

На правах рукописи



Пряжников Дмитрий Владимирович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

1.4.2 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель **Кубракова Ирина Витальевна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник,
зав. лабораторией геохимии и аналитической химии
благородных металлов ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Апери Владимир Владимирович**
доктор химических наук, главный научный сотрудник
химического факультета Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,

Гражулене Светлана Степановна
доктор химических наук, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт проблем технологии микроэлектроники и
особо чистых материалов Российской академии наук
(ИПТМ РАН)

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Кубанский
государственный университет (ФГБОУ ВО «КубГУ», г.
Краснодар)

Защита состоится 21 июля 2022 г. в 12 ч. на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 по аналитической химии и радиохимии при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института:
http://www.geokhi.ru/Thesis/2022/Кандидатские/Пряжников/Диссертация_Пряжников_ДВ.pdf. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Высокотехнологичные наноразмерные материалы с магнитными свойствами в последнее десятилетие находят все более широкое применение в химии, технологии и биомедицине. Одним из способов их синтеза является направленное модифицирование поверхности наночастиц (**НЧ**) оксидов железа, обладающих магнитными свойствами. При этом магнитные характеристики определяются параметрами ядра, сорбционные (емкость, селективность, кинетические характеристики) регулируются в широких пределах числом, составом и структурой поверхностных модифицирующих оболочек за счет варьирования условий модифицирования.

Ключевыми моментами в исследовании магнитных наночастиц (**МНЧ**) являются выявление связи строения поверхности МНЧ и ее свойств, а также типа взаимодействия поверхности с аналитом, выяснение факторов, влияющих на сорбционно-десорбционное равновесие, изучение селективности взаимодействия. Решение этой задачи возможно лишь на основе систематизации данных о наиболее перспективных видах МНЧ, методах исследования их состава, поверхностной структуры и свойств, выявлении устойчивых взаимосвязей между ними.

Цель работы состояла в разработке подходов к получению и характеристике модифицированных магнитных НЧ (**ММНЧ**) с оболочками заданного состава и строения, установлении их структуры и физико-химических свойств, выявлении закономерностей сорбционных свойств полученных наноматериалов, предназначенных для решения аналитических, технологических и биомедицинских задач.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих **задач**:

- систематизировать данные о способах получения и структуре наиболее перспективных видов ММНЧ, о связи их структурных и физико-химических свойств;
- разработать способы получения (в том числе с использованием микроволнового (**МВ**) нагрева) ММНЧ с поверхностью заданного строения путем последовательного наращивания оболочек на магнитный наноразмерный носитель (магнетит);
- выяснить структуру и строение полученных ММНЧ, исследовать их физико-химические и сорбционные свойства;
- оценить возможности сорбционных материалов на основе ММНЧ для концентрирования компонентов различной химической природы из водных и органических сред;

- предложить материалы, потенциально применимые в аналитических, технологических и биомедицинских приложениях.

Научная новизна.

- Систематизированы данные о физико-химических и сорбционных свойствах материалов типа “ядро-оболочка”, путях синтеза таких объектов с использованием МВ излучения, особенностях, преимуществах и закономерностях формирования упорядоченных слоев веществ-модификаторов на поверхности магнитных частиц;

- получены и охарактеризованы ММНЧ, в качестве модифицирующих агентов в которых использованы поверхностно-активные вещества (**ПАВ**), кремнийорганические соединения, наноразмерные частицы благородных металлов, биологически активные вещества;

- детально изучены строение, состав, физико-химические и сорбционные свойства структур, сформированных вокруг МНЧ при поверхностной модификации последних (организованные молекулярные слои, слои с упорядоченными мезопорами);

- выполнена количественная оценка плотности заполнения модифицирующего (сорбционного) слоя на поверхности наноразмерного магнетита в условиях обычного и МВ нагрева для сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ОК$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$ ¹. Показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих ПАВ. Оптимизированы условия получения сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ОК$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2-(CH_2)_3-SH$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{колл}$;

- на примере сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ определены аналитические характеристики и оценена эффективность использования магнитных сорбционных материалов в экоаналитическом контроле загрязненности водных объектов;

Практическая значимость работы.

- Исследованы сорбционные свойства новых магнитных сорбционных материалов;

- разработан способ хроматографического определения фенолов (на примере 4-нонилфенола) в природных водах различного состава с предварительным сорбционным концентрированием аналита на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$.

¹ ОК – олеиновая кислота, ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония.

- разработаны способы получения многофункциональных материалов с магнитными свойствами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$, которые могут найти применение в биомедицинских исследованиях для целевой доставки лекарств и в технологиях молекулярного и биоимиджинга;

- получены и исследованы сорбционные материалы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, пригодные для использования в органических средах.

Положения, выносимые на защиту:

- степень заполнения поверхности наномагнетита молекулами поверхностно-активных модификаторов может быть оценена количественно на основе построения и анализа изотерм сорбции в сочетании с измерением ζ -потенциала частиц. Поверхностная модификация в условиях МВ нагрева приводит к повышенной плотности заполнения поверхности молекулами модификаторов;

- изменение количества и типа модифицирующих оболочек обеспечивает получение магнитных материалов, обладающих высокими коэффициентами распределения (K_D) в отношении ионов тяжелых металлов (ТМ) (материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPK$; K_D $9 \cdot 10^6$ для Pb^{2+} , $3 \cdot 10^5$ для Cu^{2+} , $1 \cdot 10^4$ для Cd^{2+}) и фенолов (материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@CTAB$; K_D $1-7 \cdot 10^5$ для 4-нонилфенола). Сорбенты позволяют количественно и селективно извлекать указанные компоненты из водных сред;

- сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ перспективен для извлечения компонентов из органических сред (что показано на примере извлечения асфальтенов и их структурных аналогов) и может быть применен в комплексной переработке углеводородного сырья;

- материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ за счет изменения сорбционных свойств обеспечивает сорбцию и десорбцию некоторых соединений (что показано на примере доксорубина (ДОКС)) при изменении pH. При pH 7 равновесие смещено в сторону сорбции, при pH 5 – в сторону десорбции. Такое свойство важно для биомедицинских приложений, в частности, для контролируемого высвобождения лекарств *in vivo*.

Достоверность результатов обеспечивалась использованием современного лабораторного оборудования, проверкой правильности результатов с использованием методов сравнения либо методом “введено-найдено”, сравнением полученных данных с опубликованными.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на I и III Съездах аналитиков России (Москва, 2013; Москва, 2017), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2016” (Углич, 2016), IV

Всероссийском симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2014), XI Всероссийской научной конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2021” (Новосибирск, 2021)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 статей, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 8 тезисов докладов.

Личный вклад автора заключался в поиске, систематизации и анализе опубликованных данных по поставленным задачам исследования, определении методов решения, в планировании и непосредственном проведении экспериментов, в анализе, обработке и интерпретации полученных данных и подготовке публикаций по результатам исследований.

В постановке задач исследования и обсуждении полученных результатов принимали участие д.х.н. Кубракова И.В., д.х.н. Марютина Т.А. и к.х.н. Гребнева-Балюк О.А. Исследование свойств наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MПК$ проведены совместно с к.х.н. Кошеевой И.Я. и Мартыновым Л.Ю. Анализ образцов методом ИСП-ОЭС проведен к.х.н. Тютюнник О.А. Аналитическое определение фенолов и ионов ТМ с использованием магнитных наносорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ проведено совместно с Киселевой М.С. Выделение асфальтенов из нефтяного сырья и характеристика их комплексом физико-химических методов проведено Панюковой Д.И. В синтезе и исследованиях магнитных наночастиц для биомедицинских приложений принимала участие Ефанова О.О.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1, 2, 3), экспериментальной части (главы 4-6), выводов и списка цитируемой литературы из 225 наименований. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста и включает 47 рисунков и 19 таблиц.

Основное содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, отмечается научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) охарактеризованы основные виды модифицированных магнитных наноматериалов типа “ядро-оболочка”, описаны основные способы их получения.

Во второй главе (обзор литературы) рассмотрены основные способы характеристики состава и физических параметров ядра и оболочки (оболочек) ММНЧ. Отдельное внимание уделено закономерностям формирования и методам исследования поверхностных упорядоченных структур ПАВ в составе ММНЧ. Всестороннее изучение таких структур важно для воспроизводимого создания самоорганизующихся наноразмерных систем по принципу “bottom-up”².

В третьей главе (обзор литературы) рассмотрены примеры практического использования ММНЧ типа “ядро-оболочка” (или “ядро-многослойная оболочка”) для сорбционного извлечения микрокомпонентов из водных растворов, а также в качестве многофункциональных наноматериалов для биомедицинских приложений.

В четвертой главе перечислены реагенты и аппаратура, используемые в работе, а также описана техника экспериментов по МВ синтезу ММНЧ с различными модифицирующими оболочками, а также по сорбционному извлечению микрокомпонентов различной природы с использованием ММНЧ.

Синтез всех видов ММНЧ, а также НЧ золота проводили в МВ системе Discover SP-D (СЕМ Согр., США) с фокусированным излучением (частота 2,45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт, с возможностью программирования и контроля текущих параметров: температуры и скорости ее подъема, давления, времени и мощности). Изображения наночастиц получены при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония). Распределение частиц по размерам в растворах изучено с использованием анализатора размеров частиц APH-2 (Россия), ξ -потенциал ММНЧ измеряли на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK).

Магнитную сепарацию проводили, используя постоянный Nd-Fe-B магнит. Для определения рН использовали рН-метр-иономер “Экотест-120” (Россия), снабженный комбинированным рН-электродом ЭСК-10601. Перемешивание растворов осуществляли с помощью устройства для перемешивания LS-120 “ЛАБ-ПУ-02” (Россия) а также при помощи магнитной мешалки MST (Velp Scientifica, Италия). Оптическую плотность и

² “bottom-up” (“снизу вверх”) – принцип получения наноструктурированных материалов, в котором реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера.

спектры поглощения в видимой области спектра регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu Corp., Япония).

Для определения элементов в растворах (в зависимости от элемента и его содержания) использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) Iris Intrepid Duo (Thermo Elemental, USA) и атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 (Shimadzu Corp., Япония) с дейтериевой коррекцией фонового поглощения.

Эксперименты по сорбционному извлечению органических (фенолы и др. модельные соединения, природные асфальтены) и неорганических (ионов ТМ) микрокомпонентов из растворов различного состава проводили для объемов 50, 100 и 500 мл в статическом режиме (10-20 мин) при перемешивании при комнатной температуре или при нагреве. В последнем случае использовали также МВ нагрев. Количественное определение органических веществ (сорбатов или модификаторов поверхности) проводили методом ВЭЖХ (хроматограф LC-20 Prominence, Shimadzu, Япония). Для ВЭЖХ-определения фенолов, ОК, ДОКС использовали хроматографическую колонку Luna C-18(2) (50×4.6 мм, 5 мкм, Phenomenex Corp., США), для ВЭЖХ-определения ЦТАБ использовали катионнообменную колонку IC YK-421 (125×4.6 мм, 5 мкм, Showa Denko, Япония). Детектирование фенолов проводили спектрофотометрически (4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол – 270 нм, бисфенол А - 280 нм, ОК – 220 нм, ДОКС – 450 нм), детектирование ЦТАБ – кондуктометрически. Регистрацию, обработку и хранение хроматографических данных осуществляли при помощи программного обеспечения LCSolution.

Основные результаты и их обсуждение представлены в главах 5-7.

1. Формирование и изучение структур оболочек ММНЧ

Были изучены формирование и структура магнитных наноразмерных частиц (ядер) методом соосаждения. Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии было доказано формирование фазы магнетита в качестве основы для последующего поверхностного модифицирования. Полученные дифрактограммы для образцов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ полностью соответствовали стандартной дифрактограмме магнетита Международного центра дифракционных данных (характерны шесть пиков при угле 2θ равном 30,1, 35,5, 43,1, 53,4, 57,0 и 62,6⁰), что: 1) подтверждает синтез магнетитового

ядра; 2) подтверждает сохранение последнего в неизменном виде при его поверхностном модифицировании. Полученные ИК-данные доказывают образование химической связи между атомом железа и карбоксильной группой (для сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$), что подтверждает хемосорбционную природу связывания ОК с поверхностью магнетита.

Для изучения механизма формирования оболочек из поверхностно-активных веществ-модификаторов (ОК, ЦТАБ) были исследованы сорбционные характеристики наномангнетита совместно с получением зависимости ξ -потенциала от степени модифицирования. Конечной целью была оценка влияния условий синтеза, в частности, МВ нагрева, на структуру слоев, модифицирующих поверхность носителя.

Экспериментальные изотермы сорбции ОК и ЦТАБ на Fe_3O_4 , рассчитанные в координатах θ (количество сплошных поверхностных слоев ПАВ) = $f(C^{\text{ПАВН}}_{\text{ПАВ}})$, а также зависимость ξ -потенциала поверхности от $C^{\text{ПАВН}}_{\text{ЦТАБ}}$ приведены на рис. 1. Изотермы имеет S-образную форму, что характерно для адсорбции ионных ПАВ с формированием на поверхности упорядоченного двойного слоя молекул сорбата.

Количественно процесс сорбции ПАВ можно охарактеризовать безразмерной величиной θ , равной числу поверхностных монослоев. Она вычисляется как отношение величины адсорбции (Q) к емкости предельно сжатого монослоя (из молекул того же ПАВ) на поверхности раздела вода-воздух (Q_0). Q_0 рассчитывается, исходя из т. н. “молекулярной площадки” S_0 – площади, занимаемой одной молекулой модификатора в предельно плотном слое при перпендикулярной ориентации молекул на поверхности раздела фаз вода-воздух; $Q_0=1/(S_0 \cdot N_A)$; N_A - число Авогадро. Показатель S_0 изучен и систематизирован для большого числа ПАВ. По экспериментальным данным были рассчитаны величины Q , Q_0 и θ . Полученными данными подтвержден механизм последовательного формирования моно- ($0 < \theta < 1$) и бислоя ($1 < \theta < 2$) из упорядоченных молекул ПАВ.

Чтобы дополнительно подтвердить применимость рассмотренного выше способа расчета степени модифицирования поверхности, он был применен к опубликованным данным по адсорбции ПАВ, аналогичных изученным (ОК, жирные кислоты с различной длиной углеродной цепочки, катионы алкилтриметиламмония). Полученные результаты расчетов сведены в табл. 1 и наглядно демонстрируют повышенную поверхностную плотность веществ-модификаторов на поверхности НЧ в случае МВ модифицирования. Это связано с ориентирующим действием электромагнитного поля на органические молекулы оболочек.

Для изучения формирования слоя ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ была получена изотерма сорбции ЦТАБ при комнатной температуре, также имеющая S-образную форму (рис. 2). Предложенным расчетным методом установлено, что максимальное количество закрепленного на поверхности ЦТАБ составило 0,63 мг/мг (или 1,701 ммоль/г), что соответствует полностью заполненному поверхностному бислою из молекул ЦТАБ. Получение более плотного поверхностного слоя ПАВ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ объясняется более высокой плотностью зарядов силикагелевой поверхности по сравнению с магнетитовой.

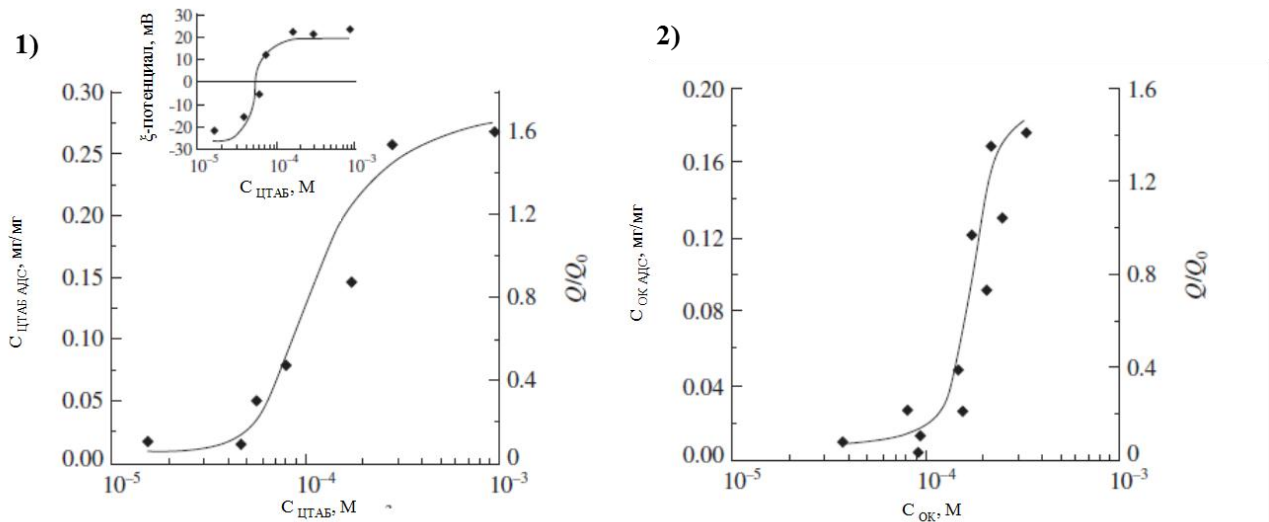


Рис. 1. Изотермы сорбции ЦТАБ (1) и ОК (2) на НЧ магнетита в координатах $\theta = Q/Q_0 = f(C_{\text{СТАВ}}$ или $C_{\text{ОК}})$. Вставка: зависимость электрокинетического потенциала НЧ вида $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ от равновесной концентрации ЦТАБ в фазе раствора.

Для случая модифицирования ОК отдельно был получен магнитный сорбент с полностью сформированным модифицирующим монослоем (гемимицеллами). Сорбент хорошо диспергировался в таких неполярных растворителях, как гексан или керосин, качественно подтверждая наличие гемимицелл (т.е. гидрофобизированной поверхности ММНЧ). На основе материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$ с поверхностными гемимицеллами далее был синтезирован сорбент для концентрирования ионов ТМ путем обработки МПК.

Проведено исследование химической устойчивости модифицирующего слоя для 2^х образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, имеющих моно- и бислоевого покрытия при их контакте в статических условиях с выщелачивающими растворами. Показано, что за 24 ч в раствор (применяли модельные растворы, имитирующие возможный диапазон рН (4-9) для природных вод) переходит 7-10 % модификатора для монослойного модифицирования и 1-3

% для бислойного. Из приведенных результатов следует бóльшая химическая устойчивость именно полностью заполненного бислоя.

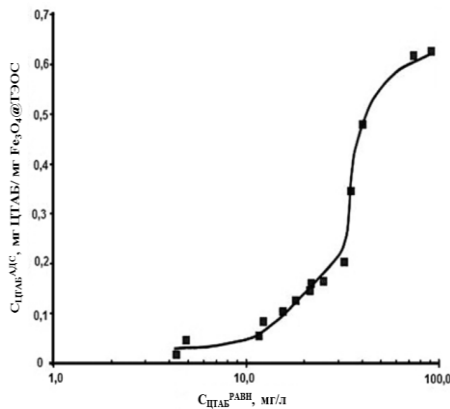


Рис. 2. Изотерма сорбции ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Таблица 1. Результаты расчета степени модифицирования частиц упорядоченными слоями ПАВ по опубликованным и экспериментальным данным.

ПАВ	Сорбент (носитель)	Q (мкмоль/м ²)	$\theta=Q/Q_0$	Ссылка
ОК (наши данные)	Магнетит, полученный методом МВ соосаждения Средний размер частиц 11 нм	6,3	1,4	Mend. Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 130.
ОК	Железные микрочастицы (BASF, Germany) Средний диаметр 930 ± 330 нм; удельная поверхность $0,98$ м ² /г	3,3	0,7	Adsorption. 2010. V. 16. № 4-5. P. 215.
ОК	Наночастицы магнетита Средний размер частиц преобладающей фракции 10-13 нм	6,2-7,1	1,3-1,5	J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 310. № 1. P. 260.
C ₉ -C ₁₃ предельные карбоновые кислоты	Наночастицы магнетита Средний размер частиц 9,3 нм	6,4-8,2	0,8-1,0	Langmuir. 1999. V. 15. №. 2. P. 447.
C ₁₀ -C ₁₈ предельные карбоновые кислоты	Наночастицы магнетита (Sigma Steinheim, Germany) Средний диаметр 20-30 нм, удельная площадь поверхности 60 м ² /г	5,8	0,7	Anal. Chem. 2009. V. 81. №. 21. P. 9012
ЦТАБ (наши данные)	Магнетит, полученный методом МВ соосаждения, средний размер частиц 11 нм	7,3	1,6	Mend. Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 130.
ЦТАБ	Пористый аморфный силикагель Hi-Sil 255 (PPG Industries, Inc.); Удельная поверхность 170 м ² /г; средний размер частиц $18,95$ мкм	3,2	0,7	Langmuir. 1996. V. 12. № 9. P. 2162-2168.
ЦТАБ	Силикагель Davisil 646 (Aldrich) Размер частиц 36/60 меш (250-500 мкм) удельная поверхность 270 м ² /г	6,0	1,3	Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2000. V. 162. № 1-3. P. 15-23.
ЦТАБ	Силикагель получен авторами гидролизом тетраэтоксисилана Удельная поверхность $46,9$ м ² /г; размер частиц 105 ± 6 нм	4,9	1,1	J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. №. 45. P. 17477.

Магнитные свойства модифицированных наноматериалов оценивали по времени, необходимому для полной магнитной сепарации (до получения полностью прозрачного раствора). Также контролировались магнитные свойства и других изученных сорбентов (немодифицированного магнетита и ММНЧ с различным числом и составом оболочек). Во всех опытах, вне зависимости от массы сорбента, объема суспензии, ее вида (водная или органическая) и структуры ММНЧ время составляло не более 2-3 минут. Как известно из опубликованных данных, магнитные свойства наночастиц при модифицировании ослабевают. Однако это незначительно сказывается на магнитной сепарации, что подтверждается ее продолжительностью (независимо от количества и типов оболочек) не более 2 минут.

Таким образом, предложенный расчетный способ позволил количественно оценить степень заполнения поверхности МНЧ молекулами поверхностно-активных модификаторов. Показано, что модифицирование молекулами ПАВ в условиях МВ излучения приводит к более плотной структуре поверхностных слоев. Для сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ продемонстрирована бóльшая химическая устойчивость поверхностного бислоя по сравнению с монослоем.

2. Изучение физико-химических и сорбционных свойств поверхностно-модифицированных магнитных материалов различных типов

В основе многочисленных практических использований ММНЧ в различных областях лежат сорбционные свойства поверхности получаемых частиц. Эти свойства определяются структурой модифицирующих оболочек. В работе на примерах некоторых сорбционных задач продемонстрирована связь этой структуры и сорбционных свойств материалов.

Сорбент строения “ядро-оболочка” с упорядоченными слоями ПАВ.

Дополнительной функционализацией $\text{Fe}_3\text{O}_4@ОК$ МПК был синтезирован сорбционный материал для селективного извлечения из вод ионов ТМ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ОК@МПК$). Молекулы МПК являются специфическими сорбционными центрами для ионов ТМ за счет поверхностного комплексообразования ионов с функциональными группами МПК. Материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@ОК@МПК$ был испытан в качестве сорбента в статических условиях, исследуемые объекты – водные растворы, содержащие Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) . В результате продемонстрирована эффективность сорбции свыше 90 % в широком диапазоне pH (3-8) и соотношений $V : m$ (50-500 мл : 50 мг). предел обнаружения составил 2-5 нг/л.

Сорбционные эксперименты в присутствии фоновых макрокомпонентов (имитирующих типичный состав поверхностных природных вод) показали практическое отсутствие фоновых катионов в элюате, т. е. была подтверждена селективность сорбции ионов ТМ. Были продемонстрированы высокие коэффициенты распределения ионов ТМ (K_D $9 \cdot 10^6$ для Pb^{2+} , $3 \cdot 10^5$ для Cu^{2+} , $1 \cdot 10^4$ для Cd^{2+}) для исходных концентраций ионов ТМ по 100 нг/мл каждого элемента. Однако одним из недостатков такой оболочки является недостаточная защита магнетитового ядра, в частности, от кислой среды. Поэтому для дополнительной защиты ядра в магнитный сорбент была встроена вспомогательная силикагелевая оболочка с получением материала $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$. Такая промежуточная оболочка, кроме того, позволяет примерно вдвое увеличить заряд поверхности, а следовательно и ее сорбционную способность. В качестве объекта исследования выбран 4-нонилфенол. Это соединение является продуктом биodeградации компонентов моющих средств, способно накапливаться в окружающей среде и негативно воздействует на организм человека. Поэтому необходимо селективно и с высокой чувствительностью определять 4-нонилфенол в сложных природных матрицах.

Методами электронной микроскопии и динамического рассеяния света показано, что сорбент $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ образован отдельными сферическими частицами с диаметром около 140 нм (рис. 3-а), а также в значительной части их ассоциатами (рис. 3-б) с преимущественным конечным размером 300-600 нм. Таким образом, показана малая степень агрегирования частиц, что косвенно может говорить как об эффективности проведенного модифицирования, так и о потенциальной сорбционной эффективности полученных наноматериалов за счет наличия развитой поверхности.

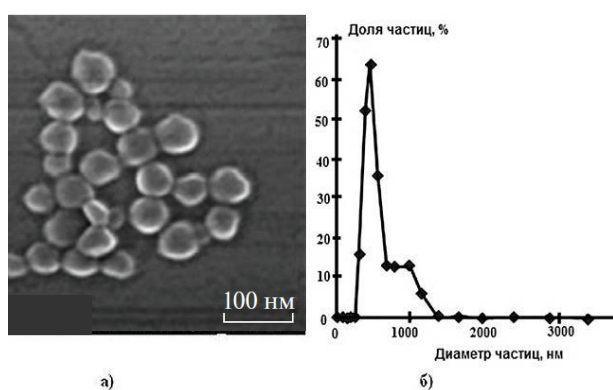


Рис. 3. Магнетит, поверхностно модифицированный ТЭОС³ и ЦТАБ ($Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$): а) изображение отдельных частиц по данным сканирующей электронной микроскопии; б) распределение частиц в суспензии по размерам по данным исследований ДРС.

Экспериментально исследованы сорбционные параметры $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ по отношению к 4-нонилфенолу при разном количестве поверхностно закрепленного

³ ТЭОС – тетраэтоксисилан

модификатора (ЦТАБ) на сорбенте. Все сорбционные эксперименты проводили в статическом режиме согласно схеме (рис. 4). При установленных параметрах извлечения были получены и сравнены между собой зависимости отклика сигнала детектора жидкостного хроматографа (в качестве сигнала использовали площадь хроматографического пика, соответствующего 4-нонилфенолу) от концентрации 4-нонилфенола для двух полученных образцов (рис. 5). Из рисунка следует идентичность обеих градуировочных зависимостей для исследованных образцов с различными частично заполненными поверхностными слоями ЦТАБ, что может указывать на схожесть сорбционных механизмов. На практике это означает, что при использовании ММНЧ с модификацией ПАВ необязательно точно выдерживать степень модифицирования. Однако ранее мы показали, что именно наличие бислоя из молекул ПАВ положительно сказывается на химической устойчивости модифицированных сорбентов. Именно такие сорбенты, на наш взгляд, будут иметь преимущество при разработке аналитических приложений.

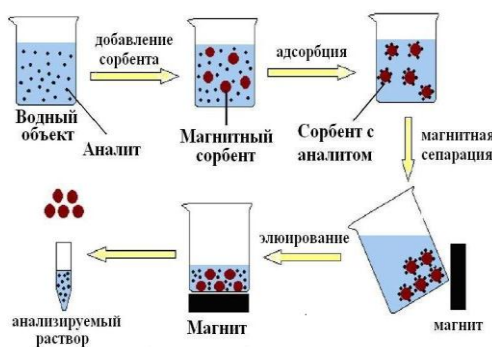


Рис. 4. Схема сорбционного концентрирования с использованием ММНЧ в статическом режиме.

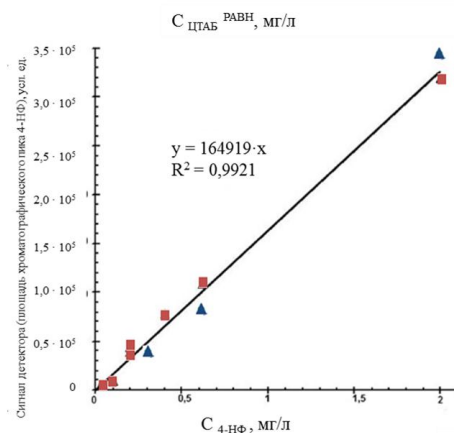


Рис. 5. Градуировочная зависимость по 4-нонилфенолу для 2-х сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@ЦТАБ$ с различным содержанием ЦТАБ: ■ — 4,5 мг ЦТАБ / 200 мг Fe_3O_4 ; ▲ — 40,0 мг ЦТАБ / 200 мг Fe_3O_4 .

Из градуировочной зависимости был вычислен предел обнаружения (2 мкг/л) по правилу “трех сигм”, диапазон определяемых концентраций составил до 300 мкг/л. Правильность методики оценивалась методом “введено-найдено” (найдено 87-95 % от введенного количества). Оценку селективности методики проводили путем концентрирования 4-нонилфенола из водных объектов с различным минеральным или органическим фоном. Показано, что при содержании в образце минеральных солей на уровне 100-500 мг/л наблюдается практически полное извлечение 4-нонилфенола (90-97

%). Использование образца речной воды с содержанием растворимого органического вещества 50 мг/л в качестве объекта исследования показало снижение степени извлечения 4-нонилфенола лишь до 72-75 %. Между тем, такой уровень содержания растворимой органики (50 мг/л) близок к максимально возможному в естественных условиях для сильноокрашенных торфяных, болотных и т.п. вод. Разбавление образца в 4 раза повышает извлечение 4-нонилфенола уже до уровня 85-92 % (табл. 2). Такие параметры извлечения для таких трудноизвлекаемых компонентов, являющихся приоритетными загрязнителями, как фенолы, можно считать вполне удовлетворительными. Также продемонстрирована как улучшенная кинетика сорбции (по сравнению с опубликованными данными) 4-нонилфенола (продолжительность сорбции для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$ составила 20 мин), так и лучшие равновесные характеристики (K_D $(0,65-0,70) \cdot 10^5$, степень извлечения аналита 73-96 %).

Таблица 2. Данные по сорбционному извлечению (%) 4-нонилфенола для некоторых водных объектов (n = 3; P = 0,95)

Образец	$x \pm \Delta x$
Дистиллированная вода	87.3 ± 7.6
Раствор $C_{\text{NaCl}} = 100$ мг/л	92.3 ± 6.2
Раствор $C_{\text{NaCl}} = 500$ мг/л	95.7 ± 4.8
Минеральная вода “Нарзан”	85.7 ± 7.1
Водопроводная вода	86.2 ± 7.0
Речная вода (р. Тудовка)	72.9 ± 8.6
Речная вода (р. Тудовка; разб. в 4 раза)	87.2 ± 8.8

ММНЧ с мезопористой Si-содержащей оболочкой и мицеллами ЦТАБ для сорбционного извлечения фенолов и ионов ТМ. Одна из актуальных сорбционных задач – обеспечение полифункциональности извлечения, т.е. одновременного извлечения аналитов различных типов. Применительно к ММНЧ это возможно при наличии центров связывания нескольких типов (для каждого вида аналита) на поверхности НЧ. Изменив принцип модифицирования (а именно, используя шаблонный синтез) мы получили необходимую для полифункциональной сорбции структуру ММНЧ - магнитные

наночастицы с поверхностными мезопорами, содержащими мицеллы ПАВ. В основе их получения лежит шаблонный синтез, в качестве шаблонов использовали мицеллы ЦТАБ.

Принцип шаблонного синтеза состоит в формировании материала оболочки в результате золь-гель процесса и мицеллярного темплатирования. Мы взяли за основу такой принцип создания высокоупорядоченной оболочки для полифункциональных сорбционных наноматериалов и модифицировали его для решения аналитических задач.

Синтез проводили послойным модифицированием магнитного носителя. В качестве ПАВ использовали ЦТАБ, для наращивания Si-содержащей оболочки – ТЭОС. На первой стадии магнетитовое ядро покрывали тонким слоем непористого силикагеля для облегченного прикрепления мицелл ЦТАБ на силикагелевую поверхность. Далее формировали силикагелевую оболочку бóльшей толщины с мезопорами, заполненными мицеллами ЦТАБ, с получением ММНЧ состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$. Каждая такая мицелла в составе ММНЧ, как предполагается, будет своеобразным экстракционным нанореактором для концентрирования веществ. За счет добавления на последней стадии в реакционную смесь МПТМС (для ковалентной пришивки HS-групп к силикагелевой матрице, служащих для селективного извлечения ТМ) получали ММНЧ со структурой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$. Модификация магнитного наноматериала была подтверждена данными элементного анализа (N - 0,57 и S - 0,03 мкмоль/г магнетита).

Были исследованы сорбционные свойства полученного материала по отношению к нормируемым веществам из двух групп приоритетных загрязнителей: фенолам различного строения и ТМ (табл. 3). Была продемонстрирована возможность количественного сорбционного извлечения фенолов и ТМ за одну сорбционную процедуру.

В итоге были синтезированы и исследованы новые магнитные наноматериалы с расширенными сорбционными возможностями (концентрирование компонентов различной химической природы). Мезопористая структура внешней оболочки этих материалов обеспечивает бóльшую площадь поверхности; сорбционными центрами служат как мицеллы ЦТАБ, ограниченные пространством мезопор (для сорбции органических соединений), так и –SH группы в составе силикагелевого мезопористого слоя (для сорбции ионов ТМ). В перспективе применение подобных сорбционных наноматериалов позволит значительно расширить круг одновременно концентрируемых компонентов в анализируемых объектах.

Таблица 3. Сорбционное извлечение для мезопористых сорбентов типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$

Тип мезопористого сорбента	Аналит - степень извлечения (n = 3; P = 0,95 S _r = 0,01)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}@\text{SiO}_2$	4-нонилфенол; 98 %	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	Фенолы	ТМ
	4-нонилфенол - 85 % 2,4-ДНФ - 95 %	Pb - 96 % Cd - 90 %

ММНЧ с полифункциональной оболочкой для иммобилизации и высвобождения лекарственных препаратов *in vivo*. Среди областей применения МНЧ актуальны и интенсивно исследуются различные биомедицинские приложения – целевая доставка лекарств, способность к гипертермии, магнитно-резонансной или оптической визуализации и т.п. В основе таких приложений также лежат сорбционные свойства модифицированной поверхности НЧ. Исследователям в области биомедицинских наноматериалов важна возможность совмещения указанных функций в одной НЧ, т.е. получения полифункционального наноматериала. Также важен контроль сорбции и десорбции целевых компонентов в зависимости от меняющихся условий среды *in vivo*. Выполнение этих требований достигается формированием нескольких типов поверхностных оболочек, каждая из которых выполняет определенную функцию. Так, в исследованном полифункциональном материале магнитное ядро может обеспечивать эффект гипертермии, манипулирование частицами и магнитно-резонансную визуализацию; силикагелевая оболочка выполняет функцию биосовместимости, а золотая может участвовать в сорбции лекарства.

Одно из медицинских приложений – целевая доставка лекарств – основано на введении ММНЧ-сорбента с предварительно сорбированным лекарством внутрь организма и постепенном управляемом высвобождении (десорбции) его *in vivo*. Для моделирования процессов такой целевой доставки были проведены синтез, исследование структуры и сорбционных свойств МНЧ, функционализированных ТЭОС и коллоидным золотом, по отношению к препарату доксорубину, обладающему противораковым действием.

Для моделирования этого процесса были синтезированы магнитные материалы с многокомпонентной оболочкой по следующей схеме: 1) наращивание Si-содержащей

оболочки за счет совместного использования ТЭОС и МПТМС⁴; при этом происходила дополнительная поверхностная функционализация ММНЧ SH-группами, обеспечивающими прочное последующее ковалентное закрепление золотых наночастиц за счет Au-S связей; 2) далее проводили иммобилизацию предварительно полученных наночастиц золота. Разделение стадий получения коллоидного золота и функционализации МНЧ во времени позволит получить в итоге более воспроизводимую структуру ММНЧ. Каждую отдельную стадию проводили в условиях МВ нагрева.

Модельным лекарством был выбран ДОКС, это препарат, активно применяющийся при химиотерапии. Зависимость степени сорбции и десорбции ДОКС от времени контакта фаз и pH приведена на рис. 6. Из результатов следует, что равновесие во всем изученном диапазоне pH достигается в течение 5 минут, это же время контакта фаз было использовано и в дальнейших экспериментах. Самое большое количество сорбированного ДОКС на поверхности наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ наблюдается при значении pH 7 (85,0 - 88,5 %), при pH 3,1 сорбция значительно уменьшается (21,0 - 27,5 %). В случае десорбции прослеживается обратная зависимость: чем ниже значение pH, тем выше степень десорбции, при pH 7 десорбция практически отсутствует. Это важно для возможности десорбции лекарственного препарата *in vivo* непосредственно в пораженные раком клетки, для которых характерна кислая среда.

В результате были получены магнитные наноразмерные носители для иммобилизации ДОКС и изучены процессы иммобилизации и выделения ДОКС по отношению к $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ при разных экспериментальных условиях. Показана возможность контролируемого высвобождения ДОКС с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ в зависимости от кислотности среды.

Таким образом, на примере ММНЧ с полифункциональной многокомпонентной оболочкой и доксорубина (в качестве сорбата) показано, что при изменении pH возможен контроль сорбции и десорбции. Проведение таких контролируемых процессов востребовано при разработке систем доставки лекарств; в частности, при химиотерапии лекарство будет в сорбированном состоянии на частицах при pH 7 (т.е. в условиях кислотной среды здоровой клетки) и преимущественно десорбироваться *in vivo* при pH 5 (т.е. при pH раковой клетки).

Магнитные материалы для извлечения из органических сред. Связь структура – сорбционные свойства для ММНЧ типа “ядро-оболочки” при их работе в неводных

⁴ МПТМС – меркаптопропилтриметоксисилан

(органических) средах изучена слабо. В то же время такие исследования могут представлять интерес при решении как технологических, так и аналитических задач. В качестве актуального примера реализации сорбционных свойств ММНЧ в органических системах в работе было исследовано сорбционное извлечение асфальтенов, что может иметь практическое значение для облагораживания тяжелого нефтяного сырья. В работе на примере модельных толуольных растворов исследованы закономерности сорбции асфальтенов на ММНЧ-материалах из органических сред, связанных с особенностями химического строения асфальтенов.

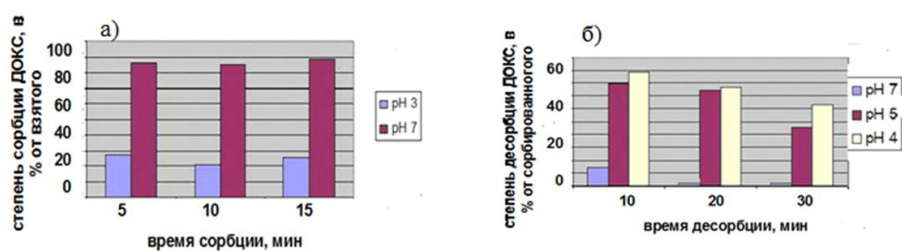


Рис. 6. Сорбция (а) и десорбция (б) ДОКС на $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{\text{колл}}$ при различных рН и временах контакта.

Предварительную оценку проводили на примере ряда модельных органических соединений, молекулы которых имитируют основные полиароматические и алифатические структурные компоненты молекул асфальтенов (нафталин, антрацен, 4-нонилфенол, ОК). Сорбционную способность ММНЧ в неводных средах исследовали на примере сорбента структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$. Данный сорбент был выбран по причине полярной поверхности; поскольку асфальтены являются наиболее полярной нефтяной фракцией, можно ожидать от ММНЧ такой структуры более высокой сорбционной активности в неполярных средах. Опыты проводили из растворов толуола в статических условиях. На всех модельных веществах (кроме ОК) была достигнута степень сорбции 74-88 % за 10 минут, что свидетельствует о значительной роли в сорбции ароматических фрагментов молекул асфальтенов.

Далее на примере природных асфальтенов (выделенных из образцов нефтей и гудронов по стандартной методике ASTM D 6560) исследованы кинетические характеристики их извлечения на магнитном сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ для различных температур сорбции и навесок сорбента. Сорбцию проводили из толуола. Начальная концентрация асфальтенов составляла 20 мг/л, что примерно соответствовало их среднему содержанию в нефтях. $V:m = (5, 20, 45 \text{ мг} : 10 \text{ мл})$.

Результаты свидетельствует об увеличении степени извлечения с увеличением навески, т.е. отношения $V:m$ (рис. 7). В этих условиях через 30-40 мин степень извлечения достигает $\sim 60\%$. Исследование зависимости степени извлечения от температуры показало, что при $45\text{ }^\circ\text{C}$ эффективность извлечения асфальтенов сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ из растворов максимальна при изученных условиях и достигает 66% уже при $V:m=5\text{ мг}:10\text{ мл}$, а время извлечения сокращается до 10-15 мин. Это может быть связано как с температурными эффектами, так и с воздействием электромагнитного поля. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению степени извлечения (рис. 8).

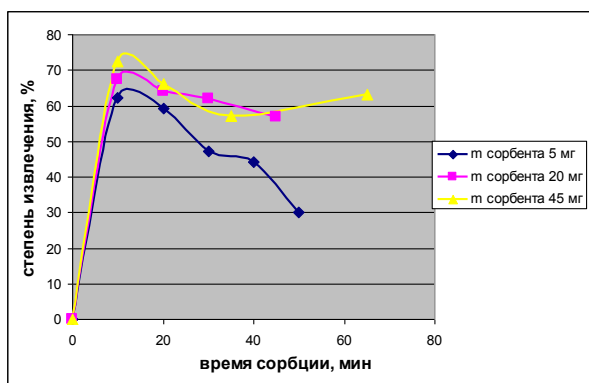


Рис. 7. Зависимость степени извлечения асфальтенов (%) на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ от массы сорбента и времени сорбции

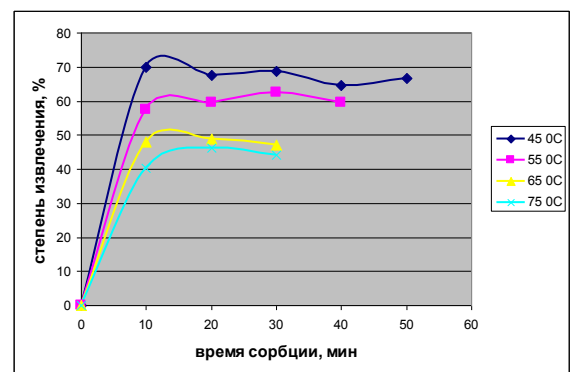


Рис. 8. Зависимость степени извлечения асфальтенов (%) на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ от температуры (m сорбента=5 мг)

Потенциальную эффективность сорбционного применения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ по отношению к асфальтенам в статических условиях оценивали путем построения и последующего анализа изотерм сорбции молекулярных и агрегированных форм. Считается, что асфальтены в среде толуола образуют истинные растворы при концентрациях не более 50 мг/л ; при выполнении этого условия изотерма сорбции имеет явно выраженную S-образную форму (рис. 9). Этот факт может указывать на существование достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий между соседними сорбированными молекулами, что вполне объяснимо, учитывая специфику строения молекул асфальтенов. Насыщение поверхности сорбента при сорбции молекулярных форм асфальтенов наступало при их равновесной концентрации выше 5 мг/л , максимальная сорбционная емкость – $6,4\text{ мг/г}$ ($0,057\text{ мг/м}^2$).



Рис. 9. Изотерма сорбции асфальтенов на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ из толуольных растворов (сорбция молекулярных форм, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$).

При возрастании концентрации асфальтенов в жидкой фазе (т.е. при формировании агрегатов асфальтенов в фазе раствора) изотермы сорбции приобретают выпуклую форму с ярко выраженным выходом на плато (рис. 10). Экспериментальные точки аппроксимировались уравнением Лэнгмюра с коэффициентом корреляции 0,93-0,99. Рассчитанная максимальная сорбционная емкость при этом возрастает до 100-125 мг/г ($0,9\text{-}1,1\text{ мг/м}^2$; сорбция при $20\text{ }^\circ\text{C}$) и до 500-550 мг/г ($4,4\text{-}4,9\text{ мг/м}^2$; сорбция при $45\text{ }^\circ\text{C}$), что может указывать на сорбцию агрегатов (а не отдельных молекул) по принципу формирования насыщенного монослоя. Таким образом, показана высокая степень извлекаемости асфальтенов на предложенном сорбенте, установлен температурный оптимум для проведения сорбции, показан различный механизм сорбции молекулярных и агрегированных форм асфальтенов.

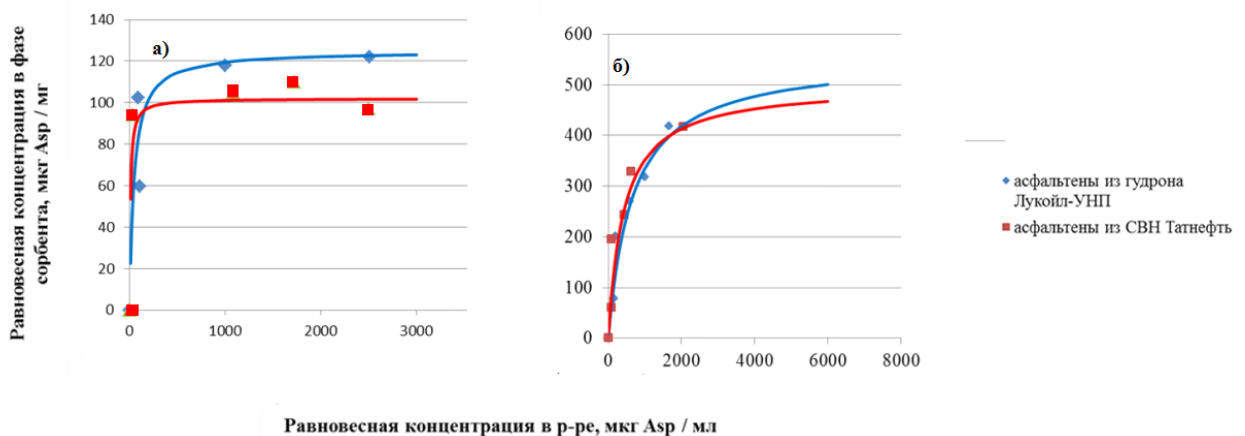


Рис. 10. Изотерма сорбции агрегированных форм асфальтенов на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ из толуольных растворов при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и при $45\text{ }^\circ\text{C}$ (б).

В итоге нами был синтезирован, исследован и опробован в качестве сорбционного материала для извлечения органических компонентов из неводных сред модифицированный наноразмерный магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Получены данные о его составе и поверхностной структуре. Исследования сорбционных свойств показали, что предложенный материал может быть потенциально эффективен как для аналитического определения асфальтенов, так и в технологиях облагораживания тяжелого нефтяного сырья.

ВЫВОДЫ

1. Систематизированы данные о способах получения, структуре, физико-химических и сорбционных свойствах наиболее перспективных видов материалов “ядро-оболочка” на основе наноразмерного магнетита. Выявлена ключевая роль структурных характеристик в получении поверхности с заданными сорбционными свойствами.
2. Разработаны и синтезированы магнитные материалы с модифицированной поверхностью в виде слоев, мицелл ПАВ в поверхностных упорядоченных мезопорах (“нанореакторов”). Физико-химические свойства сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ОК, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ охарактеризованы методами элементного анализа, электронной микроскопии, динамического рассеяния света, измерением заряда поверхности. На основе построения и анализа изотерм сорбции (в сочетании с данными измерения ξ -потенциала) предложен способ оценки степени заполнения поверхности наномангнетита молекулами поверхностно-активных модификаторов при синтезе ММНЧ. Установлено, что плотность заполнения поверхности МНЧ молекулами ПАВ повышается в условиях микроволнового нагрева.
3. Методом послойного модифицирования поверхности получены материалы строения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ SiO_2 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ SiO_2 -(CH_2)₃-SH, перспективные для экоаналитических исследований. Детально изучены сорбционные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ по отношению к 4-нонилфенолу. Найдены оптимальные условия количественного извлечения следовых содержаний 4-нонилфенола из водных растворов и поверхностных вод с различным солевым фоном и содержанием природных органических веществ (время сорбции, время десорбции, вид элюента, объем водного образца, масса сорбента, pH сорбции). Предложен и оптимизирован способ количественного определения 4-нонилфенола в водных объектах, предусматривающий концентрирование в статических условиях и последующий ВЭЖХ-анализ. Показано, что для анализа водного образца объемом 50-100 мл требуется 20-30 мг сорбента; проведение анализа

занимает 35-40 мин, включая стадии сорбции (20 минут), десорбции (4 минуты) и ВЭЖХ-определения (6-8 минут). Предел обнаружения 4-нонилфенола составил 2 мкг/л. Коэффициент распределения составил в зависимости от отношения V:m (1-7) · 10⁵ мл/г.

4. Путем модифицирования наноразмерного магнетита тетраэтоксисиланом синтезирован высокодисперсный материал Fe₃O₄@SiO₂, испытанный для сорбционного извлечения асфальтенов из органических сред. Получены данные о размерах частиц материала, удельной поверхности, элементном составе. На примере соединений, моделирующих основные функциональные группы асфальтенов, а также природных асфальтенов, выделенных из нефтяного сырья, и их агрегатов, оценена сорбционная способность по отношению к ним Fe₃O₄@SiO₂. Установлено, что при степени извлечения асфальтенов из толуольного раствора максимальна при 45 °С и достигает 66 % при времени сорбции 10-15 мин в статических условиях. Рассчитанная из изотерм сорбции максимальная сорбционная емкость составила 6 мг/г для молекулярных форм и возрастала для агрегатов асфальтенов до 100 мг/г при комнатной температуре и до 500 мг/г при 45 °С. Предложен различный механизм сорбции молекулярных и агрегированных форм асфальтенов. Сорбент может быть перспективен для анализа и выделения асфальтенов в технологиях облагораживания тяжелого нефтяного сырья.

5. Предложены и реализованы способы получения магнитных материалов, перспективных для биомедицины в качестве систем целевой доставки лекарств. Получены и исследованы наноразмерные магнитные носители для иммобилизации ДОКС. Изучены процессы иммобилизации и выделения ДОКС при разных временах контакта фаз, концентрации сорбата и рН среды. Показана возможность контролируемого высвобождения сорбата с поверхности Fe₃O₄@SiO₂-(CH₂)₃-SH@Au_{колл} в зависимости от кислотности среды. Тем самым *in vitro* показана принципиальная возможность химиотерапевтического действия магнитных наноконкомпозитов в условиях кислой среды раковых клеток.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. И.В. Кубраковой за научно-методическую помощь, ценные советы и поддержку; к.х.н., н.с. М. С. Киселевой за помощь в проведении синтезов ММНЧ а также в определении содержания микрокомпонентов; О. О. Ефановой за помощь в исследованиях магнитных наночастиц, модифицированных коллоидным золотом; а также всей лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН за консультации, обсуждение результатов и методические указания.

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. 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.
4. Пряжников Д.В., Ефанова О.О., Киселева М.С., Кубракова И.В. Микроволновый синтез наноразмерных материалов типа "ядро-оболочка" на основе магнетита, функционализированного золотом и доксорубицином // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 3-4. С. 69-75.
5. 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.
6. Pryazhnikov D. V., Efanova O. O., Kubrakova I. V. Cerasomes containing magnetic nanoparticles: synthesis and gel-filtration chromatographic characterization // Mend. Comm. 2019. V. 29. No. 2. P. 226-228.
7. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I. V., Grebneva-Balyuk O. N., Maryutina T. A. Magnetite-based highly dispersed materials for the sorption of asphaltenes // Mend. Comm. 2019. V. 29. No. 6. P. 1-3.
8. Кубракова И. В., Пряжников Д. В. Микроволновый синтез наноразмерных магнитных сорбентов // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 1. С. 20-31.
9. Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение и исследование структуры, состава и свойств. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 496-521.
10. Пряжников Д.В., Кубракова И.В., Панюкова Д.И., Марютина Т. А. Поверхностно-модифицированный оксид железа как сорбционный материал для извлечения асфальтенов // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 5. С. 438-445.

Тезисы докладов

Пряжников Д. В., Киселева М. С., Кубракова И. В. Поверхностное модифицирование наноразмерного магнетита органическими веществами и изучение состава и структуры полученных сорбционных материалов. // Съезд аналитиков России, Москва, 23-27 сентября 2013 г. Тез. докл. С. 316.

Кубракова И. В., Мартынов Л. Ю., Кошечева И. Я., Пряжников Д. В., Никулин А. В. Новые наноразмерные магнитные сорбционные материалы для концентрирования и определения микрокомпонентов вод. // IV Всероссийский симпозиум “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии”, Краснодар, 29 сентября – 4 октября 2014 г. Тез. докл. С. 163.

Киселева М. С., Пряжников Д. В., Кубракова И. В. Полифункциональный магнитный сорбент с мезопористой оболочкой: получение и применение в анализе вод. 3-й съезд аналитиков России. 8-13 октября 2017 г. Москва. Тез. докл. (рег. № 209).

Кубракова И.В., Пряжников Д.В., Киселева М.С., Ефанова О.О. Новые наноразмерные и мезопористые магнитные материалы: микроволновый синтез и применение в экоаналитических и биомедицинских исследованиях. 3-й съезд аналитиков России. 8-13 октября 2017 г. Москва. Тез. докл. (Рег. № 368)

Ефанова О.О., Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В., Буданова У.А. Магнитоуправляемые наносистемы для направленной доставки лекарственных средств: синтез и определение сорбционных свойств *in vitro*. 3-й съезд аналитиков России. 8-13 октября 2017 г. Москва. Тез. докл. (Рег. № 315).

Киселева М. С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Новые магнитные сорбционные материалы со структурой «ядро – многослойная оболочка»: синтез, свойства, возможности. X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2016”, 26 июня – 2 июля 2016 г. Углич. Тез. докл. С. 75.

Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Использование магнитных поверхностно-модифицированных наноразмерных сорбентов для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах. X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2016”, 26 июня – 2 июля 2016 г. Углич. Тез. докл. С. 137.

Кубракова И.В., Пряжников Д.В., Киселева М.С., Ефанова О.О. Новые магнитные наноразмерные материалы для аналитических и биомедицинских исследований. Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 2021.