pb, Cd, S) использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) Iris Intrepid Duo (Thermo Elemental, USA)). Условия определения: скорость подачи раствора 1.85 мл/мин, мощность плазмы 1150 Вт, поток распылителя 0.75 л/мин, вспомогательный поток 0.5 л/мин.

Для АА-определения наногаммовых количеств ртути, кадмия и свинца использовали атомно-абсорбционный спектрометр АА-7000 (Shimadzu Corp., Япония) с дейтериевой коррекцией фонового поглощения. При определении

применяли лампы полого катода фирмы Hamamatsu (Япония); в качестве защитного газа использовали аргон.

Ртуть определяли методом “холодного пара” с приставкой MVU-1а из 200 мл раствора. Сигнал ртути регистрировали при 253.7 нм.

Свинец и кадмий определяли методом электротермической ААС. Сигналы элементов регистрировали при длинах волн: 283.3 и 228.6 нм. Использовали графитовую кювету высокой плотности с пиропокрытием. Объем аликвоты для этих элементов составил 20 мкл. Концентрацию свинца в растворе определяли с использованием модификатора (1%-ной аскорбиновой кислоты), кадмий определяли без модификатора. Температурные режимы определения элементов приведены в табл. 7. На рис. 5 показаны калибровочные графики для Cd и Pb.

Таблица 7. Температурная программа (°C) ЭТААС определения элементов

Стадия	Cd	Время, сек	Pb	Время, сек
Сушка	110	20	110	20
Озоление	400	10	400	10
Атомизация	1800	3	1900	3
Очистка	1900	3	2100	3

* - ширина щели 0.7

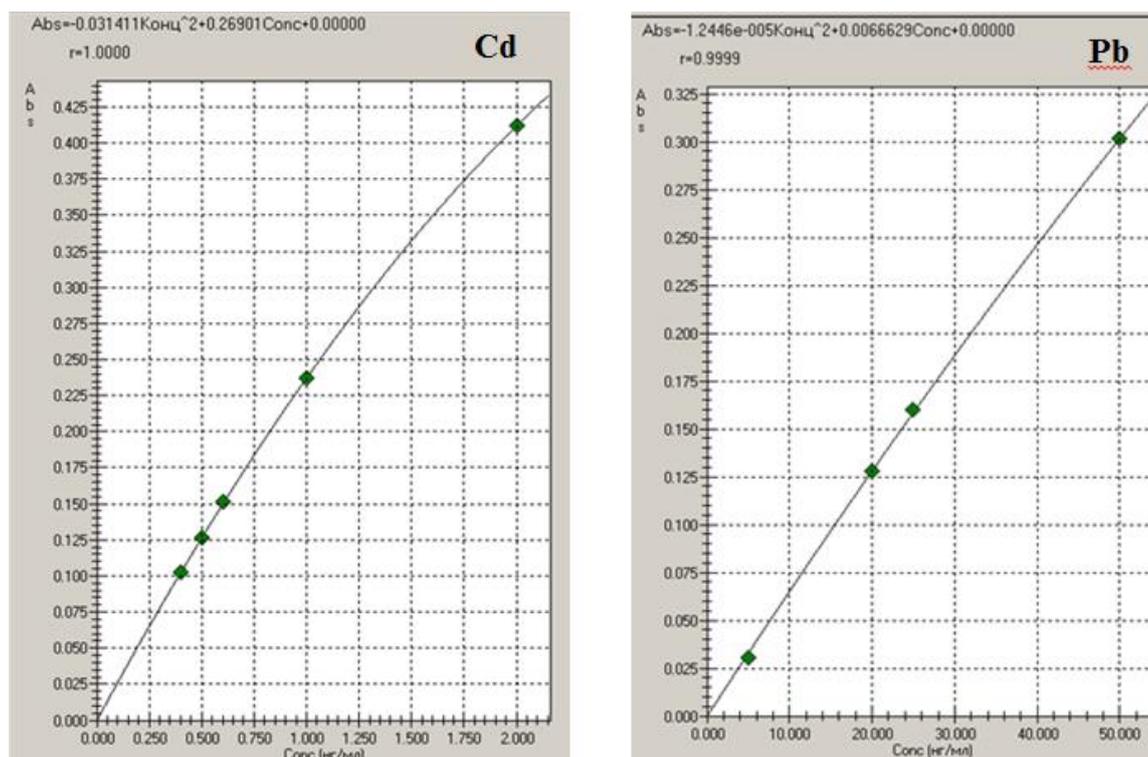


Рис. 5. Градуировочные графики для определения Cd и Pb в водных растворах.

Количественное определение содержания ЦТАБ и фенольных производных в растворах проводили на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu Corp., Япония). Для ВЭЖХ-определения фенолов (БФА, 2,4-ДНФ и 4-нонилфенол) использовали хроматографическую колонку Luna C-18(2) (50×4.6 мм, 5 мкм, Phenomenex Corp., США), подвижная фаза – смесь ацетонитрил + 0.1%-ная ортофосфорная кислота (70:30), режим элюирования – изократический. Для ВЭЖХ-определения ЦТАБ использовали катионнообменную колонку IC YK-421 (125×4.6 мм, 5 мкм, Showa Denko, Япония). Подвижной фазой являлась смесь этанол : водный раствор ортофосфорной кислоты (25 мкл конц. ортофосфорной кислоты на 100 мл воды) в объемном соотношении 65 : 35. В обоих случаях колонку термостатировали при 45°C, поток элюента через колонку составлял 0.5 мл/мин, объем дозирующей петли – 50 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Детектирование фенолов проводили спектрофотометрически (4-нонилфенол, 2,4-ДНФ – 270 нм, БФА- 280 нм),

детектирование ЦТАБ – кондуктометрически (чувствительность 100 мкСм·см⁻¹ / В) в режиме обратной полярности.

Регистрацию, обработку и хранение хроматографических данных осуществляли при помощи программного обеспечения LC Solution. Полученные калибровочные зависимости фенольных соединений показаны на рис. 6.

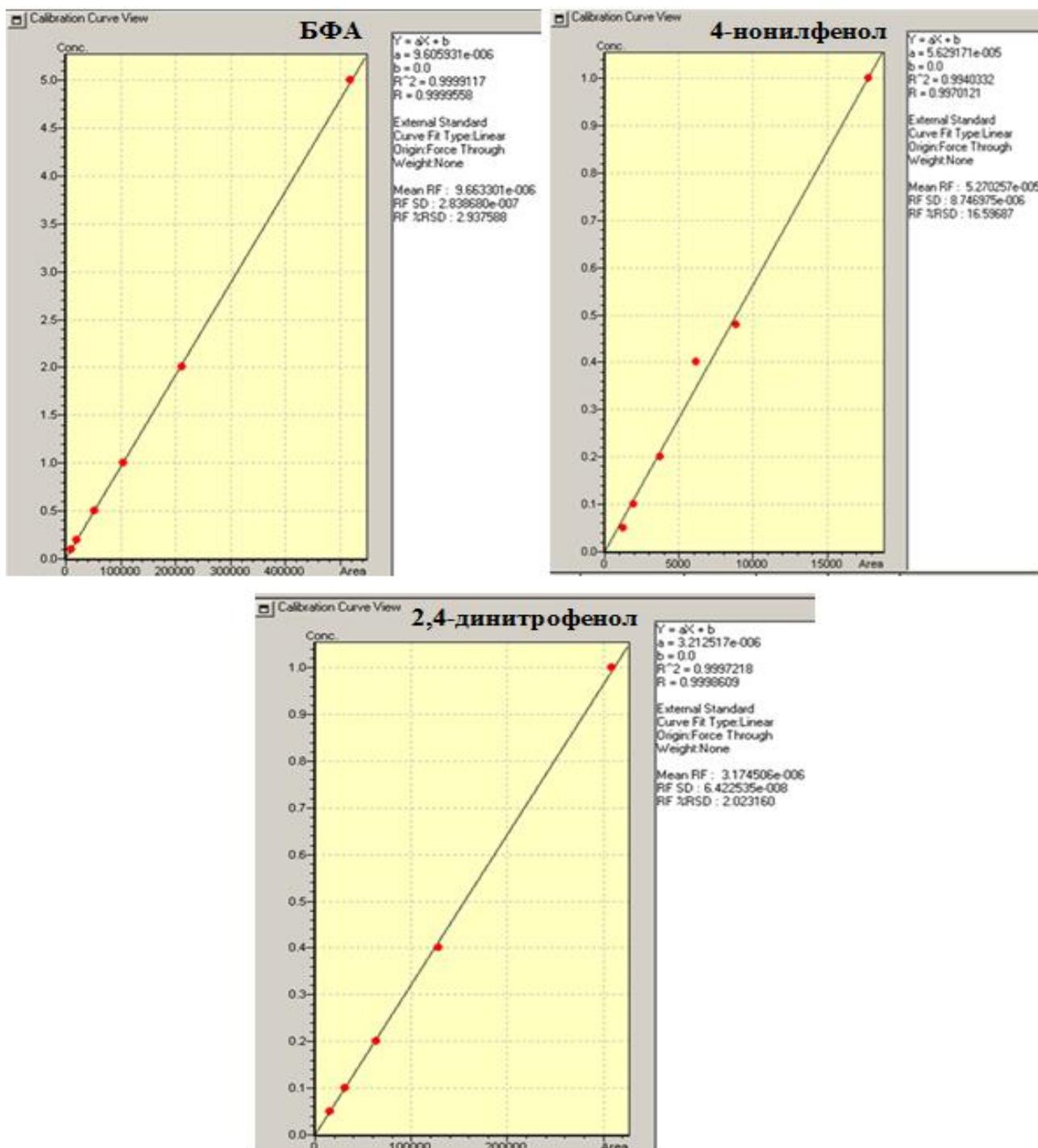


Рис. 6. Градуировочные графики для определения БФА, 4-нонилфенола и 2,4-динитрофенола в водных растворах.

Для подготовки проб различных по своей природе и составу (донные отложения, почвы, биологические ткани и растительные материалы) к элементному анализу, образцы разлагали в микроволновой системе Mars 6 (SEM Corp., США) с максимальной выходной мощностью 1800 Вт и частотой 2,45 ГГц. Использовали специальные сосуды из фторполимерных материалов EasyPrep Plus (емкостью 100 мл, максимальная рабочая температура 300 °С, давление 55 атм., загрузка ротора до 12 сосудов одновременно) и XP-1500Plus (емкость 100 мл, максимальная рабочая температура 300°С, давление 100 атм., загрузка ротора до 12 сосудов одновременно). Температуру контролировали с помощью системы Duo Temp, включающей дистанционный ИК-датчик и погружной оптоволоконный зонд MTS-300 Plus. Избыточное давление в контрольном сосуде измеряли датчиком ESP-1500 Plus.

4. 3. Подготовка веществ к концентрированию и определению

Концентрирование компонентов органической и неорганической природы магнитными сорбентами. Эксперимент проводили для разных объемов (50, 100, 300 и 500 мл) водных образцов различного минерального и органического фона. При анализе речной воды пробу предварительно отфильтровывали, используя бумажный фильтр “синяя лента”. Значения pH растворов от 3 до 9 корректировали растворами HNO₃ и NaOH. Навеску сорбента (0.020±0.001 г и/или 0.050±0.001 г) добавляли к 50 мл испытуемого образца воды, в которую предварительно вносили рассчитанное количество аналита. Сорбцию проводили при перемешивании в течение 20 минут при комнатной температуре. Затем отделяли магнитные частицы от раствора путем магнитной сепарации и десорбировали (также при перемешивании) при комнатной температуре. По истечении необходимого времени раствор отделяли от сорбента с помощью магнитной сепарации, надосадочную жидкость пропускали через фильтр “Millipore Milliex-HV” (диаметр пор 0.45 мкм) и анализировали на ВЭЖХ или ЭТААС.

По результатам сорбционных экспериментов были рассчитаны коэффициенты распределения K_d некоторых аналитов между фазами сорбента и раствора. Значение коэффициента (мл/г) рассчитывали по формуле:

$$K_d = [(C_0 - C_{\text{ост}}) / C_{\text{ост}}] \cdot (1000 \cdot V_p / m_{\text{сорб}}),$$

где C_0 – начальная концентрация аналита (в мг/л) в исследуемом растворе; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация аналита в том же растворе после сорбции; V_p – объем раствора (л); $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента (г).

Для кинетических исследований процесса сорбции-десорбции аналитов степень сорбции (%) вычисляли по остаточному содержанию аналитов (определяли на ВЭЖХ и ЭТААС):

$$R_{\text{сорб}} (\%) = (C_0 - C_{\text{ост}} / C_0) \cdot 100 \%;$$

степень десорбции аналитов (в %) рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{десорб}} (\%) = (C_{\text{десорб}} \cdot V_{\text{э}}) / ((C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot V_p) \cdot 100 \%,$$

где $C_{\text{десорб}}$ – концентрация аналита в элюате (мг/л), $V_{\text{э}}$ – объём элюата (л); степень извлечения аналита в целом (%) рассчитывали:

$$R_{\text{изв}} (\%) = (C_{\text{десорб}} \cdot V_{\text{э}}) / (C_0 \cdot V_p) \cdot 100 \%$$

Подготовка проб с различной матрицей к определению некоторых макро- и микроэлементов с использованием микроволновой системы. При разложении проб (донные отложения, почвы, биологические ткани и растительные материалы) в сосуд для разложения помещали навеску пробы (0.5 – 1.0 г), добавляли конц. азотную кислоту (6 - 10 мл). При определении ртути к образцу помимо кислоты добавляли ещё пероксид водорода. Сосуды закрывали, помещали в микроволновую систему и нагревали по программе, приведенной в таблице 8. При определении ртути полученную смесь вместе с осадком (оксид кремния) количественно переносили в колбу ртутной приставки, разбавляли до 200 мл бидистиллированной водой и проводили измерение. Кадмий и свинец в пробах почв и донных отложений определяли

после фильтрования раствора через бумажный фильтр “белая лента” в колбу ёмкостью 25 мл и разбавления бидистиллятом до метки.

Таблица 8. Условия микроволнового разложения образцов почв, донных отложений, растительных материалов и биологических тканей

Микроволновая система, тип сосудов	Температура, °С	Время набора заданной температуры, мин.	Время выдерживания заданной температуры, мин.
Mars 6, сосуды EasyPrep Plus	180	22	15

Пробы до разложения не высушивали, а использовали в нативной форме во избежание потерь ртути. Содержание металлов рассчитывали после определения влажности из отдельной навески, высушенной при 105 °С до постоянной массы.

Для определения общей серы в породах навеску пробы (1.0 г) помещали в сосуд для разложения, добавляли конц. азотную и плавиковую кислоты, нагревали до 180 °С в течение 15 мин и выдерживали 10 мин. После окончания разложения растворы упаривали до влажных солей, переводили соли в хлоридные формы и количественно переносили в мерные колбы водой. Определение проводили методом АЭС-ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 5. Микроволновый синтез новых магнитных материалов, исследование их строения и физико-химических свойств

С целью разработки и совершенствования аналитических схем для рутинного (массового) анализа приоритетных загрязнителей исследованы новые способы получения магнитного носителя и модифицирования его поверхности различными способами. Изучено влияние способа закрепления слоев реагентов – нековалентного или ковалентного - на сорбционные свойства полученных магнитных материалов, а также исследованы их строение и физико-химические свойства. Выбраны условия получения наноразмерных магнитных частиц.

5. 1. Микроволновый синтез наноразмерного магнетита (Fe_3O_4)

Получение магнитного носителя на основе Fe_3O_4 осуществляли методом химического соосаждения под действием МВ поля. Главными требованиями к получению однородных по размеру и составу наночастиц Fe_3O_4 являются оптимальное молярное соотношение солей железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0.4 - 0.6), температура реакции не должна превышать 80 – 90 °С по причине того, что при более высоких температурах происходит резкое увеличение размера частиц; также необходимо наличие щелочного рН, инертной атмосферы и интенсивного перемешивания.

Для получения наноразмерных магнитных частиц навески солей $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (423 мг) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (873 мг) (расчетные количества для получения 200 мг магнетита; мольное соотношение $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II}) = 2 : 1$) растворяли в деаэрированной (путем продувки в течение 10 мин аргоном) бидистиллированной воде, добавляли раствор водного аммиака и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Далее сосуд с полученной суспензией помещали в МВ систему и проводили синтез по заданной программе, приведенной таблице 9.

Таблица 9. Условия микроволнового синтеза Fe_3O_4

Параметры микроволнового синтеза Fe_3O_4	
Температура, °C	90
Мощность, Вт	300
Время набора, мин	0.5
Продолжительность нагрева, мин	10

После охлаждения реакционной смеси осадок отделяли магнитной сепарацией и промывали трижды бидистиллированной водой (20 мл) с получением магнетита (Fe_3O_4).

Перспективность МВ излучения для получения наноразмерных материалов обусловлена особенностями микроволнового нагрева: высокими температурным и временным градиентами, а также селективностью взаимодействия с компонентами реакционных систем. При МВ нагреве однородность температуры реакционной смеси и высокая скорость ее нарастания обеспечивают высокую дисперсность и однородность свойств образующихся продуктов реакции (рис. 7) [24-28]. В табл. 10 приведены некоторые примеры получения магнитных материалов разными методами в комбинации с МВ полем.

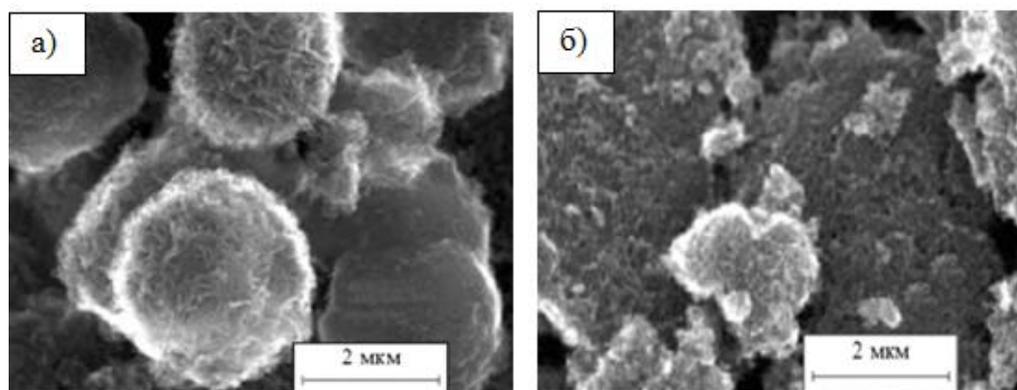


Рис. 7. Микрофотографии порошков ZrO_2 , полученных: а) в условиях МВ излучения, б) при обычном нагреве [165].

Как видно из табл. 10, в большинстве случаев получение магнитных материалов осуществляется в растворе, поэтому МВ излучение можно сочетать с полным спектром имеющихся жидкофазных методов синтеза (рис. 8).

Таблица 10. Получение магнитных материалов под действием МВ излучения

Полученный магнитный материал	Метод получения магнитного материала	Условия синтеза материала	Исходные реагенты	Размер частиц	Ссылка
Fe_3O_4	Гидротермальный	pH=12, 150 °С, 25 мин	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH	10 нм	[166]
Fe_3O_4 (сферической формы)	Гидротермальный	160 °С, в течение 3 ч	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.6 М Na_2CO_3 , аскорбиновая к-та	~ 5 нм	[167]
Fe_3O_4 (нанопроволка)	Гидротермальный	150 °С, 15 мин	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ПЭГ-400	20-50 нм диаметр	[168]
Fe_3O_4 (нанопроволка)	Гидротермальный	pH > 9, 150 °С, 25 мин	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NaOH	200 нм диаметр	[169]
Fe_3O_4 (нанорозы)	Гидротермальный	160 °С, 15-60 мин	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, этиленгликоль, CH_3COONa , P123-сополимер,	кластеры, состоящие из частиц диаметром 7-15 нм	[170]
Fe_3O_4	Гидротермальный	220 °С, 10 мин	FeCl_3 , $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, NaOH, полиакриловая кислота	3-10 нм	[171]
Fe_3O_4	Соосаждение	70-90 °С, pH=9, 10-15 мин	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , NaOH, ИЖ	35 нм диаметр	[172]
$\text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Термическое разложение	185 °С, 1,5 ч	$\text{Fe}(\text{acac})_3$, ОК, олеиламин	~ 5 нм	[173]
Fe_3O_4	Гидротермальный	80–150 °С, 1-16 мин	FeCl_2 , NaOH, Na_2CO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	более 50 нм	[174]



Рис. 8. Схема сочетаний жидкофазных методов получения МНЧ с МВ излучением.

Таким образом, использование воздействия МВ поля в совокупности с жидкофазными методами получения МНЧ является весьма перспективным. Важно подчеркнуть универсальность и многосторонность микроволновой обработки, которая предоставляет возможность получать частицы различного фазового состава (от FeOOH до Fe_3O_4), разного размера (от мкм до нм) и совершенно разной формы (сферические, кубические, в виде волокон, стержней, спиралей и т.д. [175]). Свойства синтезированных материалов исследуют с помощью целого комплекса методов: электронная микроскопия, гравитационная фотоседиментация, центробежная фотоседиментация, методы затемнения света, лазерно-оптические методы (статическое рассеяние света – лазерная дифрактометрия и динамическое рассеяние света – фотонная корреляционная спектроскопия) и другие [176,177].

В диссертационной работе магнитный носитель (Fe_3O_4) был охарактеризован с помощью физических методов анализа. Для

подтверждения структуры и состава материала были получены рентгено-дифрактограмма порошка и его ИК-спектр. Данные о размере и форме частиц были получены на основании изображений сканирующего электронного микроскопа.

Для рентгено-дифрактограммы магнетита Fe_3O_4 характерны шесть пиков при угле 2θ равном 30.1° , 35.5° , 43.1° , 53.4° , 57.0° и 62.6° , рис. 9.

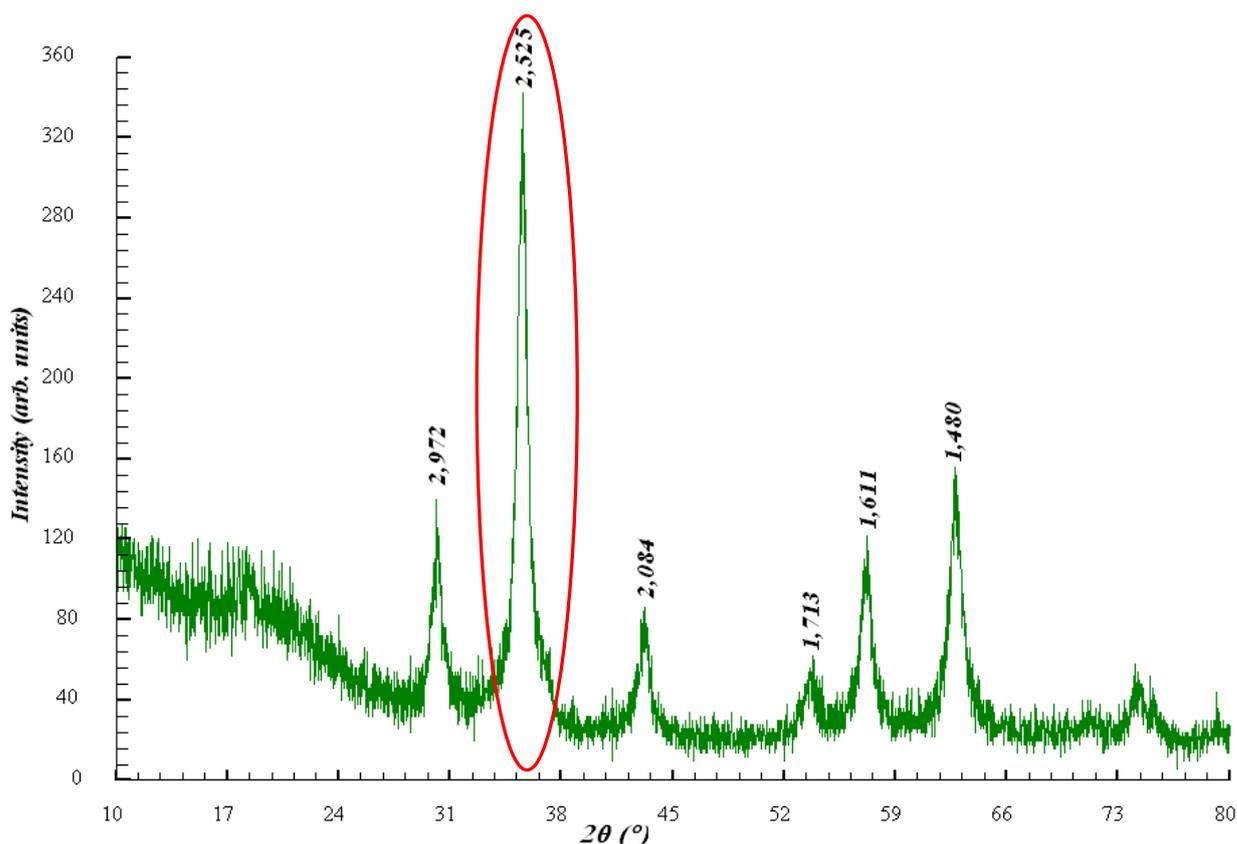


Рис. 9. Дифрактограмма порошка Fe_3O_4 .

Полученная дифрактограмма полностью соответствует стандартной дифрактограмме магнетита Международного центра дифракционных данных (PDF cards 810463), что подтверждает его получение. Интенсивный пик отражения при $2\theta = 35,5^\circ$ соответствует фазе шпинели Fe_3O_4 .

Из дифракционного максимума может быть приблизительно определен размер кристаллитов с использованием формулы Шерера:

$$D = \frac{K\lambda}{\omega \cdot \cos \theta},$$

где D размер кристаллитов (нм), λ -длина волны монохроматического пучка рентгеновских лучей (0.154056 нм для излучения $\text{Cu K}\alpha$), ω -полная ширина

на полувысоте для дифракционного пика (рад), K -постоянная, равная 0,9 для частиц сферической формы, а θ – угол дифракции (град).

Согласно этой формуле приблизительный размер синтезированных частиц Fe_3O_4 равен 10 нм.

На рис. 10 представлен ИК спектр магнетита (Fe_3O_4). Для него характерны три полосы: при 579, 1626 и 3426 см^{-1} . Полоса 579 см^{-1} соответствует колебанию связи Fe-O в кристаллической решетке Fe_3O_4 . Острый и интенсивный пик при 579 см^{-1} демонстрирует высокую степень кристалличности наночастиц Fe_3O_4 . Полосы 1630 и 3405 см^{-1} являются характерными полосами гидроксильных групп, которые охватывают поверхность частиц в процессе синтеза Fe_3O_4 методом химического осаждения.

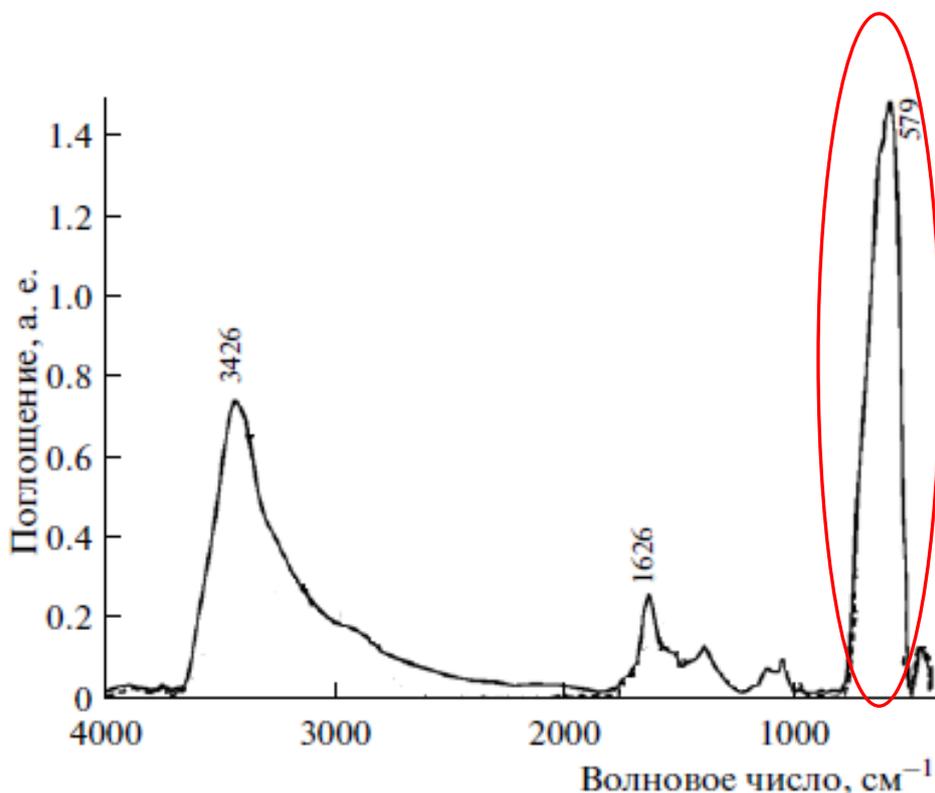


Рис. 10. Инфракрасный спектр Fe_3O_4 .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами, полученными из рентгено-дифракционного анализа, что подтверждает присутствие минеральной формы магнетита в синтезированном образце.

Данные о форме и размере частиц получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 11 приведено изображение наночастиц магнетита.

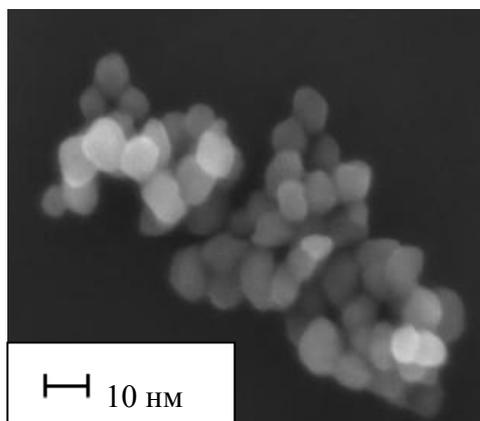


Рис. 11. Электронная микрофотография магнитных наночастиц Fe_3O_4 .

Видно, что частицы магнетита имеют сферическую форму и достаточно однородны. Средний диаметр частиц равен 10 нм, что согласуется с результатом, полученным на основе рентгено-дифракционного анализа. Площадь поверхности и магнитные свойства наноразмерного магнетита хорошо исследованы [43,45,51,56,107], поэтому нами детально не изучались. Величина удельной поверхности немодифицированного магнетита ($100 \text{ м}^2/\text{г}$) получена усреднением литературных данных [83,178-181].

Таким образом, показано, что в оптимальных условиях микроволнового синтеза удается обеспечить однородность размеров частиц ($10 \pm 5 \text{ нм}$) и их сферическую форму, упростить условия получения и сократить до нескольких минут время синтеза наноразмерного магнетита.

5. 2. Получение материалов со структурой «ядро-многослойная оболочка»

Из литературного обзора известно, что сорбционные немодифицированные материалы на основе магнетита чувствительны к влиянию внешней среды. Магнетит легко окисляется на воздухе и переходит

в маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), вследствие чего снижаются его магнитные свойства. Кроме того, наноразмерные частицы магнетита склонны к агрегированию, что уменьшает их сорбционную емкость и ухудшает кинетику извлечения аналитов вследствие сокращения площади поверхности. Поэтому появляется необходимость модифицирования поверхности магнетита с целью повышения агрегативной устойчивости частиц и придания им заданных сорбционных свойств, о чём пойдет речь далее.

В рамках исследований магнитных материалов, проводимых в лаборатории, изучены различные способы получения и модифицирования магнетита, а также физико-химические характеристики полученных материалов.

Получен ряд сорбентов на основе магнитного наноразмерного магнетита, модифицированных ПАВ (ЦТАБ, ОК) и различными силанирующими агентами на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС, МПТЭОС), в том числе в присутствии ПАВ-стабилизаторов: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}@M\text{ПК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}@M\text{ПК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@M\text{ПК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@M\text{ПК}@M\text{ПК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@M\text{ПК}@M\text{ПК}@M\text{ПК}$.

Материалы состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}@M\text{ПК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}@M\text{ПК}$ детально исследованы и применены для концентрирования токсичных аналитов из водных растворов в статическом режиме [182,183].

Изучены состав, структура и размерность этих материалов. На их примере исследован процесс формирования модифицирующего слоя на поверхности магнетита. Оценена прочность удерживания модифицирующего слоя носителем и устойчивость материала в различных средах. Доказано формирование на поверхности моно- и бислойных упорядоченных структур. Установлено, что степень упорядоченности поверхностных слоев, сформированных в условиях МВ нагрева (впервые использованного для получения твердофазных экстрагентов), выше по сравнению с обычными условиями (расчетным путем получено значение $\theta = 1.4-1.6$, литературные

данные для аналогичных систем дают $\theta = 0.7 - 1.3$)¹. Оценена сорбционная способность и определены кинетические характеристики полученных сорбентов по отношению к загрязнителям неорганической (кадмию, свинцу и др. металлам) и органической природы (фенольных производных). На примере извлечения следовых количеств свинца в статических условиях изучено влияние рН и времени сорбции, объема и ионной силы раствора, присутствия ионов макрокомпонентов, типа и объема элюента, а также температуры и времени элюирования. Установлено, что Pb(II) с концентрацией на уровне 2-10 мкг/л количественно извлекается в течение 10 мин в диапазоне рН от 3.0 до 8.0 из объема 50-1000 мл при навеске сорбента 30-50 мг. Коэффициент распределения K_d для свинца составляет $1 \cdot 10^7$ мл/г ($V/m=10000$), что выше соответствующих значений для аналогичных ТФЭ². Показана возможность эффективного извлечения исследованных аналитов в присутствии макрокомпонентов природных вод с получением элюата, практически свободного от примесей макрокомпонентов. Получены данные о возможности десорбции аналитов с поверхности модифицированного магнетита. Таким образом, получение различных материалов со структурой ядро-оболочка и их исследование позволило выявить комплекс методов, необходимых для изучения состава и структуры таких сорбентов, показать преимущества их МВ синтеза и доказать высокую сорбционную эффективность.

5. 3. Получение материалов с мезопористой оболочкой

Дальнейшее совершенствование свойств магнитных материалов неразрывно связано с усложнением их структуры. С целью повышения устойчивости сорбентов в кислых средах, расширения круга определяемых компонентов и анализируемых объектов были получены материалы на основе наноразмерного магнетита, послойно модифицированного

¹ Данные получены Д.В. Пряжниковым.

² Данные получены И.Я. Кошечевой и Л.Ю. Мартыновым.

различными силанирующими агентами на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС, МПТЭОС), в том числе в присутствии ЦТАБ (рис. 12).

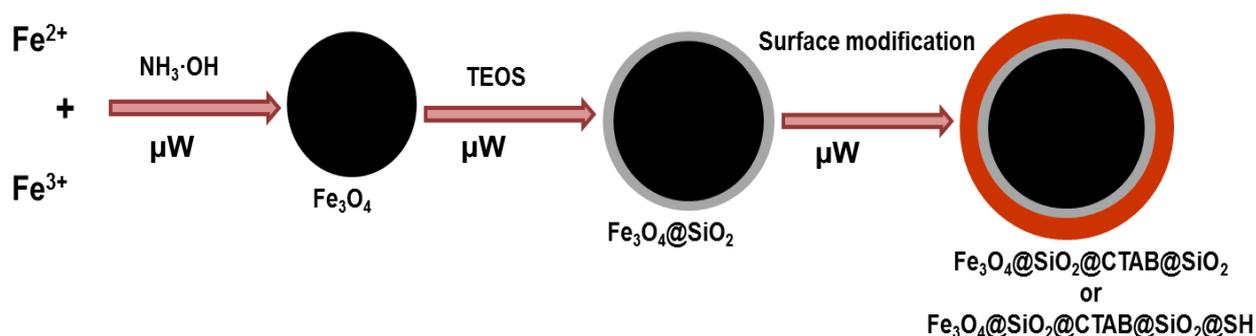


Рис. 12. Схема получения магнитных сорбционных материалов с различными оболочками под действием МВ излучения [184].

На данном этапе работы разработаны условия создания магнитных моно- и полифункциональных сорбционных материалов со структурой «ядро-многослойная оболочка». Сорбенты такой структуры сохраняют магнитные свойства носителя, устойчивы в водных средах различного состава и пригодны для одновременного или последовательного концентрирования и количественного элюирования токсичных элементов (Pb, Cd), а также некоторых органических производных ароматического ряда.

Мезопористые материалы – твердые неорганические вещества с размером пор от 2 до 50 нм (менее 2 нм – микропористые объекты, например, цеолиты). Наиболее распространенный способ синтеза мезопористых материалов основан на использовании органического темплата как структурообразующего агента, вокруг которого формируется неорганический каркас. После удаления органического компонента образуются поры, размер которых определяется размером исходного темплата [185].

Материалы получали послойным модифицированием магнитного носителя. Сначала покрывали магнетитовое ядро тонким слоем сшитого непористого силикагеля, формирующего частицы, обеспечивающего их устойчивость и создающего основу для адсорбции мицелл ЦТАБ, при концентрации которых в растворе выше критической концентрации

мицеллообразования ($KKM_{\text{ЦТАБ}} = 328 \text{ мг/л}$) в 10 и более раз образуются цилиндрические и палочкообразные мицеллы диаметром порядка 2 нм. Последующее добавление силана и его гидролитическая полимеризация обеспечивают образование мезопористой структуры внешнего слоя силикагеля. Таким образом, мы предполагаем, что упорядоченный кремневый слой (внешний) образуется с цилиндрическими или палочкообразными каналами из ЦТАБ, которые перпендикулярны поверхности. В этом случае образующиеся силикатные поры, заполненные ЦТАБ, служат своеобразной экстракционной ячейкой (нанореактором) для концентрирования органических веществ, а добавленный в реакцию смесь серосодержащий полимер (МПТЭОС) обеспечивает извлечение тяжелых металлов. Материал, таким образом, становится полифункциональным. Вид полученных частиц представлен на рис. 13.

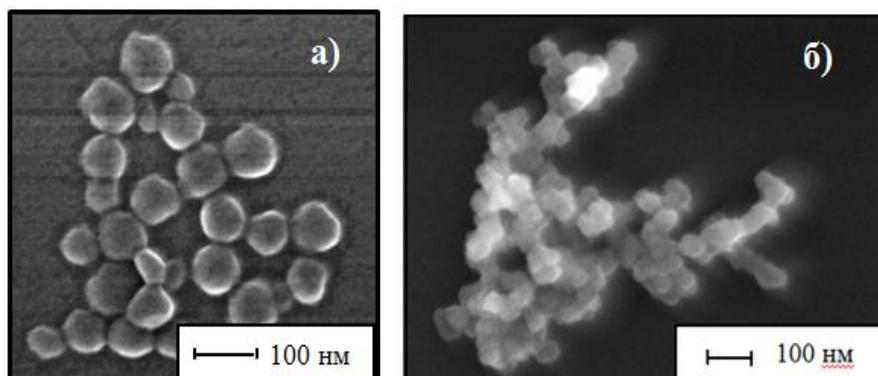


Рис. 13. СЭМ-изображение отдельных частиц сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot \text{МПТЭОС}$ (б).

Размер частиц сорбционного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС$ около 70 нм. Синтезированный материал состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot \text{МПТЭОС}$ представляет собой систему сросшихся частиц округлой формы примерно равных размеров. Максимум распределения наночастиц приходится на 37 нм (рис. 14).

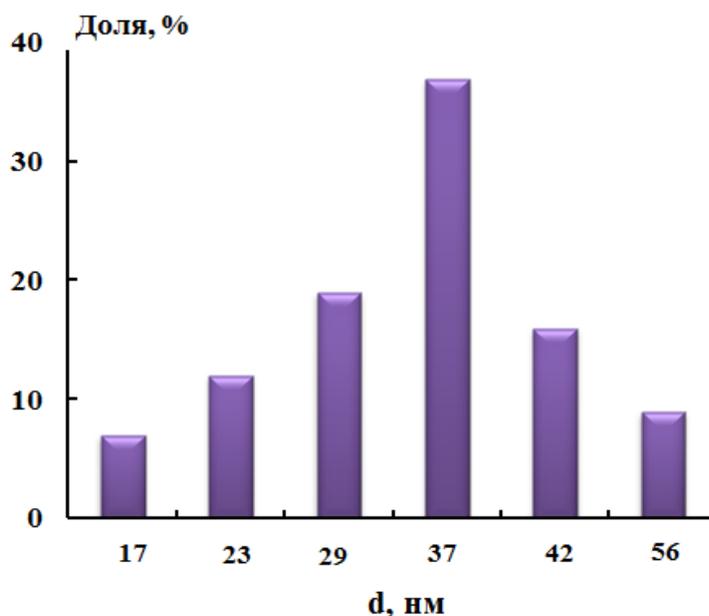


Рис. 14. Гистограмма распределения частиц сорбционного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot МПТЭОС$.

Возможно, отличие размеров частиц синтезированных мезопористых сорбционных материалов связано с различной степенью полимерной сшивки. Предполагаем, что в случае ($\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot МПТЭОС$) размер частиц уменьшается из-за наличия сульфидных мостиков, повышающих степень сшивки.

Полученная информация о размерах частиц была дополнена данными элементного анализа (табл. 11), подтверждающими наличие модифицирующих агентов (ЦТАБ и МПТЭОС) в составе синтезированного материала ($\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot МПТЭОС$).

Таблица 11. Результаты CHNS-анализа полученных материалов (ммоль/г Fe_3O_4 в пересчете на модифицирующий агент)

Материал	N	S
$\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС \cdot МПТЭОС$	0.57	0.03

Экспериментально установлено, что модифицирование поверхности магнетита с образованием слоя SiO_2 вдвое увеличивает заряд поверхности в

околонейтральной области, а, следовательно, и ее сорбционную способность, что продемонстрировано на рисунке 15 [186].

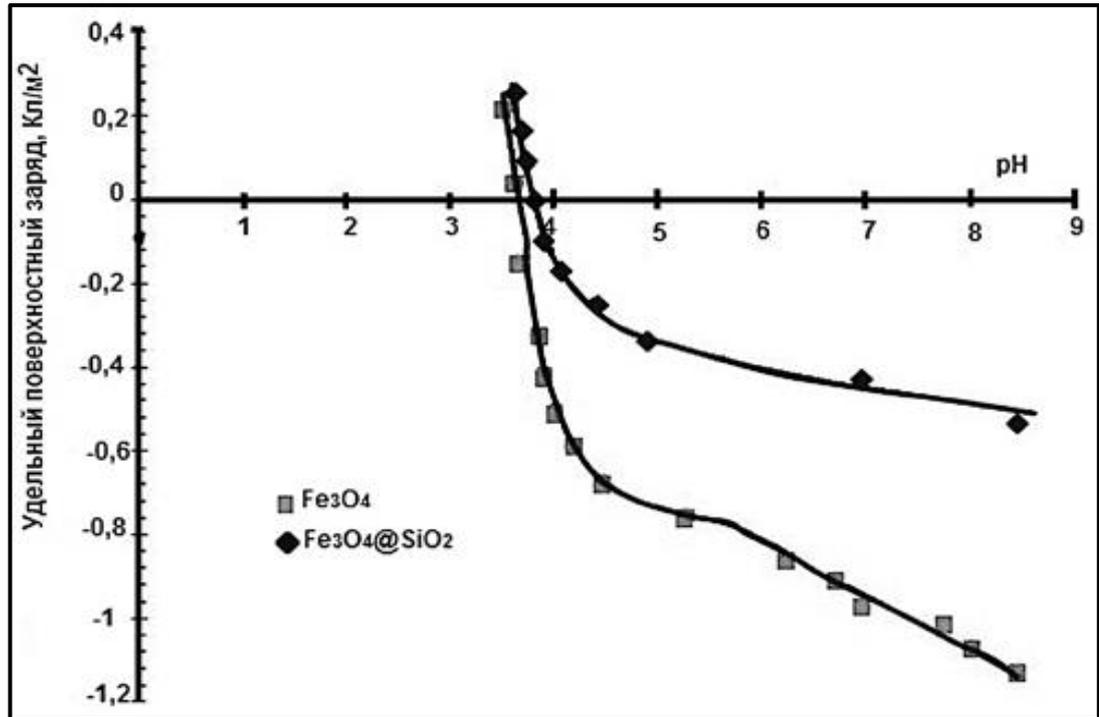


Рис. 15. Удельный поверхностный заряд Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в зависимости от pH.

Определение поверхностных зарядов частиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ проводили путем потенциометрического титрования. Поверхностный заряд наночастиц рассчитывали в соответствии с соотношением:

$$\sigma = F \cdot (n_a - n_b + n_{\text{OH}} - n_{\text{H}}) / S,$$

где σ - плотность заряда поверхности ($\text{Кл}/\text{м}^2$), F - постоянная Фарадея ($\text{Кл}/\text{моль}$), n_a и n_b - количество молей основания и кислоты, которые добавлялись к суспензии, n_{OH} и n_{H} - число молей OH^- и H^+ в суспензии при измеренном pH и S - полная площадь поверхности сорбента.

Магнитные свойства сорбентов после послойного модифицирования, по литературным данным [44], изменяются слабо и не влияют на магнитную сепарацию частиц (рис. 16).

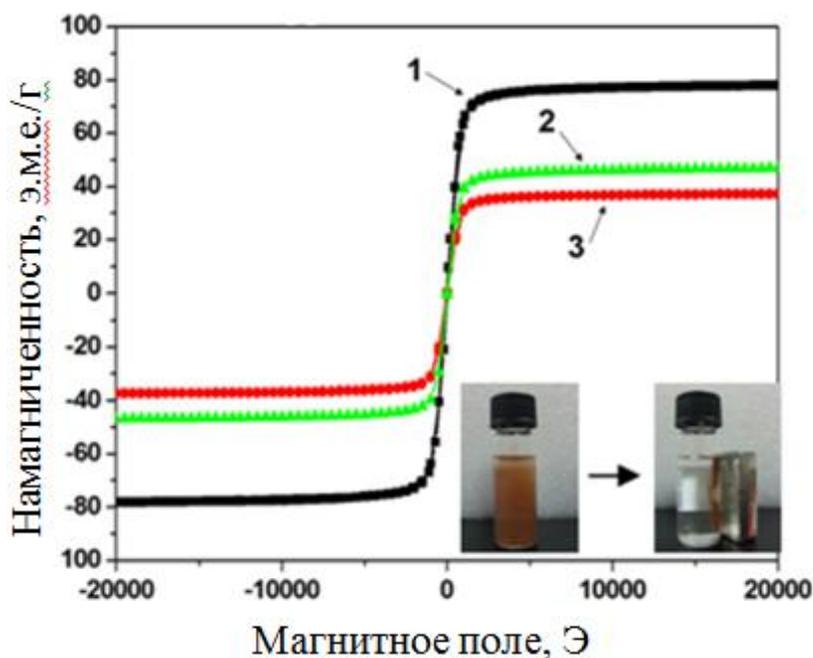


Рис. 16. Кривые намагничивания наночастиц Fe_3O_4 (1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ (2), $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$ (3), где m и n разные количества модификатора [44].

Таким образом, получены новые магнитные материалы с улучшенными физико-химическими свойствами (устойчивы при хранении и в кислых средах) и расширенными сорбционными возможностями (концентрирование компонентов различной химической природы). Мезопористый слой этих материалов, а именно его строение, обеспечивает большую площадь поверхности пор и сорбционные свойства материала, что влечет за собой расширение круга определяемых компонентов и анализируемых объектов, что и было целью данного раздела. Поскольку способом получения мезопористых материалов в работе является микроволновый синтез, важно отметить, что упомянутые темплатообразующие агенты (ПАВы) активно взаимодействуют с МВ излучением. Это, вероятно, влияет как на состояние и поведение мицелл, так и на упорядоченность их ориентации относительно поверхности носителя.

Глава 6. Исследование сорбционных свойств полученных магнитных материалов

Для исследования сорбционных свойств синтезированных сорбентов были выбраны химические вещества, которые относятся к различным группам приоритетных загрязнителей окружающей среды: ионы ТМ – Pb(II), Cd(II) - и фенольные производные, различные по своему строению и свойствам – фенол, 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), 4-нонилфенол, бисфенол А (БФА). Эти вещества являются высокотоксичными загрязнителями и представляют особую опасность для различных экосистем.

Было установлено влияние на процесс сорбции продолжительности контакта сорбента с раствором, т.е. кинетика сорбции, и влияние рН раствора. Для выявления данных зависимостей сначала использовали модельные растворы, приготовленные на дистиллированной воде. После эксперимент проводился с использованием реальной речной (водопроводной) воды с предварительно установленным составом. Это позволило также учесть влияние макрокомпонентов – прежде всего ионов Na, Ca, K и Mg – на процесс сорбции. Также, были проведены эксперименты, позволяющие установить предельные объемы, из которых можно проводить сорбцию и объемы, с помощью которых можно достичь количественного элюирования целевых аналитов. Основные сорбционные характеристики материалов исследовали в статических условиях по причине простоты и быстроты магнитной сепарации концентрата и фазы раствора.

Результаты всех перечисленных экспериментов обработаны и представлены в виде графиков и зависимостей, подробно обсуждаемых далее.

6. 1. Сорбционные свойства материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$

В этом разделе представлены результаты изучения сорбционных характеристик мезопористого сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$ по отношению к 4-нонилфенолу, 2,4-ДНФ и БФА. Данный материал обладает большей устойчивостью, по сравнению с предыдущими вариантами полученных сорбентов, а также количественно извлекает 4-нонилфенол и другие ароматические соединения (2,4-ДНФ, БФА) из поверхностных вод различного состава даже в присутствии высоких содержаний природных органических веществ [187].

Влияние времени контакта фаз на степень извлечения аналита (на примере 4-нонилфенола)

Эксперименты приводились в статических условиях при комнатной температуре с использованием модельных растворов на основе водопроводной воды ($V = 50$ мл), масса сорбента 20 мг, $\text{pH} = 7.2 \div 7.5$, начальная концентрация 4-нонилфенола 0.06 мг/л. Перемешивание проводили при комнатной температуре на шейкере в течение 5 – 30 мин. Из графика (рис.17) видно, что при продолжительности контакта фаз 20 мин степень извлечения 4-нонилфенола достигает 98 %. Далее это время использовалось в других экспериментах и для других аналитов.

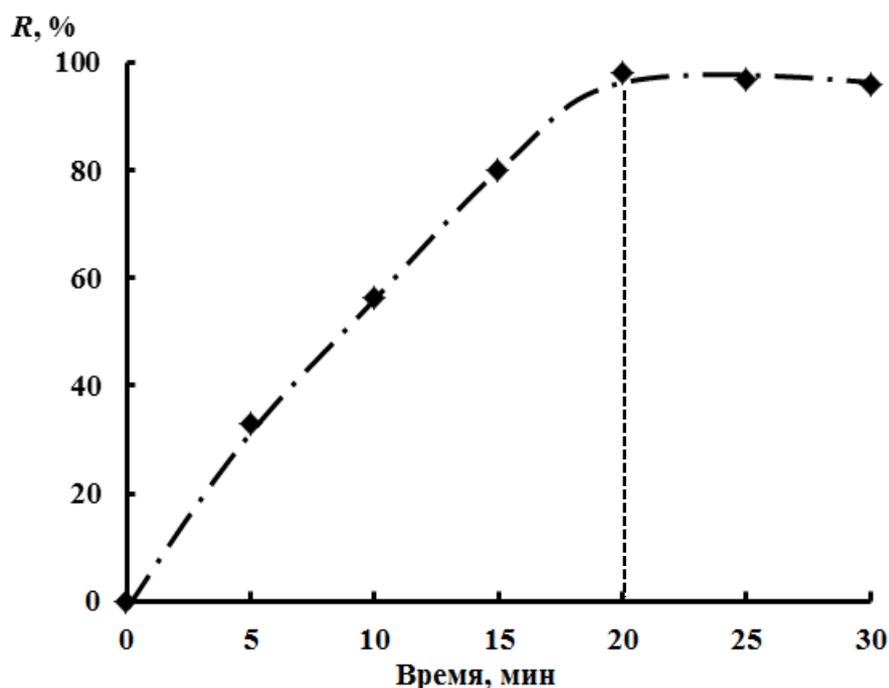


Рис. 17. Зависимость степени извлечения 4-нонилфенола с сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$ от продолжительности контакта фаз.

Влияние природы элюента на извлечение аналита (на примере 4-нонилфенола)

Выбор органического растворителя для количественного элюирования был обращен на наиболее типичные и удобные вещества для последующего хроматографического анализа, а именно: этанол (в том числе с добавлением раствора хлорида натрия), ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ) и изопропанол. Сорбцию проводили, как указано выше, за исключением концентрации 4-нонилфенола ($C_{4\text{-нонилфенол}} = 0.1$ мг/л). Десорбцию проводили в течение 10 минут при перемешивании на шейкере с использованием 3 мл элюента. В таблице 12 приведены результаты эксперимента.

Таблица 12. Влияние природы элюента на степень десорбции 4-нонилфенола

Элюент	R _{десорбции} , %
C ₂ H ₅ OH	64
CH ₃ CN	98
ТГФ	42
C ₃ H ₈ O	20
C ₂ H ₅ OH + NaCl (C _{NaCl} = 300 мг/л)	17

Из полученных результатов видно, что количественное элюирование 4-нонилфенола обеспечивает использование ацетонитрила. Этот же растворитель можно использовать и для количественного элюирования 2,4-ДНФ. В случае с БФА предпочтительным оказалось использование метанола.

Влияние pH раствора на степень извлечения органических загрязнителей (на примере 4-нонилфенола)

Зависимость влияния pH раствора на извлечение 4-нонилфенола представлена на рис. 18.

На примере 4-нонилфенола установлено, что в диапазоне pH 5.5-9.0 его количественное извлечение составляет 91-98 %. При снижении pH до 3 степень извлечения аналита уменьшается до 80 %.

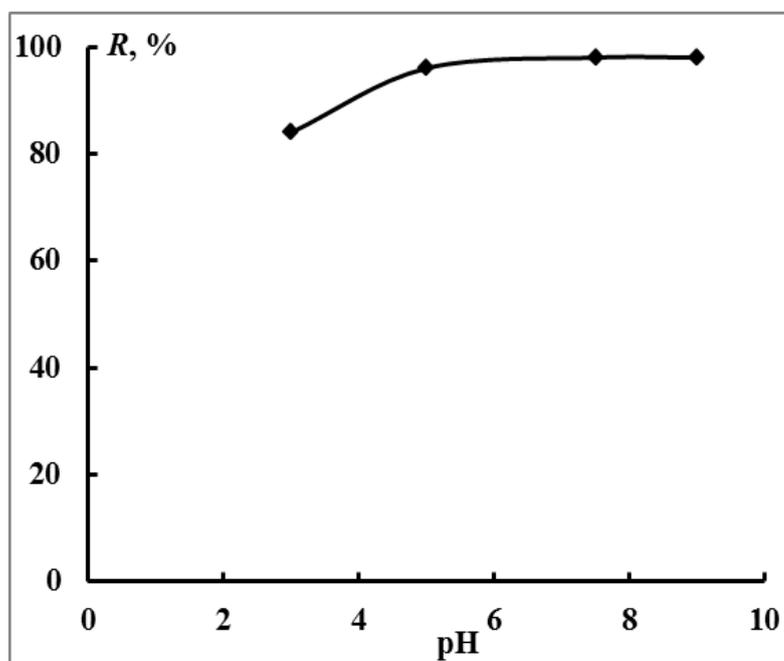


Рис. 18. Зависимость степени извлечения 4-нонилфенола от pH раствора с сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС$.

Влияние времени элюирования на степень извлечения аналита (на примере 4-нонилфенола)

Опыты приводились в статических условиях при комнатной температуре с использованием модельных растворов на основе водопроводной воды ($V = 50$ мл), масса сорбента 20 мг, pH среды $7.2 \div 7.5$, начальная концентрация 4-нонилфенола 0.06 мг/л, при постоянном перемешивании. Полученная зависимость представлена на рис. 19.

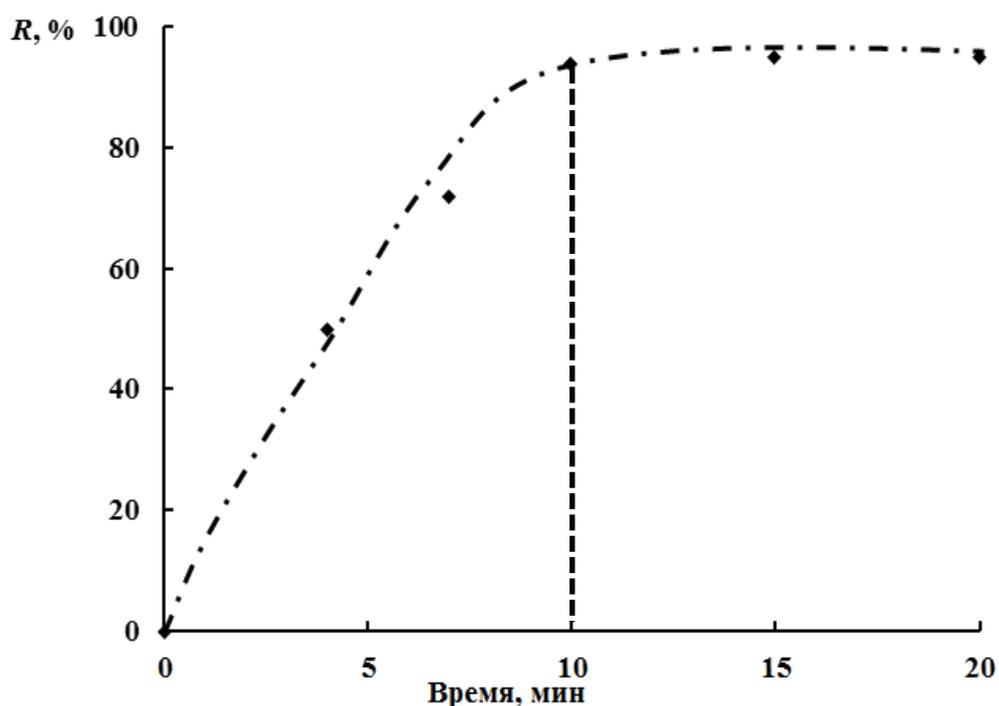


Рис. 19. Влияние времени элюирования на извлечение 4-нонилфенола сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$.

Видно, что уже за 10 мин степень извлечения 4-нонилфенола достигает 98 %. Далее это время использовалось в других экспериментах и для других аналитов.

Влияние соотношения V:m на извлечение аналитов (на примере 4-нонилфенола и БФА)

При разработке методики концентрирования соединений важно выбрать оптимальную массу сорбента, которая была бы небольшой в целях экономии сорбента, но достаточной для количественного извлечения аналитов. А также оптимальный объем раствора, с которым мог бы справиться синтезированный материал, чтобы достичь количественного извлечения. В таблице 13 представлены экспериментальные данные количественного извлечения 4-нонилфенола при различном соотношении V:m. Эксперименты проводились, как описано выше, при этом варьировался только объем раствора.

Таблица 13. Данные по извлечению 4-нонилфенола в зависимости от соотношения V : m

V (мл) : m (мг)	R, %
50 : 20	98
100 : 20	95
200 : 20	66
300 : 20	53

Установлено, что выбранная масса сорбента (20 мг) позволяет достичь количественного извлечения аналита при объеме раствора в диапазоне 50÷200 мл. K_d 4-нонилфенола между фазой сорбента и водной фазой составляет $(2-5) \times 10^5$ мл/г. Во всех дальнейших экспериментах для 4-нонилфенола использовали 20 мг сорбента.

На рис. 20 представлено влияние отношения объема раствора и массы сорбента на степень извлечения БФА.

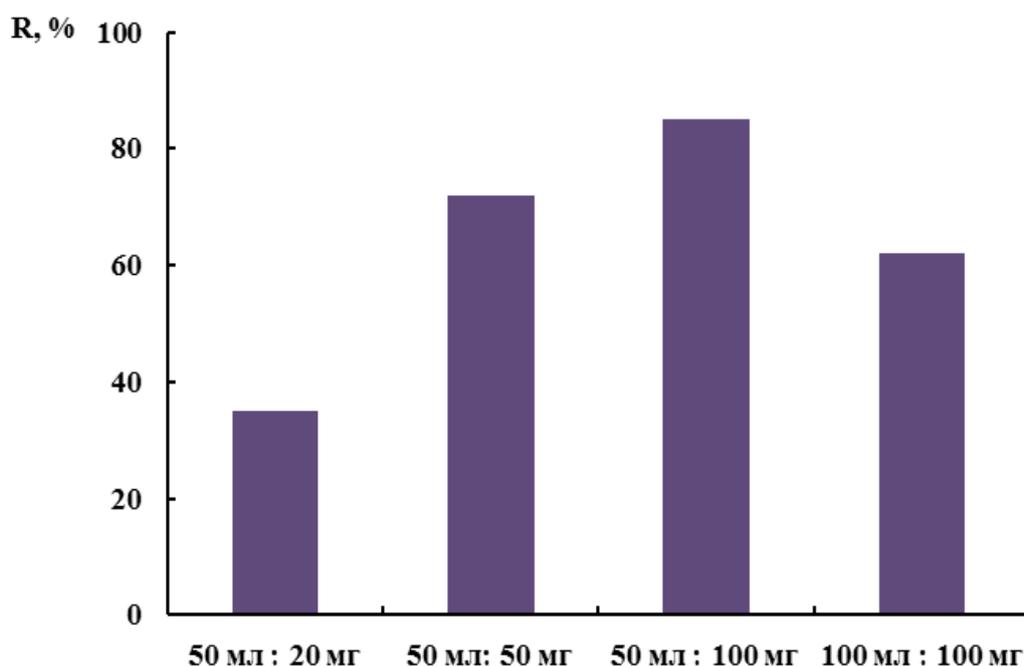


Рис. 20. Зависимость степени извлечения БФА от соотношения V : m. ($C_{\text{БФА}}=0.06$ мг/л, pH= 7.5, элюирование проводили 3 мл метанола)

Из полученной диаграммы видно, что степень извлечения увеличивается с 35 до 85% при увеличении массы сорбента до 100 мг, дальнейшее повышение массы сорбента не является необходимым и целесообразным. Поэтому в экспериментах для БФА использовали навеску сорбента 50 мг.

Влияние макросостава раствора на извлечение аналита (на примере 4-нонилфенола)

В таблице 14 приведены результаты, показывающие влияние минерального фона модельных растворов на сорбционную способность синтезированного сорбционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$.

Таблица 14. Данные по извлечению 4-НФ в зависимости от макросостава раствора ($n = 3$)

Образец: 1 - дистиллированная вода, 2 - водопроводная вода, 3 - минеральная вода

Образец	Состав модельных растворов и природных вод, мг/л					Извлечение 4-нонилфенол, %
	Na	K	Ca	Mg	Fe	
1	-	-	-	-	-	97 ± 2
2	12.0 ± 0.3	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	98 ± 1
3	89 ± 1	6.0 ± 0.5	136 ± 5	71 ± 1	<0.001	99 ± 1

«Нарзан».

Условия эксперимента: $C_{4\text{-нонилфенола}} = 0.06$ мг/л, $\text{pH} = 7.2 \div 7.5$, $V = 50$ мл, $t_{\text{сорб}} = 20$ мин, $m_{\text{сорбента}} = 0.020 \pm 0.001$ г, $t_{\text{десорб}} = 10$ мин, $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 3$ мл.

Показано, что присутствие макрокомпонентов не оказывает влияния на извлечение аналита, и данный сорбент пригоден для анализа вод с содержанием солей до 2 г/л и более.

6. 2. Сорбционные свойства материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$

Представлены сорбционные возможности магнитного сорбента с многослойной оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$, предназначенного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов различной природы. Сорбционная способность материала обеспечена путем создания на поверхности магнитного носителя мезопористого слоя силикагеля, заполненного мицеллами ПАВ (ЦТАБ) и дополнительно модифицированного S-содержащим полимером (МПТЭОС). Исследованы свойства полученного материала по отношению к нормируемым веществам из двух групп приоритетных загрязнителей: фенолам различного строения и тяжелым металлам. Изучены основные сорбционные характеристики (влияние pH, продолжительность контакта фаз, природа элюента, отношение $V:m$, солевой фон) и оптимизированы условия извлечения экотоксикантов при их содержании в растворе на уровне мкг/л [188].

Извлечение фенолов из водных растворов и природных вод

Основные сорбционные характеристики материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$ исследовали в статических условиях, наиболее простых и приемлемых для серийных определений (сокращение времени и быстрота магнитной сепарации концентрата и фазы раствора).

Извлечение фенолов из водных растворов в статических условиях изучали на модельных растворах на основе природной (водопроводной) воды с добавлением микроколичеств фенолов (от 60 мкг/л). Эксперименты выполняли для навески сорбента 0.020 ± 0.001 г, объема жидкой фазы 50 мл, pH среды 6.5–7.5, при постоянном перемешивании в течение 5–30 мин. Значение pH модельной системы корректировали добавлением 0.1 М HNO_3 и

1 М раствора NaOH. На рис. 21 приведена зависимость степени сорбции 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ от времени контакта фаз.

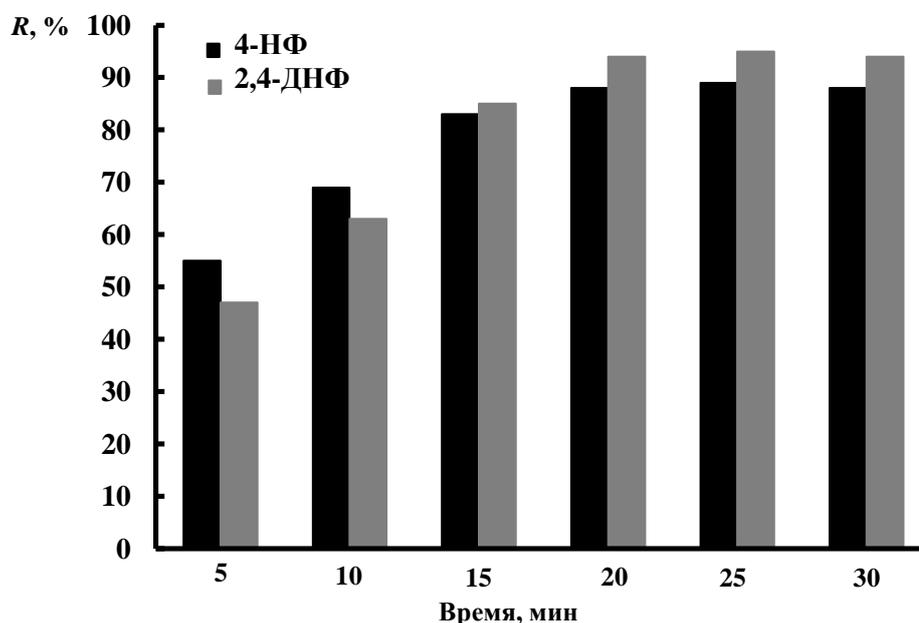


Рис. 21. Влияние времени контакта фаз на извлечение 4-нонилфенола (рН 7.5) и 2,4-ДНФ (рН 6.5) из модельных растворов сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$.

Установлено, что при продолжительности контакта фаз 20 мин и выше степень извлечения достигает 87–93%. Такую продолжительность извлечения использовали во всех последующих экспериментах.

Исходя из проведенных экспериментов и полученных результатов по влиянию природы органических растворителей на эффективность элюирования фенолов, а именно 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ, наиболее эффективным и универсальным элюентом для этих аналитов является ацетонитрил.

Зависимость степени десорбции 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ от времени контакта фаз изучали, используя в качестве элюента ацетонитрил объемом 3 мл при постоянном перемешивании. Время элюирования варьировали в пределах 2 – 20 мин в условиях, описанных выше и выбранном времени сорбции (20 мин). Из рис. 22 видно, что практически полная десорбция

4-нонилфенола и 2,4-ДНФ наблюдается уже через 10 мин. Это время десорбции использовали для перевода фенолов в элюат и последующего определения во всех экспериментах.

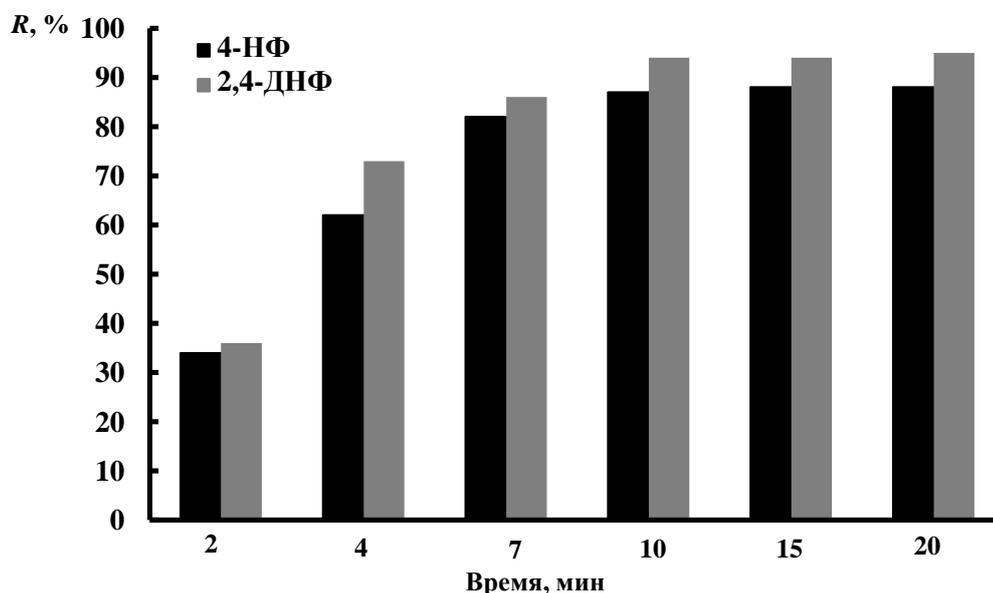


Рис. 22. Влияние времени элюирования на извлечение 4-нонилфенола (рН 7.5) и 2,4-ДНФ (рН 6.5) из модельных растворов сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$.

Изменение рН по-разному влияет на извлечение фенолов различной природы, что демонстрирует полученная зависимость на рис. 23.

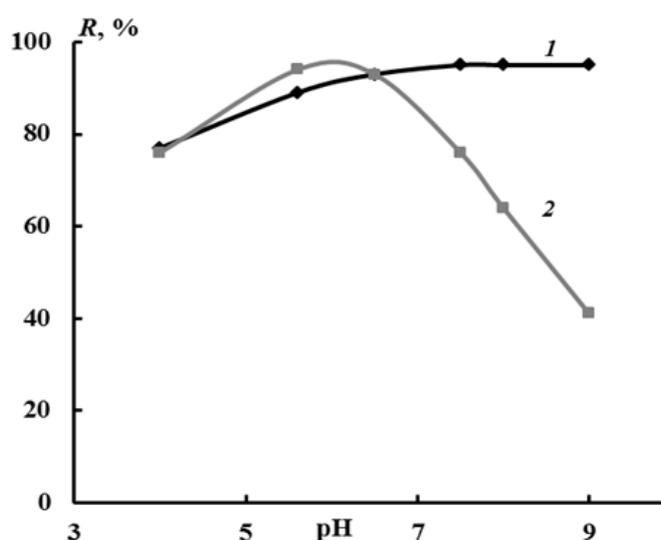


Рис. 23. Влияние рН раствора на извлечение 4-нонилфенола (1) и 2,4-ДНФ (2) сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$.

Зависимость степени извлечения фенолов от кислотности среды изучали в диапазоне рН от 4 до 9, $V_{\text{р-ра}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0.050 \pm 0.001$ г, $c^0_{\text{4-нонилфенола}} = 0.06$ мг/л, $c^0_{\text{2,4-динитрофенола}} = 0.06$ мг/л, $t_{\text{сорбции}} = 20$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 10$ мин, $V_{\text{СНЗСН}} = 3$ мл.

На извлечение 4-нонилфенола величина рН раствора влияет весьма слабо и уменьшается лишь при подкислении раствора до рН 4; в диапазоне рН от 6 до 9, 4-нонилфенол извлекается количественно (98 %). Извлечение 2,4-ДНФ зависит от кислотности существенно, и он извлекается в более узком интервале рН (5–7). Предполагаем, что такое отличие связано с разными механизмами взаимодействия выбранных аналитов с сорбционным магнитным материалом.

Степень извлечения исследованных фенолов заметно изменяется в зависимости от массы сорбента и объема образца ($V:m$). Варьировали массу сорбента и объем исходного раствора в разных соотношениях (начальная концентрация фенолов в растворе 0.06 мг/л, рН среды 5.4 ÷ 5.6). В табл. 15 показано изменение степени извлечения 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ в зависимости от соотношения $V:m$.

Таблица 15. Степень извлечения (R , %) 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ в зависимости от объема раствора и массы сорбента

$V(\text{мл}) : m(\text{мг})$	$R_{\text{4-нонилфенола}}, \%$	$R_{\text{2,4-ДНФ}}, \%$
50 : 20	87	94
50 : 50	96	98
50 : 100	98	100
100 : 50	55	66
200 : 50	30	49
300 : 50	38	36

Видно, что возможность увеличения этого соотношения зависит от природы фенола. Значение коэффициента распределения фенолов для этого сорбента лежит в диапазоне $K_d = (0.5-2) \times 10^5$ мл/г.

Выбранные условия использовали при изучении влияния фоновых компонентов на извлечение фенолов (табл. 16): $V_{p-ра} = 50$ мл, $m_{сорбента} = 0.050 \pm 0.001$ г, $c_{4\text{-нонилфенола}}^0 = 0.06$ мг/л, $c_{2,4\text{-ДНФ}}^0 = 0.06$ мг/л, $t_{сорбции} = 20$ мин, $t_{десорбции} = 10$ мин, $V_{CH_3CN} = 3$ мл.

Таблица 16. Влияние макросостава раствора на извлечение (%) 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ ($V:m = 50:50$) ($n = 3$)

Образец	Состав модельных растворов и природных вод, мг/л					Степень извлечения фенолов, %	
	Na	K	Ca	Mg	Fe	4-нонилфенол	2,4-ДНФ
1	-	-	-	-	-	87 ± 4	95 ± 1
2	110 ± 1	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	90 ± 3	97 ± 2
3	510 ± 5	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	85 ± 2	92 ± 1
4	12.0 ± 0.3	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	96 ± 1	98 ± 2
5	89 ± 1	6.0 ± 0.5	136 ± 5	71 ± 1	<0.001	86 ± 3	88 ± 2

Образец: 1 – дистиллированная вода, 2 - раствор NaCl в водопроводной воде (100 мг/л), 3 - раствор NaCl в водопроводной воде (500 мг/л), 4 - водопроводная вода, 5 - минеральная вода “Нарзан”.

Данные получены для растворов с различным минеральным (солевым) фоном, демонстрируют возможность количественного извлечения из вод фенольных соединений различной природы. Можно считать, что для определения фенолов в типичных пресных поверхностных водах со степенью

минерализации 100–2000 мг/л материал состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$ обеспечивает практически количественное концентрирование.

Извлечение тяжелых металлов из водных растворов и природных вод

Основной группой экотоксикантов неорганической природы являются ТМ. Возможность использования предложенного сорбционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$ для загрязнителей этого типа продемонстрирована на примере свинца и кадмия.

Детально исследованы сорбционные характеристики сорбента по отношению к выбранным элементам (влияние рН, соотношение $V:m$, солевой состав раствора).

Поскольку независимо от природы сорбента степень извлечения ТМ определяется их состоянием в растворе, количественное извлечение достигается в нейтральных средах. Этот вывод подтверждают результаты, полученные для свинца в диапазоне рН, характерном для природных вод (табл. 17). Отметим, что концентрирование и определение металлов проводили на примере образца воды с содержанием свинца 15.0 нг/мл (табл. 17), что вдвое ниже ПДК для питьевой воды (30.0 нг/мл). Так же были проведены исследования и получены результаты для более низких концентраций свинца и кадмия (табл. 18).

Таблица 17. Извлечение Рb(II) в зависимости от рН раствора ($n = 3$)

рН	$R, x \pm \Delta x, \%$
3.4	73 ± 5
4.5	91 ± 4
6.8	93 ± 4

Условия эксперимента: ($V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $c_{\text{Рb(II)}}^0 = 15.0$ нг/мл, $m_{\text{сорбента}} = 0.020 \pm 0.001$ г, $V(0.1 \text{ M HNO}_3) = 10$ мл)

Таблица 18. Результаты определения Pb(II) и Cd(II) методом ЭТААС в модельных растворах с использованием сорбента Fe₃O₄@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС•МПТЭОС

Элемент	Объем исходного раствора, мл	Исходная концентрация элемента, нг/мл	pH	Объем элюента, мл (0.1 М HNO ₃)	Извлечение, %
Pb(II)	50	5.0	5.0–5.5	5	96
Cd(II)		0.1	8.0–8.3		90

Условия эксперимента: $V_{p-ра} = 50$ мл, $m_{сорбента} = 0.020 \pm 0.001$ г, $t_{сорбции} = 20$ мин, $t_{десорбции} = 10$ мин, $V(0.1 \text{ М HNO}_3) = 5$ мл.

Поскольку данный сорбент был синтезирован с целью концентрирования (последовательного или одновременного) компонентов различной природы - как органической, так и неорганической, условия концентрирования для ТМ были опробованы те же, что были подобраны для фенольных соединений: $V_{p-ра} = 50$ мл, $t_{сорбции} = 20$ мин, $m_{сорбента} = 0.020 \pm 0.001$ г, $t_{десорбции} = 10$ мин. Исходя из полученных экспериментальных данных об эффективности элюирования ТМ (на примере свинца и кадмия) с сорбента Fe₃O₄@ОК@МПК [182], нами была выбрана 0.1 М HNO₃, как наиболее эффективный элюент. Поэтому далее в работе для количественного элюирования Pb(II) и Cd(II) использовали 0.1 М HNO₃.

Влияние соотношения $V:m$ на извлечение свинца и кадмия сорбентом Fe₃O₄@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС•МПТЭОС показало, что в отличие от фенолов, для металлов влияние этого соотношения невелико (рис. 24).

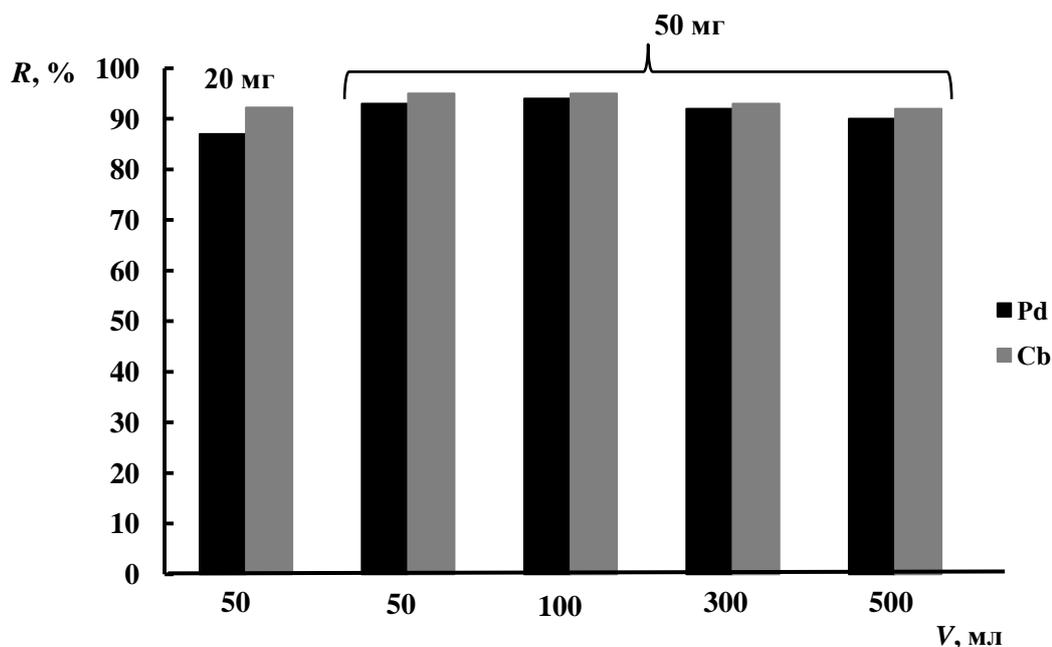


Рис. 24. Влияние соотношения $V:m$ на извлечение Pb(II) и Cd(II) при pH 8.0. $c^0_{\text{Pb(II)}} = 5.0$ нг/мл, $c^0_{\text{Cd(II)}} = 0.1$ нг/мл.

При этом, как установлено на примере свинца, состав анализируемых вод может варьироваться в достаточно широком диапазоне (табл. 19). Концентрирование и элюирование свинца исследовали в следующих условиях: $V_{\text{р-ра}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0.020 \pm 0.001$ г, $c^0_{\text{Pb(II)}} = 5.0$ нг/мл, $t_{\text{сорбции}} = 20$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 10$ мин, $V(0.1 \text{ M HNO}_3) = 5$ мл, pH = 8.0.

Таблица 19. Данные по извлечению (%) Pb(II) из некоторых водных объектов* ($n = 3$)

Образец	Извлечение, %
1	93 ± 2
2	98 ± 2
3	99 ± 1
4	97 ± 2
5	80 ± 1

Образец: 1 – дистиллированная вода, 2 - раствор NaCl в водопроводной воде (100 мг/л), 3 - раствор NaCl в водопроводной воде (500 мг/л), 4 - водопроводная вода, 5 - минеральная вода “Нарзан”.

*Состав образцов приведен в табл. 16.

Полученные данные демонстрируют возможность количественного извлечения не только фенольных соединений в водах со степенью минерализации 100–2000 мг/л, но и ТМ на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot\text{МПТЭОС}$.

Глава 7. Комплекс методов определения экотоксикантов в экологических объектах

Мониторинг окружающей среды основывается на анализе больших массивов данных о содержании различных по природе экотоксикантов, часто присутствующих в следовых количествах. В сферу эколого-аналитического мониторинга входят природные воды, воздух, почвы, донные отложения, растения, корма и пища, ткани животных. Многие соединения, попадая в окружающую среду, превращаются в более токсичные, чем исходные (например, хлорирование питьевой воды при дезинфекции активным хлором приводит к образованию различных производных фенола, которые имеют еще большую токсичность). Поэтому контролю состояния природной среды уделяется серьезное внимание.

Для проведения комплексных экологических исследований нужны простые и в то же время достаточно чувствительные способы определения компонентов как органической, так и неорганической природы. Так же не следует забывать о простых, экспрессных и высокоэффективных методах концентрирования и выделения токсичных веществ из природных матриц.

В этой главе речь пойдет об определении токсикантов различной природы (органической и неорганической) в почвах, водах, донных отложениях, растительных материалах и тканях гидробионтов.

7. 1. Анализ природных вод с использованием магнитных сорбционных материалов

Мезопористый сорбент состава $Fe_3O_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС$, свойства которого детально исследованы выше, применен для концентрирования соединений класса фенолов (4-нонилфенол, 2,4-ДНФ, БФА) из водных растворов. На примере 4-нонилфенола изучено влияние высоких содержаний природных органических веществ (фульвокислот (ФК)) на концентрирование фенолов. Установлена высокая степень извлечения этого вещества из высокоцветных вод, содержащих $\sim 10^3$ -избыток природных органических

веществ по отношению к фенолу. Результаты эксперимента приведены в табл. 20.

Таблица 20. Данные по извлечению 4-нонилфенола в зависимости от макросостава раствора поверхностных вод ($n = 3$)

Образец	Состав природных вод, мг/л							Степень извлечения, %
	Na	K	Ca	Mg	Zn	Fe	ФК	4-нонилфенол
Речная вода (Тверская обл.)	0.90 ± 0.01	0.50 ± 0.01	10.1 ± 0.3	1.25 ± 0.05	0.040 ± 0.005	0.20 ± 0.01	50±1	79 ± 3

Условия эксперимента: $C_{4\text{-нонилфенола}} = 0.06$ мг/л, $\text{pH} = 7.2 \div 7.5$, $V = 50$ мл, $t_{\text{сорб}} = 20$ мин, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}) = 0.050 \pm 0.001$ г, $t_{\text{десорб}} = 10$ мин, $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 3$ мл

Таким образом, приведенные результаты в табл. 20 показывают влияние минерального и органического фона вод на сорбционную способность полученного сорбционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}$. Видно, что неорганические матричные компоненты оказывают незначительное влияние на извлечение 4-нонилфенола (модельные растворы – степень извлечения 98 %) и данный сорбент пригоден для анализа не только высокосолевых растворов, но и поверхностных вод.

Показана возможность одновременного концентрирования компонентов различной природы из природной воды, содержащей по 0.06 мг/л фенола каждого типа (4-нонилфенол и 2,4-ДНФ), 5.0 нг/мл Pb^{2+} и 0.1 нг/мл Cd^{2+} . К анализируемому раствору добавляли 50 мг сорбента состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$ и проводили концентрирование при постоянном перемешивании в течение 20 мин. После этого сорбент отделяли от раствора с помощью магнитной сепарации. Десорбцию целевых аналитов проводили последовательно: сначала фенолов, а затем металлов. Фенолы элюировали ацетонитрилом, сорбент отделяли с помощью магнитной

сепарации, и элюат анализировали методом ВЭЖХ. Кадмий и свинец элюировали с сорбента, добавив 5 мл 0.1 М HNO_3 и перемешивая в течение 10 мин. После магнитной сепарации раствор анализировали методом ЭТААС. В таблице 21 приведены результаты анализа полученных растворов, которые свидетельствуют о количественном извлечении следовых количеств веществ органической и неорганической природы.

Таблица 21. Одновременное извлечение фенолов и металлов из природных вод (рН 8.0–8.3, $n = 3$)

Аналит	$R, x \pm \Delta x, \%$
4-Нонилфенол	94 ± 2
2,4-Динитрофенол	83 ± 1
Pb(II)	93 ± 2
Cd(II)	95 ± 3

* При рН = 5 $R_{\text{Pb(II)}}$ и $R_{2,4\text{-динитрофенола}}$ (%) увеличивается до 97–98%.

Установлено, что время одновременного концентрирования веществ обеих групп загрязнителей не превышает 20 мин, время элюирования соединений каждого типа – 10 мин, а время разделения фаз сорбента и раствора магнитной сепарацией составляет около 1 мин. Для анализа водного образца объемом 50 мл требуется 20.0–50.0 мг сорбента. Такие характеристики, как простота получения и применения материала, дешевизна и нетоксичность делают его пригодным для рутинных аналитических исследований. Следует отметить, что полученные органические и водные элюаты, которые в данной работе анализировали методом ВЭЖХ с ПО 2 мкг/л (для 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ) и методом ЭТААС (ПО для свинца 0.5 мкг/л, для кадмия – 0.01 мкг/л), вполне могут быть использованы и в сочетании с более простыми способами детектирования, например, спектрофотометрией и пламенной ААС.

Наиболее радикальное сокращение времени, затрачиваемого на концентрирование и элюирование высокодисперсными магнитными сорбентами, достигается при работе в статическом режиме (в значительной степени за счет простоты и быстроты магнитной сепарации концентрата и фазы раствора). Однако существует и принципиальная возможность автоматизации этой стадии анализа с применением проточного режима концентрирования. На примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@MПТЭОС$ продемонстрирована возможность сорбции и десорбции ТМ в проточном режиме с использованием двух вариантов удерживания слоя сорбента в сорбционной ячейке: в поле кольцеобразных постоянных магнитов и путем формирования сорбционного слоя на пористой мембране [184].

7. 2. Анализ почв, донных отложений, растительных материалов и тканей гидробионтов

Для комплексного мониторинга состояния окружающей среды необходимы данные о составе всех компонентов экосистем: вод, водных организмов, донных отложений, почв. С целью разработки высокопроизводительных схем анализа экологических объектов были экспериментально изучены новые технические решения (система «двойного» контроля температуры DuoTemp (с помощью ИК и оптоволоконных датчиков) и сосуды с частичным удалением газовой фазы), разработанные производителем МВ оборудования, но не прошедшие апробирования при МВ подготовке широкого спектра сложных природных объектов. Нами на примере анализа стандартных образцах состава (СОС) природных объектов (пород, почв), а также растительных материалов и тканей гидробионтов показано, что система DuoTemp обеспечивает идентичность температурных условий и возможность одновременного разложения в одной партии образцов различного состава и массы при обработке различными количествами кислот [189]. Это не только удобно для организации рутинного

анализа, но и позволяет в ряде случаев снизить его продолжительность при сохранении качества результатов.

Для подготовки СОС почв, пород и донных отложений использованы сосуды EasyPrep Plus (МВ система Mars 6) с частичным удалением газовой фазы, обеспечивающие возможность увеличения массы разлагаемых проб до 2 г, а также отсутствие потерь летучих элементов в сочетании с системой DuoTemp. Выбранные условия разложения использованы для определения широкого круга элементов в представленных образцах методом АЭС-ИСП. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22. Результаты АЭС-ИСП определения элементов в СОС после кислотного экстрагирования с частичным удалением газообразных продуктов реакции (n=3, P=0,95), мкг/г

Элемент	СЧТ-2		БИЛ-1		ДВС-1	
	Аттестовано [190]	Найдено	Аттестовано [191]	Найдено	Аттестовано [192]	Найдено
As	21 ± 5	22.6 ± 0.7	18 ± 3	18 ± 1	9.0 ± 0.3	10.6 ± 1.6
Co	46 ± 4	46 ± 1	18 ± 2	18.2 ± 0.4	2.06 ± 0.03	1.85 ± 0.25
Cu	110 ± 10	106 ± 3	52 ± 7	44 ± 2	21.35 ± 0.24	22.0 ± 0.9
Pb	90 ± 10	93 ± 4	21 ± 3	18 ± 3	53.5 ± 2.3	51.8 ± 2.8
Zn	180 ± 20	183 ± 3	96 ± 14	90 ± 4	21.0 ± 0.6	21 ± 1
Cd	1.8 ± 0.4	1.6 ± 0.1	-	0.4 ± 0.1	(0.09)	0.02 ± 0.01
S	500 ± 100	409 ± 11	1650 ± 130	1597 ± 38	(200)	231 ± 5
Ce	70 ± 20	67 ± 3	80 ± 5	75 ± 2	119.9 ± 4.7	111 ± 4
Se	-	-	(0.97)	1.0 ± 0.1	3.0 ± 0.2	2.9 ± 0.1
Hg	0.180±0.090	0.170±0.008	(0.030)	0.045±0.014	0.712±0.014	0.638±0.074

*- В скобках даны ориентировочные значения. Количество значащих цифр приведено в соответствии с паспортом СОС: СЧТ-2 - СОС почвы чернозема типичного; БИЛ-1 - СОС ила байкальского; ДВС-1 - ОС глины

Приведенные данные показывают, что использованные современные аналитические возможности МВ подготовки обеспечивают экспрессное кислотное разложение проб и правильность определения широкого круга

микроэлементов в образцах сложного состава и являются перспективной основой при решении задач экологического мониторинга.

Существенным шагом в повышении качества анализа объектов сложного состава при серийной подготовке проб является создание идентичных температурных условий в реакционных сосудах, подвергающихся одновременной обработке. Эта возможность, реализуемая в условиях «двойного» контроля температуры (DuoTemp) реакционной смеси с помощью ИК и оптоволоконных датчиков, апробирована при анализе объектов различного состава, различной массы и с использованием отличающихся объемов реагентов. Ниже приведены данные, иллюстрирующие применение системы DuoTemp для обработки образцов различной массы (табл. 23), состава (табл. 24) и содержащие различные объемы реакционной смеси (табл. 25).

Таблица 23. Результаты ЭТААС определения свинца и кадмия после кислотного экстрагирования элементов из почвы (n = 6, P = 0.95)

Элемент	Найдено, мкг/г	S _r , %	ПДК (ОДК), мкг/г
Pb	7.8 ± 0.3	0.4	32 [193]
Cd	0.50 ± 0.06	0.13	1 – 2 [194]

*- m_{навески} = 0.25 – 0.5 г, V_{HNO₃} = 7.5 мл

Таблица 24. Результаты ЭТААС определения свинца и кадмия после одновременного кислотного разложения различных тканей морепродуктов (n = 3, P = 0.95)

Ткани различных морепродуктов	Найдено Pb, мкг/г	S _r , %	Найдено Cd, мкг/г	S _r , %
нерка	0.20 ± 0.05	3	0.030 ± 0.005	3
краб	0.20 ± 0.05	3	0.050 ± 0.005	3
креветка	0.20 ± 0.05	2	0.25 ± 0.03	1
судак	0.30 ± 0.07	3	0.020 ± 0.005	3
семга	0.24 ± 0.05	2	0.010 ± 0.003	3
минтай	0.25 ± 0.06	2	0.010 ± 0.003	4
ПДК [195]	1.0		0.2	

*- m_{навески} = 0.5 г, V HNO₃ = 8.0 мл

Таблица 25. Результаты ЭТААС определения свинца и кадмия после кислотного экстрагирования элементов из растительного материала (n = 5, P = 0.95)

Элемент	Найдено, мкг/г	S _r , %	ПДК, мкг/г [196]
Pb	1.8 ± 0.2	1	10
Cd	0.13 ± 0.02	2	1

*- m_{навески} = 0.25 г, объем 10 %-ного раствора HNO₃ = 6 – 10 мл

Полученные результаты свидетельствуют, что при МВ пробоподготовке образцов различного состава (в том числе, содержащих органические компоненты, создающие высокое давление в процессе окисления), отличающихся по массе, содержанию сухого вещества и солесодержанию в несколько раз, а также при изменении количества

реагента-окислителя в 2-3 раза в обеспечиваемых условиях сохраняется постоянство температуры. Именно это создает возможность упрощения и ускорения анализа за счет объединения в одной партии проб различного состава.

Можно видеть, что система двойного контроля температуры обеспечивает высокую однородность и стабильность (рис. 25) температурных условий разложения во всех сосудах серии и хорошую сходимость результатов определения следов элементов, даже при одновременной подготовке образцов, различных по составу и массе.

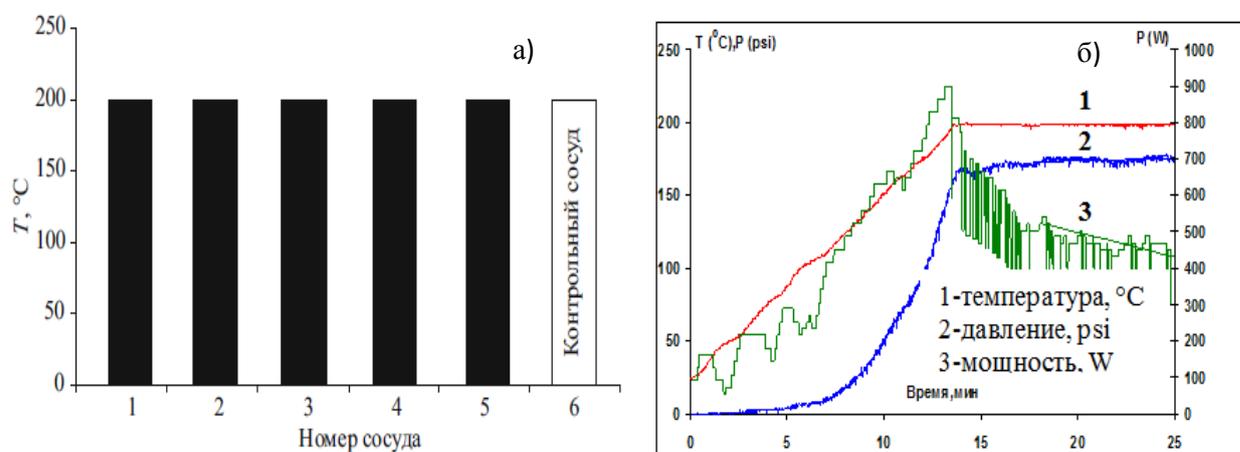


Рис. 25. Изменение текущих параметров при использовании системы DuoTemp: а) температура реакционной смеси в серии из 6 сосудов (текущие данные ИК-датчика); б) изменение температуры (данные оптоволоконного датчика-1) и давления (2) в контрольном сосуде.

Таким образом, полученные данные наглядно иллюстрируют возможности повышения эффективности и качества анализа наиболее сложных природных объектов с применением современных способов МВ подготовки.

7. 3. Анализ сульфидсодержащих пород

Особенно остро стоит вопрос оценки и прогноза техногенного загрязнения природной среды в зонах разработки рудных месторождений, в

первую очередь сульфидных. Важным этапом контроля химических загрязнений окружающей среды является определение содержания загрязняющих компонентов в контролируемых объектах и средах. Для прогноза экологической опасности техногенных процессов необходимо массовое исследование многочисленных образцов, различных по составу: руд, отвальных пород, природных вод, организмов, подвергающихся техногенному воздействию.

Для того, чтобы оценить антропогенную нагрузку и спрогнозировать возможность формирования кислотных стоков в условиях конкретного месторождения, необходимо получить данные о составе вскрышных и отвальных пород – содержании в них серы (и ее форм), а также ртути, свинца, кадмия, меди, селена и др. металлов, и на этой основе – прогнозируемые (расчетные) данные о составе образующихся техногенных растворов.

Мониторинг экологической опасности вскрышных работ при разработке сульфидных месторождений существенным образом полагается на данные о содержании в породах и рудах сульфидной серы. По этой причине особенно важна достоверность определения этого элемента для планирования мероприятий по защите окружающей среды. Существует много методов, с помощью которых возможно выполнить определение серы, но число стандартных образцов состава, в которых аттестовано содержание серы и ее форм, ограничено. Этот факт подтверждает сложность этой аналитической задачи.

В связи с этой проблемой разработаны методики МВ разложения сульфидсодержащих пород, обеспечивающие определение серы и ртути и исключаящее потери этих наиболее важных токсичных, но летучих компонентов.

По вышеприведенной схеме (см. глава 4) проводили растворение сульфидсодержащих силикатных пород и СОС с целью контроля

правильности результатов³ (табл. 26). Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением полученных и аттестованных значений, а также данными прямого CHNS-анализа.

Таблица 26. Результаты определения общего содержания серы (%) в стандартных образцах состава ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Аттестовано	АЭС-ИСП	CHNS-анализ
SdAR-H1	(0.46) [*] [197]	0.45 ± 0.04	0.48 ± 0.04
СДО-5	0.1 [198]	0.11 ± 0.02	-
SBC-1	(0.58) [*] [199]	0.63 ± 0.05	0.67 ± 0.03

* - В скобках даны ориентировочные значения
SdAR-H1 – осадок, SBC-1 – сланец; СДО-5 –железомарганцевые конкреции и корки

Сульфидные руды богаты не только серой, но и тяжелыми металлами, которые также относятся к приоритетным, мутагенным и токсичным веществам, загрязняющим окружающую среду. Ионы металлов в зависимости от условий среды существуют в разных степенях окисления и входят в состав неорганических и металлоорганических соединений, могут присутствовать в виде истинных растворов, коллоидно-дисперсном состоянии или входить в состав минеральных и органических взвесей. Поэтому поведение и превращения тяжелых металлов в природе находятся под пристальным экологическим контролем; особое внимание уделяется ртути.

³ Измерения проводились О. А. Тютюнник.

Установлено, что МВ разложение обеспечивает количественное определение наиболее токсичного (и чрезвычайно летучего) неорганического экотоксиканта - ртути, где правильность результатов подтверждали анализом стандартных образцов состава (табл. 27).

Таблица 27. Определение ртути (мкг/г) в СОС почв, пород, донных отложений методом «холодного пара» после МВ подготовки ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Аттестовано	Найдено
СДПС-2	0.130 ± 0.020 [198]	0.122 ± 0.007
СЧТ-2	0.420 ± 0.100 [190]	0.355 ± 0.014
БИЛ-1	(0.030) [191]	0.030 ± 0.004
ДВС-1	0.712 ± 0.014 [179]	0.72 ± 0.08

* - В скобках даны ориентировочные значения

СДПС-2 – почва дерново-подзолистая супесчаная; СЧТ-2 – почва чернозема типичного; БИЛ-1 – ил байкальский; ДВС-1 – глина

Таким образом, показано, что оптимизация способов и приемов МВ подготовки обеспечивает развитие и совершенствование методов анализа разнообразных компонентов экосистем. С использованием новых технических возможностей разработаны и апробированы эффективные комбинированные схемы определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы для комплексного аналитического исследования экосистем.

ВЫВОДЫ

1. Предложен подход к получению высокодисперсных сорбционных материалов, основанный на синтезе магнетита и формировании на его поверхности упорядоченных структур путем ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона.

2. Синтезированы магнитные сорбционные материалы со структурой «ядро - мезопористая оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$. Изучены состав, структура и размерность полученных материалов, их физико-химические свойства. Установлено, что предварительное поверхностное модифицирование магнетита силанами вдвое увеличивает количество нековалентно закрепленного поверхностно-активного модификатора (ЦТАБ). Показано, что коэффициент распределения (K_d) производных фенолов для таких материалов составляет $(0.5\div 5)\cdot 10^5$ мл/г ($V/m=5000$). Оценена сорбционная способность сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$, пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (фенольные соединения), и определены его характеристики по отношению к загрязнителям различной химической природы.

3. Оптимизированы условия концентрирования, элюирования, ВЭЖХ и ЭТААС определения органических (0.06 мг/л) и неорганических (Cd, Pb) загрязнителей (0.1 – 5.0 нг/мл) из природных вод различной минерализации на уровне ПДК: $\text{pH} = 8.0$, $V_{\text{р-ра}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 50$ мг, $t_{\text{сорбции}} = 20$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 10$ мин, элюенты: 3 мл CH_3CN и 5 мл 0.1 М HNO_3 .

4. Разработана схема количественного определения различных типов экотоксикантов в водах при их содержании в растворе на уровне мкг/л с использованием магнитного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$ с мезопористой оболочкой. Анализ

серии проб занимает 2-3 часа с использованием методов ВЭЖХ и ЭТААС. ПО составляет 2 мкг/л для 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ, ПО для Pb^{2+} 0.5 мкг/л и для Cd^{2+} 0.01 мкг/л.

5. Разработаны схемы анализа компонентов экосистем на содержание приоритетных загрязнителей с использованием микроволновой подготовки. Предложены высокопроизводительные методики определения элементов, в том числе серы, ртути, мышьяка, кадмия, свинца и других ТМ в породах, донных отложениях, водных организмах и объектах растительного происхождения. Методики включают различные варианты МВ пробоподготовки и определение элементов методами холодного пара, ЭТААС и АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,00n - n мкг/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kappe C.O.* Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 46. P. 6250 – 6284.
2. *Кубракова И.В., Торопченова Е.С.* Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 5. С. 3 – 14.
3. *Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications / Eds. H. M. Kingston, S. L. Haswell.* Washington, DC: American Chemical Society, 1997. 748 p.
4. *Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice / Eds. H.M. Kingston, L. B. Jassie.* Washington, DC: American Chemical Society. Professional Reference Book. 1988. (Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона, Л. Б. Джессси / Пер. с англ. – М.: Мир. 1991. 336 с.
5. *Кубракова И.В.* Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 336.
6. *Кубракова И.В., Торопченова Е.С.* Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534.
7. *Бердоносков С.С.* Микроволновая химия // *Соросовский образовательный журнал.* 2001. Т. 7. № 1. С. 32 – 38.
8. *Abu-Samra A., Morris J. S., Koirtyohann S. R.* Wet ashing of some biological samples in a microwave oven // *Analyt. Chem.* 1975. V. 47. № 8. P. 1475 – 1477.
9. *Kingston H.M.* In book: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Eds. A. Montaser.* New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: WileyVCH. 1998. P. 33.
10. *Kubrakova I.* Microwave sample preparation and preconcentration for ETAAS // *Spectrochim. Acta part B.* 1997. V. 52. P. 1469 – 1481.
11. *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С.* Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // *Методы и объекты химического анализа.* 2006. Т. 1. № 1. С. 27 – 34.

12. *Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J.* Microwave-assisted organic synthesis: a review // *Tetrahedron*. 2001. No. 57. P. 9225 – 9283.
13. *Hayes B.L.* *Microwave Synthesis* (CEM Publishing, Matthews. NC. 2002).
14. *Rosana M.R., Tao Y., Stiegman A.E., Dudley G.B.* On the rational design of microwave-actuated organic reactions // *Chemical Sciences*. 2012. V. 3. No. 4. P. 1240 – 1244.
15. *Colombo M., Peretto I.* Chemistry strategies in early drug discovery: an overview of recent trends // *Drug Discovery Today*. 2008. V.13. No. 15–16. P. 677 – 684.
16. *Bardts M., Gonsior N., Ritter H.* Polymer synthesis and modification by use of microwaves // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2008. V. 209. No. 1. P. 25 – 31.
17. *Pedersen S.L., Tofteng A.P., Malik L., Jensen K.J.* Microwave heating in solid-phase peptide synthesis // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. No. 5. P. 1826 – 1844.
18. *Porosa L.M., Wolfaardt G., Lough A.J., Foucher D.A.* Rapid microwave-assisted synthesis of γ -phosphonic acid quaternary ammonium antimicrobials for biomedical applications // *Current Microwave Chemistry*. 2015. V. 2. No.1. P. 69 – 82.
19. *Zhu W., Shen Q., Bao X., Bai X., Li T., Zou M., Li J., Liu Y., Liu X.* Optical characterization of monodispersed aqueous Cu^{2+} -doped CdS nanoparticles prepared under microwave irradiation conditions // *Current Microwave Chemistry*. 2015. V. 2 . No. 1. P. 1 – 7.
20. *Liu Y., Zhu W., Bai X., Li T., Zou M., Zou M., Li J., Shen Q., Liu X.* Microwave induced center-doping of transition metals ions in aqueous CdS NCs with special optical properties // *Current Microwave Chemistry*. 2015. V. 2 . No. 1. P. 8 – 14.
21. *Damas L., Costa G.N., Ruas J.C., Carrilho R. M. B., Abreu A. R., Aquino G., Calvete M.J.F., Pineiro M., Pereira M. M.* Microwave assisted reactions of natural oils: transesterification and hydroformylation/isomerization as tools for high value compounds // *Current Microwave Chemistry*. 2015. V. 2. No. 1. P. 53 – 60.
22. *Banik K.* Current microwave chemistry: an overview of the editor-in-chief 2015 // *Current Microwave Chemistry*. V. 3. No. 1. 2016. P. 1.

23. *Tompsett G.A., Conner W.C., Ingveesson K.S.* Microwave synthesis of nanoporous materials // *ChemPhysChem*. 2006. V. 7. P. 296 – 319.
24. *Bilecka I. and Niederberger M.* Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 1358 – 1374.
25. *Collins J.M., Leadbeater N.E.* Microwave energy: a versatile tool for the biosciences // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007. V. 5. P. 1141 – 1150.
26. *Romero, M. D., Gomez, J. M., Ovejero, C., Rodringuez A.* Synthesis of LSX zeolite by microwave heating // *Mater. Res. Bull.* 2004. V. 39. P. 389 – 400.
27. *Lohse U., Bruckner A., Kintscher K., Parlitz B., Schreier E.* Synthesis and characterization of VAPSO-44 and VAPSO-5 // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995. V. 91. P. 1173 – 1178.
28. *Xiao W., Gu H., Li D., Chen D., Deng X., Jiao Z., Lin J.* Microwave-assisted synthesis of magnetite nanoparticles for MR blood pool contrast agents // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. V. 324. P. 488 – 494.
29. *Wilson G.J., Will G.D., Frost R.L., Montgomery S.A.* Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ colloids // *Journal of Materials Chemistry*. 2002. V. 12. P. 1787 – 1791.
30. *Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P. D., Kappe C. O.* Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. V. 50. No. 48. P. 11312 – 11359.
31. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. 1988. М.: Наука. 268 с.
32. *Lin J.H., Wu Z.H., Tseng W.L.* Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials // *Analytical Methods*. 2010. V. 2. P. 1874 – 1879.
33. *Mohammad H.M., Mitra A.D.* Atomic absorption spectrometric determination of Al³⁺ and Cr³⁺ after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated-Fe₃O₄ nanoparticles // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013. V. 28. P. 251 – 258.
34. *Lin Z., Cheng W., Li Y., Liu Z., Chen X., Huang C.* A novel superparamagnetic surface molecularly imprinted nanoparticle adopting dummy template: An efficient solid-phase extraction adsorbent for bisphenol A // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 720. P. 71 – 76.

35. *Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G.* Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 192. P. 277 – 283.
36. *Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng Ch. L., Hu Sh., Zhao M. H, Lai C., Wei Zh., Huang Ch., Xie G. X., Liu Zh. F.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review // *Science of the Total Environment*. 2012. V. 424. P. 1 – 10.
37. *Giakisikli G., Anthemidis A.N.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 789. P. 1 – 16.
38. *Wierucka M., Biziuk M.* Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples // *Trends in Analytical Chemistry*. 2014. V. 59. P. 50 – 58.
39. *Singamaneni S., Bliznyuk V. N., Binekc C., Tsymbalc E. Y.* Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P.16819 – 16845.
40. *Wang Y.* Nanogeochemistry: nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers // *Chemical Geology*. 2014. V. 378–379. P. 1 – 23.
41. *Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q.* Applications of Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment // *Water Research*. 2013. V. 47. P. 3931 – 3946.
42. *Mueller N. C. and Nowack B.* Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. *Elements*. 2010. V. 6. P. 395 – 400.
43. *Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R.N.* Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. // *Chemical Reviews*. 2008. V. 108. P. 2064 – 2110.
44. *Li X.-S., Zhu G.-T., Luo Y.-B., Yuan B.-F., Feng Y.-Q.* Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2013. V. 45. P. 233 – 247.
45. *Yang C., Wu J., Hou Y.* Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. // *Chemical Communications*. 2011. V. 47. P. 5130 – 5141.

46. *Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K.* Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental clean-up and pesticide residue analysis: A review // *Journal of Separation Science*. 2014. V. 37. P. 1805 – 1825.
47. *Liu J., Qiao S. Z., Hu Q. H., Lu G.Q.* Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications. // *Small*. 2011. V. 7. P. 425 – 443.
48. *Shukla A.K., Iravani S.* Metallic nanoparticles: green synthesis and spectroscopic characterization // *Environ Chem Lett*. 2017. V. 15. No. 2. P. 223 – 231.
49. *Bomati'-Miguel O., Mazeina L., Navrotsky A., Veintemillas-Verdaguer S.* Calorimetric study of maghemite nanoparticles synthesized by laser-induced pyrolysis // *Chemistry of Materials*. 2008. V. 20. No. 2. P. 591 – 598.
50. *Bharde A.A., Parikh R.Y., Baidakova M., Jouen S., Hannyer B., Enoki T., Prasad B.L.V., Shouche Y.S., Ogale S., Sastry M.* Bacteria-mediated precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulfide nanoparticles // *Langmuir*. 2008. V. 24. No. 11. P. 5787 – 5794.
51. *Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н.* Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2014. Т. 14. Вып. 4.
52. *Elmore W. C.* Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures // *Physical Review*. 1938. V. 54. No. 4. P. 309 – 310.
53. *Massart R.* Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. // *IEEE Transactions on magnetics*. 1981. V. 17. No. 2. P. 1247 – 1248.
54. *Vayssieres L., Chanéac C., Tronc E., Jolivet J.P.* Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles // *Journal of colloid and interface science*. 1998. V. 205. No. 2. P. 205 – 212.
55. *Vayssieres L.* On the effect of nanoparticle size on water-oxide interfacial chemistry // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. No. 12. P. 4733 – 4736.

56. Губин С.П., Кокушаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строения и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539 – 568.
57. Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 4447 – 4451.
58. Brown M.A., Duyckaerts N., Redondo A.B., Jordan I., Nolting F., Kleibert A., Ammann M., Worner H.J., van Bokhoven J.A., Abbas Z. Effect of surface charge density on the affinity of oxide nanoparticles for the vapor – water interface // Langmuir. 2013. V. 29. P. 5023 – 5029.
59. Gribanow N.M., Bibik E.E., Buzunov O.V., Naumov V.N. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1990. V. 85. No. 7. P. 7 – 10.
60. Qin W., Yang C., Yi R., Gao G. Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline α - Fe_2O_3 nanocubes // Journal of Nanomaterials. 2011. V. 2011. P. 1 – 5.
61. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water // Materials. 2010. V. 3. No. 7. P. 3794 – 3817.
62. Duan L., Jia S., Wang Y., Chen J., Zhao L. Synthesis of Fe_2O_3 polyhedra by hydrothermal method: using arginine as precipitator // Journal of Materials Science. 2009. V. 44. No. 16. P. 4407 – 4412.
63. Palchoudhury S., An W., Xu Y., Qin Y., Zhang Z., Chopra N., Holler R.A., Turner C.H., Bao Y. Synthesis and growth mechanism of iron oxide nanowhiskers // Nano Letters. 2011. V. 11. No. 3. P. 1141 – 1146.
64. Xu B., Wang Y., Jin R., Li X., Song D., Zhang H., Sun Y. Magnetic solid-phase extraction based on Fe_3O_4 @polyaniline particles followed by ultrafast liquid chromatography for determination of Sudan dyes in environmental water samples // Analytical Methods. 2015. V. 7. No. 4. P. 1606 – 1614.
65. da Costa G.M., De Grave E., de Bakker P.M.A., Vandenberghe R.E. Synthesis and characterization of some iron oxides by sol-gel method // Journal of Solid State Chemistry. 1994. V. 113. No. 2. P. 405 – 414.

66. Chanéac C., Tronc E., Jolivet J. P. Thermal behavior of spinel iron oxide-silica composites // *Nanostructured Materials*. 1995. V. 6. No. 5–8. P. 715 – 718.
67. Singamaneni S., Bliznyuk V. N., Binekc C., Evgeny Y. T. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. No. 42. P. 16653 – 17008.
68. Vidal-Vidal J., Rivas J., Lopez-Quintela M.A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Colloids and Surfaces A*. 2006. V. 288. P. 44 – 51.
69. Giakisikli G., Anthemidis A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 789. P. 1 – 16.
70. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies // *Nanoscale Research Letters*. 2008. V. 3. P. 397-415.
71. Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J. Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 9117 – 9120.
72. Ozcan S., Tor A., Aydin M.E. Application of magnetic nanoparticles to residue analysis of organochlorine pesticides in water samples by GC/MS // *Journal of AOAC International*. 2012. V. 95. P. 1343 – 1349.
73. Cao H., Li J., Shen Y., Li S., Huang F., Xie A. Green synthesis and surface properties of Fe₃O₄@SA core-shell nanocomposites // *Applied Surface Science*. 2014. V. 301. P. 244 – 249.
74. Asgharinezhad A.A., Mollazadeh N., Ebrahimzadeh H., Mirbabaei F., Shekari N. Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for coextraction of acidic and basic drugs from biological fluids and waste water // *Journal of Chromatography A*. 2014. V. 1338. P. 1 – 8.
75. Faraji M., Yamini Y., Saleh A., Rezaee M., Ghambarian M., Hassani R. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples // *Analytica Chimica Acta*. 2010. V. 659. P. 172 – 177.

76. *Rosensweig R.E., Kaiser R., Miskolszy G.* Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1969. V. 29. P. 680 – 686.
77. *Fuerstenau D.W., Colic M.* Self-association and reverse hemimicelle formation at solid–water interfaces in dilute surfactant solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1999. V. 146. P. 33 – 47.
78. *Behrends T., Herrmann R.* Adsolubilization of anthracene on surfactant covered silica in dependence on pH: indications for different adsolubilization in admicelles and hemimicelles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. V. 162. P. 15 – 23.
79. *Rubio S., Perrez-Bendito D.* Supramolecular assemblies for extracting organic compounds // *Trends in Analytical Chemistry.* 2003. V. 22. P. 7 – 8.
80. *Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G.* Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // *Journal of Chromatography A.* 2008. V. 1188. P. 140 – 147.
81. *Gangula S., Suen S.-Y., Conte E. D.* Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes // *Microchemical Journal.* 2010. V. 95. P. 2 – 4.
82. *Augusto F., Hantao L.W., Mogollon N.G.S., Braga S.C.G.N.* New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction // *Trends in Analytical Chemistry.* 2013. V. 43. P. 14 – 23.
83. *Karatapanis A.E., Fiamegos Y., Stalikas C.D.* Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline // *Talanta.* 2011. V. 84. P. 834 – 839.
84. *Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S.* Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 1201 – 1206.
85. *Li J., Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S., Jiang G.* Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe_3O_4 for the determination of chlorophenols in environmental water samples

coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection // *Journal of Chromatography A*. 2008. V. 1180. P. 24 – 31.

86. *Faraji M., Yamini Y., Rezaee M.* Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecyl sulphate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Talanta*. 2010. V. 81. P. 831– 836.

87. *Shahriman M.S., Ramachandran M.R., Zain N.N.M., Mohamad S., Manan N.S. A., Yaman S.M.* Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *Talanta*. 2018. V. 178. P. 211 – 221.

88. *Francisco G. - C., Alcludia-León M.C., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M.* Ionic liquid coated magnetic nanoparticles for the gas chromatography/mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters // *Journal of Chromatography A*. 2013. V. 1300. P. 134 – 140.

89. *Cheng Q., Qu F., Li N.B., Luo H.Q.* Mixed hemimicelles solid-phase extraction of chlorophenols in environmental water samples with 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide-coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with high-performance liquid chromatographic analysis // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 715. P. 113 – 119.

90. *Parham H., Saeed S.* Ultrasound-assisted solid phase extraction of nitro- and chloro-(phenols) using magnetic iron oxide nanoparticles and Aliquat 336 ionic liquid // *Journal of Chromatography A*. 2014. V. 1336. P. 34-42.

91. *Stanicki D., Elst L.V., Muller R.N., Laurent S.* Synthesis and processing of magnetic nanoparticles // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2015. V. 8. P. 7 – 14.

92. *Liu X., Lu X., Huang Y., Liu C., Zhao S.* Fe_3O_4 @ionic liquid@methyl orange nanoparticles as a novel nano-adsorbent for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 341 – 347.

93. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 2007. М.: Наука. 320 с.

94. *Liu T., Xie J., Zhao J., Song G., Hu Y.* Magnetic chitosan nanocomposite used as cleanup material to detect chloramphenicol in milk by GC-MS // *Food Anal. Methods*. 2014. V. 7. P. 814 – 819.
95. *Tang Q., Wang X., Yu F., Qiao X., Xu Z.* Simultaneous determination of ten organophosphate pesticide residues in fruits by gas chromatography coupled with magnetic separation // *Journal of Separation Science*. 2014. V. 37. P. 820 – 827.
96. *Fang C., Xiong Z., Qin H., Huang G., Liu J., Ye M., Feng S., Zou H.* One-pot synthesis of magnetic colloidal nanocrystal clusters coated with chitosan for selective enrichment of glycopeptides // *Analytica Chimica Acta*. 2014. V. 841. P. 99 – 105.
97. *Giakisikli G., Anthemidis A.N.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 789. P. 1 – 16.
98. *Qin H., Huang G., Liu J., Ye M., Feng S., Zou H.* One-pot synthesis of magnetic colloidal nanocrystal clusters coated with chitosan for selective enrichment of glycopeptides // *Analytica Chimica Acta*. 2014. V. 841. P. 99 – 105.
99. *Казмирова К.О., Штыков С.Н.* Сорбция и концентрирование азокрасителей на магнитных наночастицах магнетита, модифицированных хитозаном. Третий съезд аналитиков России. 09-13 октября 2017 г. Москва. С. 198.
100. *Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Санникова Н.Ю., Богдаев А.А., Проскурякова Е.Д., Логачева Ю.С.* Концентрирование 4-нитрофенола из водных растворов магнитным сорбентом инкапсулированным в сверхсшитый полистирол. Третий съезд аналитиков России. 09-13 октября 2017 г. Москва. С. 106.
101. *Толмачева В.В., Аняри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe_3O_4 и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149.
102. *Polyanina D.A., Beklemishev M.K.* Molecularly imprinted inorganic supports in high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. No. 3. P. 277 – 286.
103. Проблемы аналитической химии / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН. – М. : Наука, 1970 – Т. 20 : Нанообъекты и

нанотехнологии в химическом анализе / под ред. С.Н. Штыкова. – 2015. – 431 с.

104. *Men H.-F., Liu H.- Q., Zhang Z.- L., Huang J., Zhang J., Zhai Y.- Y., Li L.* Synthesis, properties and application research of atrazine Fe₃O₄@SiO₂ magnetic molecularly imprinted polymer // *Environmental Science and Pollution Research*. 2012. V. 19. N. 6. P. 2271– 2280.

105. *Lu F., Li H., Sun M., Fan L., Qiu H., Li X., Luo C.* Flow injection chemiluminescence sensor based on core–shell magnetic molecularly imprinted nanoparticles for determination of sulfadiazine // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 718. P. 84 – 91.

106. *Chena A., Zenga G., Chena G., Hua X., Yana M., Guana S., Shanga C., Lua L., Zoua Z., Xiea G.* Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol // *Chemical Engineering Journal*. 2012. V. 191. P. 85 – 94.

107. *Толмачева В.В., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 4. С. 339 – 356.

108. *Васюков Г.Ю., Митрофанова И.В., Иванова В.В., Прокопьева В.Д.* Поверхностно модифицированные магнитные наночастицы для медико-биологического применения // *Бюллетень сибирской медицины*. 2014. Т. 13. № 6. С. 33 – 40.

109. *Khan M., Yilmaz E., Soylak M.* Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 224. P. 639 – 647.

110. *Ma J., Jiang L., Wu G., Xia Y., Lu W., Li J., Chen L.* Determination of six sulfonylurea herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbents coupled with high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2016. V. 14666. P. 12 – 20

111. *Mehdinia A., Khodae N., Jabbari A.* Fabrication of graphene/Fe₃O₄@polythiophene nanocomposite and its application in the magnetic

solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 868. P. 1 – 9.

112. *Han Q., Wang Z., Xia J., Chen S., Zhang X., Ding M.* Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. // *Talanta*. 2012. V. 101. P. 388 – 395.

113. *Mehdinia A., Ramezani M., Jabbari A.* Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe₃O₄@graphene oxide@polyimide as a solid phase extraction sorbent // *Food Chemistry*. 2017. V. 237. P. 1112 – 1117.

114. *Баженов А.В., Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Фурсова Т.Н.* Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 7. С. 699 – 706.

115. *Гражулене С.С., Золотарёва Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н.* Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 8. С. 16 - 19.

116. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Мильникова З.К.* Концентрирование токсичных элементов на углеродных нанотрубках для атомно-спектрального анализа экологических объектов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 11. С. 21 - 26.

117. *Родионова А.А., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П., Тютина Е.А.* Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. № 6. С. 92 – 94.

118. *Моходоева О.Б., Маликов Д.А., Молочникова Н.П., Захарченко Е.А., Перевалов С.А., Мясоедова Г.В., Куляко Ю.М., Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф.* Углеродные нанотрубки: возможности использования для концентрирования радионуклидов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 3. С. 61 – 68.

119. Nanoanalytics. Nanoobjects and nanotechnologies in analytical chemistry. / *Edited by Sergei Shtykov*. De Gruyter. Berlin. Germany. 2018. 446 p.
120. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. М.: Химия. 1996 г. 319 с.
121. *Fiamegos Y.C., Kefala A. – P., Stalikas C.D.* Ion-pair single-drop microextraction versus phase-transfer catalytic extraction for the gas chromatographic determination of phenols as tosylated derivatives // *Journal of Chromatography A*. 2008. V. 1190. P. 44 – 51.
122. *Salgueiro-González N., Turnes-Caroua I., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D.* Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples // *Journal of Chromatography A*. 2013. V. 1281. P. 46 – 53.
123. *Loos R., Wollgast J., Castro-Jimenez J., Mariani G., Huber T., Locoro G. and etc.* Laboratory intercomparison study for the analysis of nonylphenol and octylphenol in river water // *Trends in Analytical Chemistry*. 2008. V. 27. No. 1. P. 89 – 95.
124. *Guerreiro A., Soares A., Piletska E., Mattiasson B., Piletsky S.* Preliminary evaluation of new polymer matrix for solid-phase extraction of nonylphenol from water samples. *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 612. P. 99 – 104.
125. *Chung R.J. Leong M., Huang S.* Determination of nitrophenols using ultrahigh pressure liquid chromatography and a new manual shaking-enhanced, ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on solidification of a floating organic droplet // *Journal of Chromatography A*. 2012. V. 1246. P. 55 – 61.
126. *Королёв Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В.* Газожидкостная хроматография и дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция при определении бисфенола А и диэтилстильбэстрола в воде и напитках // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т.13. № 3. С. 266 – 272.
127. *Zgola-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T., Rydlichowski R., Łukaszewski Z.* Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area // *Chemosphere*. 2009. V. 75. P. 513 – 518.
128. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. Министерство здравоохранения СССР. Москва. 1988 г.

129. *Salgueiro-González N., Concha-Graña E., Turnes-Carou I., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D.* Determination of alkylphenols and bisphenol A in seawater samples by dispersive liquid–liquid microextraction and liquid chromatography tandem-mass spectrometry for compliance with environmental quality standards (Directive 2008/105/EC) // *Journal of Chromatography A*. 2012. V. 1223. P. 1 – 8.
130. *Moeder M., Martin C., Schlosser D., Harynuk J., Górecki T.* Separation of technical 4-nonylphenols and their biodegradation products by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1107. P. 233 – 239.
131. *Zhang C., Eganhouse R. P., Pontolillo J., Cozzarelli I.M., Wang Y.* Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2012. V. 1230. P. 110 – 116.
132. *Yakovleva J., Zeravik J., Michura I.V., Formanovsky A.A., Franek M., Eremin S.* Hapten design and development of polarization fluoroimmunoassay for nonylphenol // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2003. V. 83. No. 7-8. P. 597 – 607.
133. *Ermolaeva T.N., Dergunova E.S., Kalmykova E.N., Eremin S.A.* Flow-injection determination of nonylphenol in liquid media using a piezoelectric immunosensor // *Journal of Analytical Chemistry*. 2006. V. 61. No. 6. P. 660 – 665.
134. *Lu Y., Liang X., Niyungeko C., Zhou J., Xu J., Tian G.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry // *Talanta*. 2018. V. 178 P. 324 – 338.
135. *Jeong U., Kim Y.* Colorimetric detection of heavy metal ions using aminosilane // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 31. P. 393 – 396.
136. *Zhang Z., Wang Z., Li Q., Zou H., Shi Y.* Determination of trace heavy metals in environmental and biological samples by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry and addition of ionic surfactants for improved sensitivity // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 613 – 619.
137. *Li Y., Peng G., He Q., Zhu H. and etc.* Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by

ICP-MS for the simultaneous of heavy metals in wastewaters // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. V. 140. P. 156 – 161.

138. *Москвин Л.Н., Родинков О.В.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Учебное пособие – М.: Интеллект Групп. 2012. 352 с.

139. *Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E.* Magnetic solids in analytical chemistry: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2010. V. 674. No. 2. P. 157 – 165.

140. *Faraji M.* Recent analytical applications of magnetic nanoparticles // *Nanochemistry Research*. 2016. V. 1. No. 2. P. 264 – 290.

141. *Herrero-Latorre C., Barciela-Garcia J., Garcia-Martin S., Pena-Crecente R., Otarola-Jimenez J.* Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 892. P. 10 – 26.

142. *Lucena R., Simonet B.M., Cárdenas S., Valcárcel M.* Potential of nanoparticles in sample preparation // *Journal of Chromatography A*. 2011. V. 1218. No. 4. P. 620 – 637.

143. *Giakisikli G., Anthemidis A. N.* Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination // *Talanta*. 2013. V. 110. P. 229 – 235.

144. *Цизин Г.И., Статкус М.А.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД. 2016. 480 с.

145. *Shahriman M.S., Ramachandran M.R., Zain N.N.M., Mohamad S., Manan N.S.A., Yaman S. M.* Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *Talanta*. 2018. V. 178. P. 211 – 221.

146. *Khan M., Yilmaz E., Soylak M.* Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 224. P. 639 – 647.

147. *Ma J., Jiang L., Wu G., Xia Y., Lu W., Li J., Chen L.* Determination of six sulfonylurea herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbents coupled with high-

performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2016. V. 1466. P. 12 – 20.

148. *Mehdinia A., Khodae N., Jabbari A.* Fabrication of graphene/Fe₃O₄@polythiophene nanocomposite and its application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 868. P. 1 – 9.

149. *Han Q., Wang Z., Xia J., Chen S., Zhang X., Ding M.* Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. // *Talanta*. 2012. V. 101. P. 388 – 395.

150. *Long Y., Chen Y., Yang F., Chen C., Pan D., Cai Q., Yao S.* Triphenylamine-functionalized magnetic microparticles as a new adsorbent coupled with high performance liquid chromatography for the analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. // *Analyst*. 2012. V. 137. P. 2716 – 2722.

151. *Lerma-García M. J., Zougagh M., Ríos A.* Magnetic molecular imprint-based extraction of sulfonylurea herbicides and their determination by capillary liquid chromatography. // *Microchim. Acta*. 2013. V. 180. P. 363 – 370.

152. *Galán-Cano F., Alcudia-León M.C., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M.* Ionic liquid coated magnetic nanoparticles for the gas chromatography/mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters // *Journal of Chromatography A*. 2013. V. 1300. P. 134 – 140.

153. *Cheng Q., Qu F., Li N.B., Luo H. Q.* Mixed hemimicelles solid-phase extraction of chlorophenols in environmental water samples with 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with high-performance liquid chromatographic analysis. // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 715. P. 113 – 119.

154. *Meng J., Shi C., Wei B., Yu W., Deng C., Zhang X.* Preparation of Fe₃O₄@C@PANI magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A*. 2011. V. 1218. P. 2841 – 2847.

155. *Geng Y., Ding M., Chen H., Li H.F., Lin J. M.* Preparation of hydrophilic carbon-functionalized magnetic microspheres coated with chitosan and application in solid-phase extraction of bisphenol A in aqueous samples // *Talanta*. 2012. V. 89. P. 189 – 194.

156. *Parham H., Saeed S.* Ultrasound-assisted solid phase extraction of nitro- and chloro-(phenols) using magnetic iron oxide nanoparticles and Aliquat 336 ionic liquid // *Journal of Chromatography A*. 2014. V. 1336. P. 34 – 42.
157. *Mehdinia A., Ramezani M., Jabbari A.* Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe₃O₄@graphene oxide@polyimide as a solid phase extraction sorbent // *Food Chemistry*. 2017. V. 237. P. 1112 – 1117.
158. *Jiang H.-M., Yan Z.-P., Zhao Y., Hu X., Lian H.-Z.* Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2012. V. 94. P. 251 – 256.
159. *Huang C., Hu B.* Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2008. V. 63. P. 437 – 444.
160. *Ji Y., Liu X., Guan M., Zhao C., Huang H., Zhang H., Wang C.* Preparation of functionalized magnetic nanoparticulate sorbents for rapid extraction of biphenolic pollutants from environmental samples // *Journal Of Separation Science*. 2009. V. 32. P. 2139 – 2145.
161. *Ji Y., Yin J., Xu Z., Zhao C., Huang H., Zhang H., Wang C.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples // *Anal. Bioanal. Chem*. 2009. V. 395. P. 1125 – 1133.
162. *Suleiman J.S., Hu B., Peng H., Huang C.* Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES // *Talanta*. 2009. V. 77. P. 1579 – 1583.
163. *Zhanga M. et all.* Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples// *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 178. P. 443 – 450.
164. ГОСТ Р 51212-98. Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

165. Ванецев А.С., Коленько Ю.В., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Муравьева Г.П., Третьяков Ю.Д. Получение оксидных частиц сферической формы микроволновым гидролизом растворов солей Zr(IV), Ce(IV), Ni(II) // Докл. РАН, серия «Химия». 2002. Т. 385. № 1. С. 67-70.
166. Sreeja V., Joy P. A. Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties // Materials Research Bulletin. 2007. V. 42. No. 8. P. 1570 – 1576.
167. Xuan S., Hao L., Jiang W., Gong X., Hu Yu., Chen Z. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 308. No. 2. P. 210 – 213.
168. Muraliganth T., Murugan A. V., Manthiram A. Facile synthesis of carbon-decorated single-crystalline Fe₃O₄ nanowires and their application as high performance anode in lithium ion batteries // Chemical Communications. 2009. V. 47. P. 7360 – 7362.
169. Wang H.-W., Lin H.-C., Yeh Y.-C. Synthesis of Fe₃O₄ nanowire arrays via precipitation in templates and microwave hydrothermal process // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2010. V. 7. No. S1.
170. Ai Z., Deng K., Wan Q., Zhang L., Lee S. Facile microwave-assisted synthesis and magnetic and gas sensing properties of Fe₃O₄ nanoroses // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 6237 – 6242.
171. Xia W., Gu H., Li D., Chen D., Deng X., Jiao Z., Lin J. Microwave-assisted synthesis of magnetite nanoparticles for MR blood pool contrast agents // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. V. 324. No. 4. P. 488 – 494.
172. Yin S., Luo Z., Xia J., Li H. Microwave-assisted synthesis of Fe₃O₄ nanorods and nanowires in an ionic liquid // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. V. 71. No. 12. P. 1785 – 1788.
173. Lastovina T.A., Budnyk A.P., Soldatov M.A., Rusalev Y.V., Guda A.A., Bogdan A.S., Soldatov A.V. Microwave-assisted synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles in oleylamine–oleic acid solutions // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 487 – 489.
174. Komarneni S., Hu W., Noh Y.D., Van Orden A., Feng S., Wei C., Pang H., Gao F., Lu Q., Katsuki H. Magnetite syntheses from room temperature to 150°C with and without microwaves // Ceramics International. 2012. V. 38. No. 3. P. 2563 – 2568.

175. *Moritz M., Geszke-Moritz M.* Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications // *Materials Science and Engineering C*. V. 49. 2015. P. 114 –151.
176. *Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y.* Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media. *Anal Bioanal Chem*. 2011. V. 400. P. 1787 - 1804.
177. *Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А.* Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. Монография. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2011. 566 с.
178. *Fuliu J., Shanzhao Z., Binjiang G.* Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water // *Environ. Sci. Technol*. 2008. V. 42. P. 6949 - 6954.
179. *Nassar N. N.* Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nano adsorbents // *J. of Hazardous Materials*. 2010. V. 184. P. 538 - 546.
180. *Zhang S., Niu H., Hu Z., Cai Y., Shi Y.* Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples // *J. Chromatogr A*. 2010. V. 1217. P. 4757 – 4764.
181. *Roonasi P., Holmgren A.* A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nanoparticle surface // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 5891 – 5895.
182. *Кубракова И.В., Кошчеева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А.* Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 4. С. 378 – 389.
183. *Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Yu., Koshcheeva I.Ya.* Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // *Mend. Comm*. 2014. V. 24. No. 2. P. 130 – 132.
184. *Kubrakova I.V., Kiseleva M.S.* Microwave synthesis of nanosized model substances and sorbtion materials. Application to geochemical research // *Geochemistry Int*. 2016. V. 54. No. 13. P. 1261 – 1269.

185. *Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В.* Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125 - 140.
186. *Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В.* Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015 . Т. 19. № 3. С. 220 – 229.
187. *Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Киселева М.С.* Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // Аналитика. 2015. № 2 . С. 100-105.
188. *Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В.* Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 14 – 21.
189. *Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В., Кубракова И.В.* Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №6. С. 7 – 11.
190. Государственные стандартные образцы состава почвы чернозема типичного (комплект СЧТ). Паспорт ГСО 2507-83-2509-83.
191. Каталог стандартных образцов состава природных сред. Стандартный образец состава байкальского ила БИЛ-1 (ГСО 7126-94). С. 31-33. Иркутск. 2004.
192. *Webb P. C., Thompson M., Potts P. J., et al.* GeoPT33 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 33 / July-August 2013 (Ball Clay, DBC-1). International Association of Geoanalysts.
193. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

194. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. 10 с.
195. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. Москва. Издательство СТАНДАРТОВ. 1990 г.
196. СП 4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах.
197. *Webb P. C., Thompson M., Potts P. J., Wilson S. A. GeoPT35A – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on supplementary round 35A / August 2014 (Metalliferous sediment, SDAR-H1). International Association of Geoanalysts.*
198. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Издание второе, исправленное и дополненное: Метод. Рекомендации / АН СССР. Сиб. отд-ие. Институт геологии и геофизики. Автор-составитель Н.В. Арнаут. Новосибирск. 1990. 220с.
199. *Webb P. C., Thompson M., Potts P. J. and Wilson S. A. GeoPT28 - an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 28 / January 2011 (Shale, SBC-1). International Association of Geoanalysts.*