

**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



ПРЯЖНИКОВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

1.4.2 – Аналитическая химия

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

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

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
Глава 1. Основные виды модифицированных магнитных наноматериалов и способы их получения.....	13
Глава 2. Методы экспериментального изучения состава, структуры и свойств ММНЧ	26
2.1. Методы характеристики состава и физических параметров ядра и оболоч- ки (оболочек) ММНЧ.....	26
2.2. Основные закономерности образования и методы изучения поверхност- ных упорядоченных структур в составе ММНЧ	37
Глава 3. Примеры практического использования ММНЧ.....	44
3.1. Наноматериалы для аналитического концентрирования микропримесей из растворов	44
3.2. Сорбционное извлечение загрязнителей различной природы для решения экологических и технологических задач.....	53
3.3. Магнитные поверхностно-модифицированные наноматериалы для биоме- дицинских приложений.....	57
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
Глава 4. Реагенты, аппаратура и методики эксперимента.....	61
4. 1. Материалы и реагенты.....	61
4.2. Аппаратура.....	62
4.3. Методики экспериментов.....	64
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	71
Глава 5. Формирование и изучение упорядоченных оболочек из молекул ПАВ на по- верхности магнитных наноматериалов	71
Глава 6. Характеристики и сорбционные свойства поверхностно-модифицированных магнитных материалов.....	81
6.1. ММНЧ с упорядоченной оболочкой из ПАВ (ОК) и с дополнительной функционализацией –SH группами для сорбционного извлечения ионов ТМ (Fe ₃ O ₄ @ОК@МПК).....	81
6.2. ММНЧ с внутренней Si-содержащей оболочкой и внешней упорядочен- ной оболочкой (ЦТАБ) для сорбционного извлечения 4-нонилфенола	

(Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ЦТАБ).....	85
6.3. ММНЧ с мезопористой Si-содержащей оболочкой и мицеллами ЦТАБ для сорбционного извлечения фенолов и ионов ТМ (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ЦТАБ@SiO ₂ и Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ЦТАБ@SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SH).....	95
6.4. ММНЧ с Si-содержащей оболочкой и дополнительной функционализацией -SH группами и коллоидным золотом для изучения сорбции и десорбции доксорубицина (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SH@Au _{колл}).....	100
6.5. ММНЧ с Si-содержащей оболочкой для сорбции асфальтенов из органических сред (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂).....	103
ВЫВОДЫ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АПТЭОС 3-аминопропилтриэтоксисилан

АСМ атомно-силовая микроскопия

БФА бисфенол А

ВЭЖХ высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ-ДДМ высокоэффективная жидкостная хроматография с детектором типа “диодная матрица”

ВЭЖХ-МС-МС высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектором

ВЭЖХ-СФ высокоэффективная жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектором

ВЭЖХ-ФЛД высокоэффективная жидкостная хроматография с флюориметрическим детектором

ГХ-МС газовая хромато-масс-спектрометрия

ДОКС доксорубицин

ДРС динамическое рассеяние света

ЖЖЭ жидкостно-жидкостная экстракция

ЖК жирная кислота

ИК инфракрасный

ИСП-МС масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

МВ микроволновый (нагрев)

ММНЧ модифицированные магнитные наночастицы

ММС мезопористые молекулярные сита

МНЧ магнитные наночастицы

МПК 3-меркаптопропионовая кислота

МПТМС 3-(меркаптопропил)триметоксисилан

МРРИ малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

МТФЭ магнитная твердофазная экстракция

НЧ наночастицы

ОК олеиновая кислота

ОСКО относительное среднеквадратичное отклонение

ПАВ поверхностно-активное вещество

ПАУ полиароматические углеводороды

ПО предел обнаружения

ПФП проточное фракционирование в поперечном силовом поле

ТЭОС тетраэтоксисилан

ЦТАБ цетилтриметиламмоний бромид

ЭДРС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЭМ электронная микроскопия

ЭТААС атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

2,4-ДНФ 2,4-динитрофенол

Asp асфальтены

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. 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 на наноуровне 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 наночастиц (ММНЧ) с оболочками заданного состава и строения, установлении их структуры и физико-химических свойств, выявлении закономерностей сорбционных процессов 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 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 мезополрами);

- выполнена количественная оценка плотности заполнения модифицирующего (сорбционного) слоя на поверхности наноразмерного магнетита в условиях обычного и МВ-нагрева для сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$. Показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих ПАВ. Оптимизированы условия получения сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}@\text{Au}_{\text{колл}}$;

- на примере сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$;

- разработаны способы получения многофункциональных материалов с магнитными свойствами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}@\text{Au}_{\text{колл}}$, которые могут найти применение в биомедицинских исследованиях для целевой доставки лекарств и 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, обладающими высокими коэффициентами распределения (K_D) в отношении ионов ТМ (материал $Fe_3O_4@OK@МПК$; 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 $Fe_3O_4@SiO_2@ЦТАБ$; K_D $1-7 \cdot 10^5$ для 4-нонилфенола). Сорбенты за счет нужной структуры модифицированной поверхности позволяют количественно и селективно и за м быстро? извлекать указанные компоненты из водных сред;

- сорбент $Fe_3O_4@SiO_2$ перспективен для извлечения компонентов из органических сред (на примере извлечения асфальтенов и их структурных аналогов). Данный материал может быть применен в комплексной переработке углеводородного сырья;

- магнитный сорбционный материал строения $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH @Au_{колл}$ обеспечивает возможность контролируемой сорбции и десорбции (на примере доксорубина) при изменении pH. При pH 7 равновесие смещено в сторону сорбции, при pH 5 – в сторону десорбции. Такой контроль важен для биомедицинских приложений, в частности, для управляемой доставки 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 аналогичными 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 планирова-

нии 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 студентка МИТХТ 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 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. Vol. 24. № 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. Vol. 29. №. 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. Vol. 29. №. 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.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Нанонаука и нанотехнологии - междисциплинарные области, основой которых являются наноматериалы. Исследования и разработки в этих областях в последние годы активно развиваются, создавая потенциал для разработки широкого спектра наноструктур с новыми свойствами [1, 2]. Прогнозируется, что наноматериалы будут востребованы во многих социально-значимых областях, таких как экология, клинические и биоаналитические исследования.

Магнитные наночастицы (МНЧ) занимают особое место среди нанобъектов. Сочетание сорбционных и магнитных свойств делают МНЧ эффективным и простым в применении материалом для сорбционного концентрирования компонентов различной химической природы. [3-6]. Наноразмерность частиц обеспечивает их высокую удельную поверхность и потенциально высокую сорбционную способность. Благодаря магнитным свойствам отделить наночастицы магнетита от фазы раствора можно при помощи обычного магнита за время, исчисляемое секундами. Это позволит избежать фильтрования и упростит и ускорит всю процедуру концентрирования. Кроме того, наночастицы на основе магнетита могут быть легко получены, имеют низкую стоимость и не токсичны.

МНЧ могут использоваться в форме исходных частиц (без дополнительной функционализации) либо после дальнейшего модифицирования (модифицированные МНЧ, ММНЧ). Уникальные свойства (в том числе и сорбционные) вещества в наносостоянии определяются структурой поверхностных молекул, составляющих НЧ. Сорбционные характеристики МНЧ могут быть направленно изменены за счет химического модифицирования поверхности. Модифицирование может протекать по различным схемам: внедрением НЧ в инертный носитель (образование композитов), формированием структур “ядро-оболочка” или “ядро-многослойная оболочка”. НЧ с оболочками популярны у исследователей по причине относительной простоты их синтеза и многообразия получаемых при этом поверхностных структур (и, соответственно, свойств) [7-9]. Именно такие поверхностно-модифицированные магнитные частицы лежат в основе многих современных применений МНЧ: сорбционно-аналитических [10-17], для иммобилизации и (или) разделения биологически активных веществ (энзимов, нуклеиновых кислот, лекарственных препаратов) [10, 18], в иммуноферментном анализе [19], при решении экологических, технологических и исследовательских задач [18, 20-23]. Отдельно можно выделить примеры медицинского применения МНЧ в диагностических и терапевтических процедурах *in vivo* [24-28]. Перспективны варианты применения МНЧ для биоимиджинга – группы методов, применяемых для визуализации *in vivo* определенных типов клеток в терапевтических либо диагностических целях [29, 30]. Следует дополнительно подчеркнуть, что в основе всех этих применений лежит именно сочетание магнитных и сорбционных свойств НЧ.

В опубликованной литературе показана эффективность применения магнитных поверхностно-модифицированных наноматериалов для решения сорбционных задач. Однако при всем существующем интересе есть явный недостаток работ, которые бы системно изучали структуру поверхности наночастиц, их сорбционные свойства и их взаимосвязь, а также проводили бы направленный подбор поверхностной структуры наночастиц для конкретного типа сорбата.

Систематизация опубликованных данных по получению и характеристике МНЧ с оболочками различного состава и строения является одним из определяющих факторов для возможности направленного выбора поверхностной структуры НЧ (и ее пути синтеза) под конкретный тип сорбата. Для исследования в данной работе взаимосвязи “поверхностная структура – сорбционные свойства ММНЧ” вначале будут рассмотрены наиболее широко применяемые варианты модифицирования МНЧ, приводящие к получению соответствующих поверхностных структур. Т.к. ряд методов получения ММНЧ (т. е. модифицирования магнитных ядер) не являются специфическими, далее в обзоре будут также рассмотрены опубликованные примеры получения модифицированных немагнитных НЧ или частиц более крупного размера.

Глава 1. Основные виды модифицированных магнитных наноматериалов и способы их получения

Далее в обзоре будут суммированы данные о структуре и путях синтеза некоторых типов ММНЧ, которые будут синтезированы и исследованы с точки зрения поверхностной структуры и сорбционных свойств.

ММНЧ с оболочкой из молекул ПАВ образуются благодаря способности ПАВ к самопроизвольному формированию упорядоченных надмолекулярных агрегатов - мицелл. Важное для использования в аналитике свойство мицелл – способность к резкому увеличению растворимости веществ в мицеллярных растворах за счет их “внедрения” внутрь мицеллы (солюбилизации) [31, с. 345]. Явление солюбилизации наблюдается для веществ различной полярности благодаря амфифильному характеру молекул ПАВ: слой неполярных “хвостов” молекул солюбилизирует гидрофобные вещества за счет гидрофобных взаимодействий, “головы” – гидрофильные молекулы за счет водородных связей, π -катионных и / или электростатических взаимодействий [32]. Мицеллоподобные структуры при определенных условиях самопроизвольно образуются также и на границе раздела фаз “раствор – твердая фаза (сорбент)”, тогда они называются гемимицеллами и адмицеллами. Для них также характерны явления солюбилизации (называемые в этом случае адсолюбилизацией) [11, 14, 15, 33]. Такие МНЧ могут быть использованы в качестве эффективного и универсального сорбента для извлечения компонентов из водных сред [11, 14, 34-36].

ММНЧ с оболочкой из силикагеля активно изучаются в качестве сорбентов для водных сред, поскольку обладают рядом важных качеств: 1) заряженная гидрофильная поверхность обеспечивает устойчивость частиц в водных средах за счет уменьшения их агрегации [37-39]; 2) высокая концентрация поверхностных гидроксильных групп обеспечивает большую сорбционную емкость и создает возможность направленной дополнительной функционализации поверхности; 3) оболочка обеспечивает биосовместимость [37, 38] и относительную химическую инертность частиц [39]. Таким образом, ММНЧ с оболочкой из силикагеля объединяют в себе достоинства НЧ с магнитными свойствами (простота и высокая скорость магнитной сепарации, высокая удельная площадь поверхности), с одной стороны, и преимущества силикагелевой поверхности, с другой [10, 11].

Дополнительное введение в Si-оболочку упорядоченных мезопор методами темплатного (шаблонного) синтеза приводит к качественно новому классу НЧ – мезопористым молекулярным ситам (ММС) [40]. В качестве шаблонов используют мицеллы ПАВ, вокруг которых формируются поры заданной геометрии. По имеющимся в настоящее время в арсенале химиков-исследователей методикам синтеза мезопористых наноматериалов могут быть получены и МНЧ с оболочкой с мезопорами. Данные технологии применяются для лабораторного синтеза магнитных наносорбентов с заданными свойствами [41-44].

ММНЧ с оболочкой из коллоидного золота. Наноразмерное золото в качестве модификатора поверхности МНЧ заслуженно привлекает значительное внимание исследователей в области биомедицины [45, 46] из-за простоты получения, стабильности НЧ во времени, биосовместимости, антибактериальных свойств. Кроме того, специфическая способность коллоидного золота (обусловленная наноразмерным состоянием металла) поглощать излучение инфракрасного (ИК) диапазона и преобразовывать его энергию в тепловую находит применение при разработке новых полифункциональных наноматериалов для терапии рака [47, 48]. За счет повышенного сродства золота к веществам, содержащим группу –SH (например, тиолам), получают сорбционные наноматериалы (в частности, для селективной сорбции Hg^{2+}) путем функционализации тиолами золотой поверхности [49]. Показана эффективность модифицированных золотом магнитных наночастиц в качестве химических сенсоров на компоненты различной химической природы [50, 51], а также для биоимиджинга [52, 53].

Как правило, процесс получения ММНЧ включает три этапа: синтез магнитного ядра (чаще всего состоящего из магнетита или маггемита) из подходящих прекурсоров, поверхностное модифицирование ядра (формирование оболочки или оболочек) и (при необходимости) дополнительную функционализацию поверхности (возможно, многостадийную). Для синтеза наноразмерных магнитных оксидов (ядер МНЧ) наиболее часто применяемыми являются методы соосаждения, высокотемпературного разложения органических прекурсоров, гидротермаль-

ный синтез, синтез в микроэмульсиях, сонохимическое разложение. Данные методы достаточно давно и полно изучены применительно к синтезу НЧ; подробнее указанные способы, достоинства и недостатки каждого рассмотрены в обзорах [4, 37-39]. В результате последующих стадий обработки на поверхности ММНЧ могут присутствовать как модифицирующие оболочки из различных материалов (золото, силикагель, ПАВ, органические соединения), так и разнообразные функциональные группы (лиганды, пептиды, радиоактивные метки, антитела), способные обеспечить специфическое взаимодействие (связывание) с целевыми объектами [54]. Далее будут рассмотрены именно стадии модифицирования и функционализации, как определяющие для получения МНЧ с необходимыми характеристиками.

Получение ММНЧ типа “ядро-оболочка” и “ядро-многослойная оболочка”. Синтез ММНЧ с оболочкой из молекул ионных ПАВ, как уже говорилось, идет самопроизвольно при создании необходимых условий (концентрации компонентов, pH, температура). Формирование оболочек проходит путем последовательного наращивания упорядоченных монослоев из молекул ПАВ (рис. 1). Более подробно смысл терминов из рисунка (адмицеллы, гемимицеллы, смешанные гемимицеллы) будет раскрыт в разделе 2.2 диссертации.

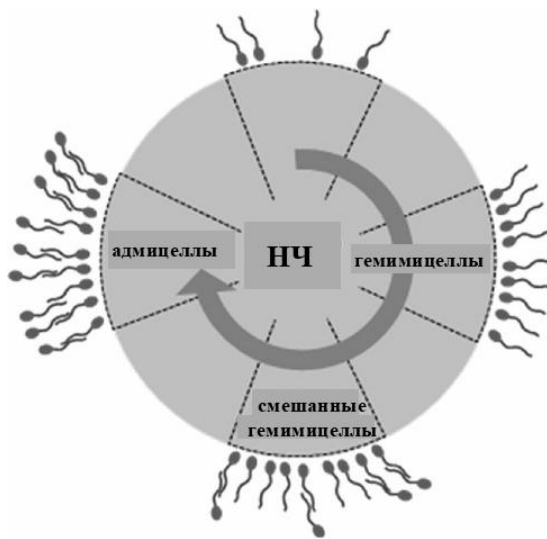


Рис. 1. Схематическое изображения процесса сорбции ПАВ на поверхности минеральных оксидов. Стрелка указывает на возрастание концентрации ПАВ [13].

Для сорбционно-аналитических целей синтез таких ММНЧ ряд исследователей проводили одновременно с твердофазным извлечением (для ускорения и упрощения процесса концентрирования аналита). В водный образец, содержащий аналит, вносят расчетное количество ПАВ и МНЧ (в виде водной суспензии), при необходимости корректируют pH; в результате синхронно происходит как самосборка оболочки, так и магнитное сорбционное концентрирование аналита [55-57]. В то же время описано и раздельное проведение процессов модифицирования и концентрирования [36, 58].

Показано, что с использованием умеренного нагрева (до 100⁰С) при модифицировании протекает хемосорбция молекул ПАВ, обеспечивающая более прочную и долговременную фиксацию оболочки на МНЧ. Так, нанесение на магнетитовые НЧ монослоя из молекул олеиновой кислоты (ОК) проводили при 90⁰С (240 мин) [59]. Схожие условия (65-80⁰С, 30-120 мин) использовали для модифицирования магнетитовых НЧ бислоем из молекул ОК и насыщенных жирных кислот (ЖК) [60-63]. В последнем случае бислой получали в две стадии с использованием реагентов с разной длиной углеводородной цепочки.

К получению ММНЧ типа “ядро - оболочка из молекул ПАВ” приводит также использование метода термического разложения. Суть метода заключается в нагреве до 250-300⁰С металлоорганических соединений (прекурсоров) в высококипящих органических растворителях в присутствии длинноцепочечных ПАВ (ЖК, гексадециламин) [64]. В этом случае за одну стадию получают гидрофобные ММНЧ. В качестве прекурсоров используются ацетилацетонаты, купферронаты, карбонилы соответствующих металлов. Достоинства метода – высокая монодисперсность и кристалличность продукта.

Возможно также последовательное применение ПАВ и Si-содержащих прекурсоров при поверхностном модифицировании НЧ. Это может служить разным целям. Так, полученные сольвотермальным методом гидрофобные НЧ магнетита (с поверхностным монослоем молекул ОК) переводили в гидрофильные путем адсорбции второго слоя ПАВ (ЦТАБ). Затем на гидрофильные МНЧ наносили внешнюю силикагелевую оболочку [65]. В работе [66], наоборот, первичную Si-оболочку далее модифицируют ЦТАБ. Это связано с потенциально более высокой плотностью зарядов на силикагелевой поверхности (по сравнению с магнетитовой) и, соответственно, с возможностью получения более плотного слоя ЦТАБ.

Для наращивания силикагелевой оболочки на магнитные ядра наиболее часто используются синтез Штобера [67-69] и микроэмульсионный метод [70].

Синтез Штобера заключается в гидролизе и последующей конденсации тетразамещенных эфиров кремниевой кислоты (наиболее часто используется тетраэтоксисилан (ТЭОС)) в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака в качестве катализатора. Синтез протекает при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 4-12 часов. Кроме того, при использовании монозамещенных триэтоксисиланов R-Si-(OC₂H₅)₃ одновременно с наращиванием силикагелевой оболочки происходит более глубокая ковалентная функционализация поверхности МНЧ за счет встраивания радикалов R в силикагелевую матрицу. В последнем случае можно говорить не о чисто силикагелевой, а о гибридной органо-минеральной оболочке. Варьируя соотношения реагентов и время процесса, можно в широких пределах варьировать размеры получаемой Si-содержащей оболочки: от монослоя на поверхности ядра до получения силикагелевой матрицы с инкапсулированными магнитными НЧ. Основные стадии получения

Si-содержащей оболочки на примере монозамещенных триэтоксисиланов приведены на рис. 2, примеры электронно-микроскопических изображений полученных ММНЧ с различной толщиной Si-оболочки – на рис. 3. Благодаря доступности реагентов, простоте проведения процесса и возможности получения различных по структуре ММНЧ данный синтез получил большое распространение для получения Si-содержащих ММНЧ.

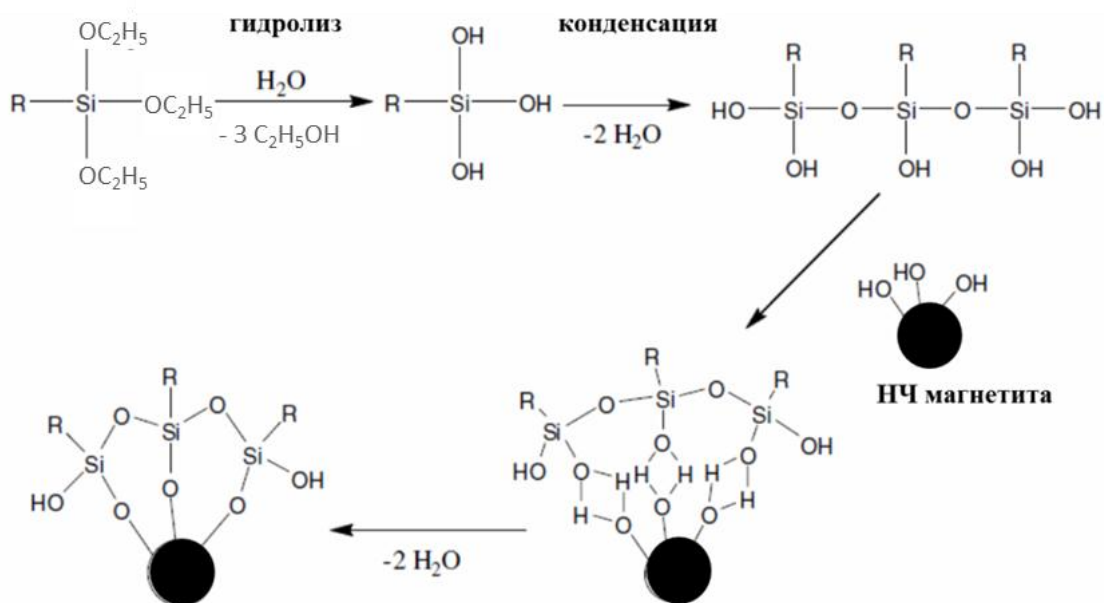


Рис. 2. Постадийный синтез Si-содержащей оболочки на магнетитовом ядре из монозамещенных триалкоксисиланов в результате золь-гель процесса [37].

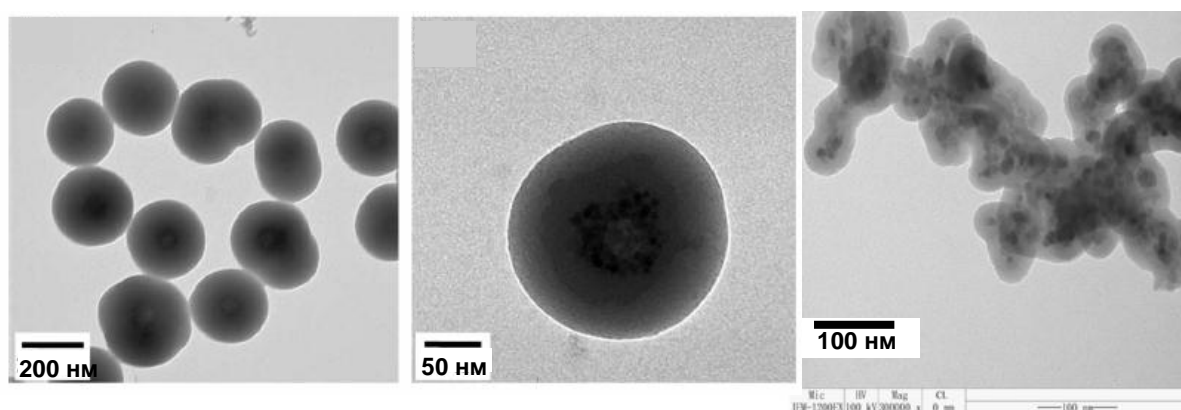


Рис. 3. ММНЧ с различной толщиной Si-оболочки на магнитном ядре, полученные золь-гель методом [71, 72].

В микроэмульсионном методе используются уникальные свойства микроэмульсий – многокомпонентных жидких коллоидных систем, характеризующихся термодинамической устойчивостью. Микроэмульсии образуются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с

ограниченной взаимной растворимостью (в простейшем случае при смешении воды и углеводородного растворителя) в присутствии мицеллообразующих ПАВ. Как правило, система содержит также электролит и дополнительное немицеллообразующее ПАВ (ко-ПАВ). Размер частиц дисперсной (водной) фазы в микроэмульсиях может составлять в зависимости от условий получения 10-100 нм, каждая такая частица представляет собой “нанореактор”, внутри которого происходит синтез отдельной МНЧ. Данный метод широко применяется как для синтеза самих НЧ (ядер), так и для последующего наращивания оболочек, при этом обеспечивается получение сферических МНЧ строго определенного нанометрового размера, имеющих высокую монодисперсность (рис. 4). Метод удобен для инкапсулирования в единую кремнеземную оболочку двух и более типов НЧ, что актуально для получения полифункциональных нанокompозитов медицинского назначения [73].

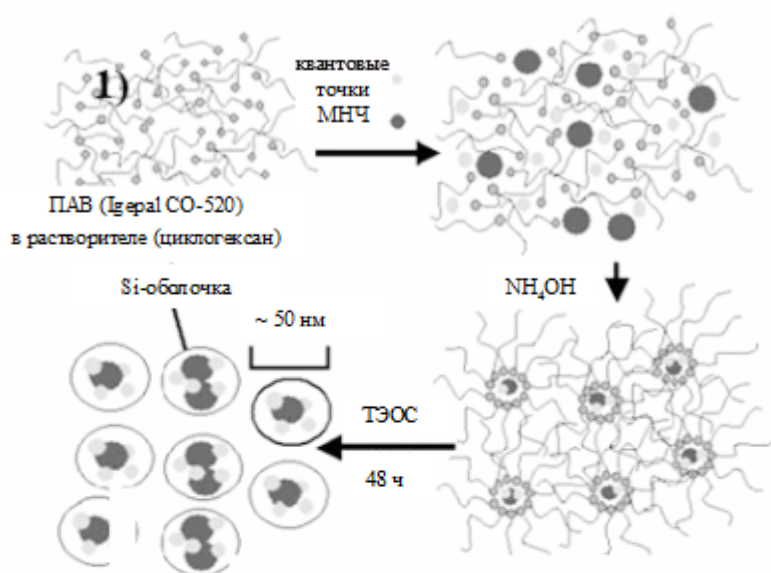
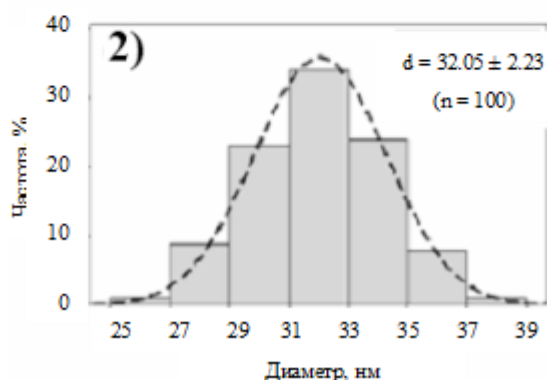


Рис. 4. Использование для получения МНЧ микроэмульсионного метода; 1) схема проведения инкапсулирования магнитных НЧ в Si-оболочку [73]; 2) гистограмма распределения полученных МНЧ по размерам [74].



Для получения ММНЧ с гидрофильной силикагелевой оболочкой используют предварительно полученные ядра, стабилизированные гидрофобными лигандами и диспергированные в углеводородной среде. Затем при добавлении ПАВ (обычно используются неионные ПАВ типа Igepal CO-520 или Triton X-100) и водного щелочного раствора формируется микроэмульсия, при этом ядра переходят в водную часть микроэмульсии. На конечной стадии синтеза при добавлении Si-содержащего прекурсора (ТЭОС) происходит формирование кремнеземной оболочки в водном пространстве каждой “микрокапли” [75].

Для иммобилизации золотой оболочки на НЧ используют реакцию восстановления HAuCl_4 различными реагентами, например, гидроксиламином, гидразином и т. д. [76]. Для лучшего контроля итогового размера золотой оболочки разработана схема синтеза, согласно которой на поверхность НЧ иммобилизуются предварительно полученные отдельным синтезом НЧ золота [77]. В качестве промежуточной оболочки служила Si-содержащая, предварительно синтезированная золь-гель методом с применением ТЭОС и 3-(меркаптопропил)триметоксисилана (МПТМС) (рис. 5).

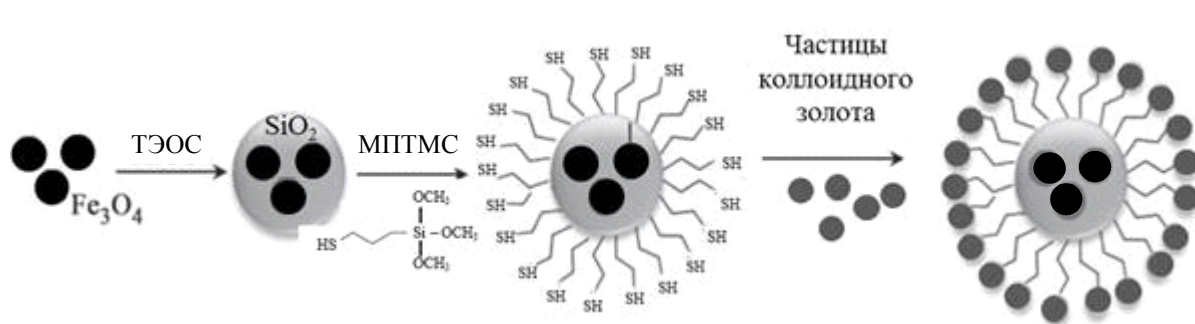


Рис. 5. Схема получения наночастиц магнетит-золото с промежуточной Si-содержащей оболочкой [77].

Получение ММНЧ с Si-содержащей оболочкой, содержащей упорядоченные мезопоры. К числу новых перспективных наноматериалов, привлекающих в последнее время повышенное внимание химиков различных направлений, относятся мезопористые силикагели [78-81]. Наличие в структуре таких наноматериалов строго упорядоченных мезопор (т. е. пор с диаметром 2-50 нм) позволяет отнести мезопористые силикагели (равно как и ММНЧ с Si-оболочками, содержащими упорядоченные мезопоры) к представителям отдельного класса наноматериалов – ММС [40]. Главное отличие ММС от пористых силикагелей нерегулярного строения (сорбентов, подробно изученных и применяемых в качестве сорбентов, катализаторов, в хроматографии, аналитической пробоподготовке и т. п.) состоит в наличии у материалов данного типа вы-

сокопористой структуры с регулируемым размером пор (который определяется применяемыми реагентами и условиями синтеза), располагающихся в строгом геометрическом порядке.

Высокопористые материалы на основе SiO_2 (получившие обозначение МСМ, т. е. Mobile Crystalline Material), обладающие высокоупорядоченным расположением пор строго контролируемого размера и с развитой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более), первоначально были синтезированы в 1992 г. [40, 82]. Новизна предложенного (и, по сути, неизменного по сей день) пути синтеза состояла в использовании темплатного (шаблонного) метода для формирования необходимой структуры материала, в качестве шаблона использовались мицеллы ЦТАБ.

Указанные структурные особенности этого типа наноматериалов целиком определяются характерной процедурой шаблонного синтеза. Типичный синтез ММС по данному методу включает три основные стадии: 1) стадия первичного осаждения материала (формирование первичной структуры материала), 2) гидротермальная обработка (завершение формирования силикагелевого каркаса, насыщение его поверхностными гидроксильными группами) и 3) удаление ПАВ [83, 84]. На первой стадии молекулы ПАВ самопроизвольно агрегируются с образованием жидкокристаллических фаз нужного строения, которые и выступают в качестве темплата. Далее при медленном гидролизе тетраалкоксисиланов в водно-этанольной среде в присутствии щелочного или кислого катализатора вокруг сформированных мицеллярных темплатов происходит заполнение пустот продуктами гидролиза и поликонденсации – поликремниевыми кислотами. Органический темплат удаляют кальцинированием (прокаливанием в воздушной среде) или экстракцией. В итоге структура оставшегося силикагелевого каркаса зависит исключительно от геометрии мицеллярных агрегатов [40], что, в свою очередь, определяется типом ПАВ, его концентрацией и температурой синтеза (рис. 6). Так, цилиндрические мезопоры для одного из представителей семейства материалов МСМ (МСМ-41) имели гексагональную структуру (по типу пчелиных сот) с диаметром около 35 \AA и толщиной стенки между порами порядка 8 \AA . В дальнейшем были предложены варианты шаблонных синтезов для получения ММС с другими структурными характеристиками (табл. 1) [40, 79, 81].

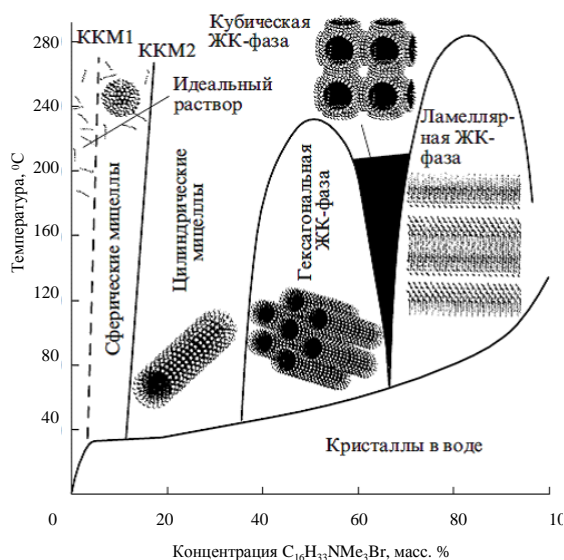


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы ЦТАБ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$) – H_2O [40].

Таблица 1. Основные характеристики некоторых типов ММС

Обозначение ММС	ПАВ	Структура пор	Диаметр пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
MCM-41	$C_nH_{2n+1}Me_3 N^+$, n = 12-18	гексагональная	2-10	600-800	
MCM-48	То же	кубическая	2-5	> 800	0,5-0,8
MCM-50	То же	ламеллярная	4		
SBA-15	Pluronic P123,	гексагональная	5-11	> 550	1,4
SBA-16	Pluronic F127, 1-бутанол	кубическая	3,0-5,0	500-900	1,2
FDU-12	Pluronic F127	кубическая	4-27	600	0,7

Важным преимуществом описанного пути синтеза является следующее: нет необходимости создавать столь большие концентрации ПАВ (десятки массовых процентов) для образования соответствующих мезофаз, как это следует из данных рис. 6. Для запуска золь-гель синтеза мезопористого каркаса, как оказалось на практике, вполне достаточно поддержания концентрации ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования, т. е. до введения в раствор источника кремния жидкокристаллическая фаза отсутствует [40]. После введения Si-содержащего прекурсора (чаще всего ТЭОС) за счет электростатического притяжения анионы поликремниевых кислот (получающихся в результате частичного гидролиза ТЭОС) и катионы $C_{16}H_{33}NMe_3^+$ совместно организуются в органо-минеральную упорядоченную жидкокристаллическую фазу (рис. 7, описанный “кооперативный” механизм формирования мезофазы показан под литерой “б”) [85]. Формирование нужной мезофазной структуры определяется также мольным соотношением ЦТАБ/Si и длительностью золь-гель процесса [86]. Получение ММС с высокоупорядоченной пористой структурой, полностью соответствующей рис. 7, подтверждено изображениями, полученными методом просвечивающей ЭМ (Рис. 8).

Таким же путем возможно наращивание оболочки с мезопорами на магнитную основу и, как результат, получение НЧ, сочетающих упорядоченные мезопоры и структуру “ядромногослойная оболочка”. Если в качестве ядра выступают МНЧ, то в итоге образуются магнитные мезопористые силикагели, объединяющие в себе сорбционную активность упорядоченного силикатного каркаса с мобильностью частиц во внешнем магнитном поле. Магнитные мезопористые силикагели обладают уникальным сочетанием параметров (высокая удельная поверхность за счет большого числа высокоупорядоченных пор, хорошая химическая и термическая стабильность, простота и хорошая повторяемость темплатного синтеза такого рода сорбентов). Детальное описание стадий синтеза и основные получаемые характеристики данного типа магнитных сорбентов приведены в [79-82].

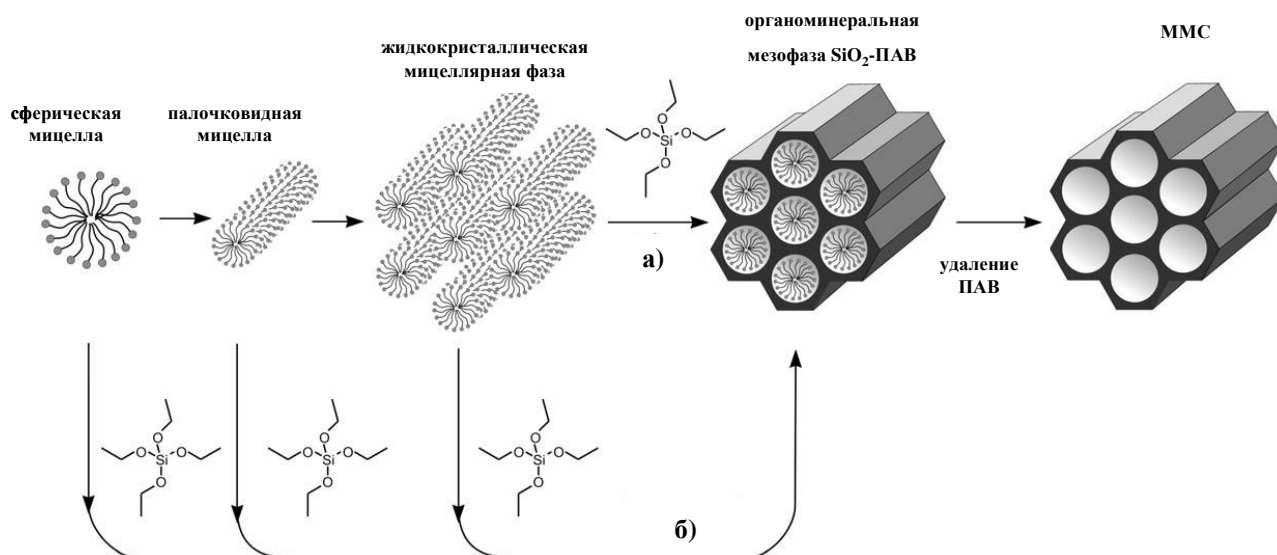


Рис. 7. Основные стадии формирования ММС на примере получения сорбента МСМ-41 с гексагональной упаковкой мезопор (а – “истинный”; б – “кооперативный” механизм формирования упорядоченной мезофазы).



Рис. 8. Изображения образца МСМ-41: 1) перпендикулярно к направлению пор; 2) параллельно расположению пор [83].

При необходимости также применяется химическая обработка поверхности НЧ с использованием монозамещенных аналогов ТЭОС (чаще всего алкилтриэтоксисиланов [87, 88], аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭОС) [89] и 3-(меркаптопропил)триметоксисилан (МПТМС) [41]). В двух последних случаях по поверхностным группам (NH₂- и SH- соответственно) при помощи методов органического синтеза возможно дополнительное введение необходимых функциональных групп (например, карбоксильной [42], фенильной [43]). Это позволяет при необходимости более тонко подстраивать свойства такой гибридной НЧ.

Стоит отметить, что использованные первоначально аббревиатуры для краткого обозначения ММС конкретной структуры (MCM-41, SBA-15 и т. д.) в дальнейшем стали широко применяться другими авторами для обозначения структур новых типов магнитных мезопористых силикагелей ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15}@\text{C}_{18}$ [90], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@\text{Au}$ [91], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ [92-94]). Это также косвенно говорит о популярности и перспективности шаблонного способа получения МНЧ с применением мезофаз на основе ПАВ.

Другие подходы, используемые для получения магнитных модифицированных сорбционных материалов. Кроме подробно рассмотренных и, на наш взгляд, наиболее перспективных методов получения МНЧ типа “ядро-оболочка”, в литературе описаны и другие подходы. Так, достаточно часто применяется жесткая стабилизация магнитных ядер в твердых полимерных (или полимеризуемых) матрицах [5, 95, 96]. Такие композитные наноматериалы являются альтернативой материалам типа “ядро-оболочка”. В результате НЧ включаются за счет межчастичных взаимодействий в структуру полимера [97, 98]. Таким образом, происходит не только необходимая функционализация итоговых нанокompозитов, но и пространственная стабилизация НЧ (рис. 9).

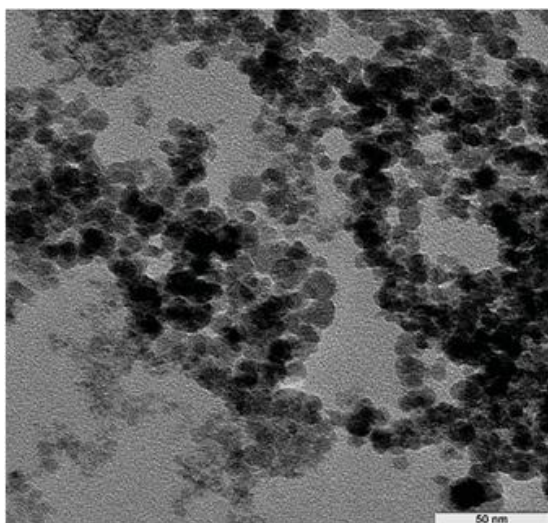


Рис. 9. Микрофотографии наночастиц магнетита, функционализированных молекулами хитозана (шкала 50 нм) [95].

Упомянутый принцип используется также в получении т.н. магнитных молекулярно-импринтированных полимерных сорбентов [4, 5] для повышения селективности сорбции определенного аналита. В этом случае наращивание полимерной матрицы на магнитные ядра проводят в присутствии сорбированных на поверхности МНЧ молекул аналитов. После удаления последних из сформированной вокруг них оболочки оставшиеся полости (поры) специфической геометрии служат центрами специфической сорбции.

Сочетание магнитных наноядер с поверхностным модифицированием полимерами (сополимерами) по причине разнообразия составов, структур, свойств последних и способов нанесения их на магнитные наноядра приводит к очень широкому диапазону конечных

наноматериалов. Более детально методы получения, области применения, влияние условий синтеза на свойства конечных продуктов обобщены, например, в обзоре [99].

Наноразмерные везикулярные структуры (липосомы, керасомы и магнитосомы) представляют собой самопроизвольно образующиеся сферические пузырьковые упорядоченные структуры, имеющие нано- или микрометровые размеры. Липосомы отделены от внешней среды мембраной из двойных слоев (бислоев), образующихся из молекул фосфолипидов, которые входят в состав биологических мембран клетки. Это позволяет достичь практически полной биосовместимости липосом. Широкое их изучение связано со способностью липосом имитировать строение и свойства мембран живых клеток [100-104]. Дополнительное химическое модифицирование липосом приводит к получению более стабильных, многофункциональных и биосовместимых везикул (керасом) [105, 106], путем включения МНЧ во внутреннюю структуру липосом образуются магнитоуправляемые везикулы (магнитосомы) [107], которые также могут рассматриваться как МНЧ с модифицирующей оболочкой.

Если при получении липосом используется водный раствор какого-либо вещества, то часть этого раствора оказывается заключенной внутри мембраны, ограничивающей липосому. Эта возможность очень актуальна для создания липосомальных препаратов для направленной доставки лекарств. Таким образом, липосомальные структуры также выступают в роли своеобразных “сорбентов” для аналитов из водных растворов.

Популярным является принцип получения целевого нанопродукта путем сочетания нескольких типов НЧ или наноматериалов. Так, кроме МНЧ для создания таких композитных сорбционных материалов могут быть задействованы: углеродные нанотрубки [108], квантовые точки [109], что позволяет значительно менять структурные (а, следовательно, и сорбционные) параметры таких композитов.

Дополнительные возможности как с точки зрения оптимизации условий синтеза, так и при получении наноматериалов с измененной поверхностной структурой создаются при проведении синтеза в условиях МВ-нагрева. Применение нагрева реакционных масс под воздействием МВ-излучения для получения НЧ различного химического состава, формы и размеров уже достаточно широко и успешно практикуется в научных лабораториях [110]. В то же время синтез именно поверхностных модифицирующих оболочек НЧ (с последующим сравнительным исследованием полученных структур на наноуровне) в условиях МВ-нагрева сравнительно мало изучен. Описаны немногочисленные примеры поверхностного МВ-модифицирования наноматериалов для последующей процедуры сорбционного извлечения [111,112], получения магнитных жидкостей на основе гидрофобных МНЧ, модифицированных ОК [113], также МВ-излучение применяется для получения мезопористых катализаторов [114-116].

Далее в экспериментальной части работы планируется задействовать именно МВ-нагрев и детально исследовать строение и свойства полученных НЧ с различными типами модифицирующих оболочек. Особенности взаимодействия МВ-поля с реагентами приводят к объемному нагреву всей реакционной смеси, это обеспечивает высокую дисперсность и однородность размеров образующихся НЧ. Возможность управлять кинетикой нагрева обеспечивает высокую воспроизводимость процесса от синтеза к синтезу. Кроме того, из-за ориентирующего действия МВ-поля на молекулы веществ-модификаторов можно ожидать формирования ММНЧ с модифицирующими слоями, обладающими более упорядоченной поверхностной структурой [117], которая может существенно изменять сорбционные свойства ММНЧ в целом. Это и обусловило выбор МВ воздействия для получения модифицирования магнитного носителя.

Для синтеза ядер наномангнетита будет использован наиболее простой и доступный метод – соосаждение. Недостатки этого варианта (полидисперсность НЧ, их агрегация, плохая воспроизводимость размеров НЧ от синтеза к синтезу) мы планируем устранить именно за счет модификации поверхности и использования МВ-нагрева. Выбор конкретного вида модифицирующих оболочек будет определяться наилучшими сорбционными параметрами ММНЧ для конкретного сорбата (или сорбатов). Экспериментальные исследования оболочек ММНЧ будут проводиться в форме решения при помощи последних актуальных сорбционных задач.

Глава 2. Методы экспериментального изучения состава, структуры и свойств ММНЧ

2.1. Методы характеристики состава и физических параметров ядра и оболочки (оболочек) ММНЧ

Для характеристики НЧ крайне важно соответствие показателей фактически полученных частиц заявленным значениям по брутто-составу; в ином случае можно говорить о невоспроизводимости синтеза либо о непригодности предлагаемой методики синтеза в целом. Таким образом, исследование синтезированного нанопродукта целесообразно начинать именно с определения валового состава.

Ниже при обсуждении методов определения состава и структуры МНЧ в случае, если последние не являются специфическими для НЧ с магнитными свойствами, приводятся ссылки на работы, рассматривающие применение указанных подходов к частицам иной природы.

Методы определения состава. Для получения данных об элементном составе НЧ могут быть задействованы любые методы элементного анализа, в том числе ставшие уже рутинными инструментальные методы – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия [118] и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [53, 119] благодаря возможности определения широкого перечня элементов, высокой чувствительности и производительности. Особенно перспективным при исследовании НЧ может считаться метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), который, обладая отмеченными характеристиками, имеет дополнительные преимущества, касающиеся именно анализа НЧ. Метод ИСП-МС может быть использован в двух вариантах: путем он-лайн сопряжения с подходящей системой сепарирования НЧ в потоке (капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП)) либо использованием т.н. режима измерения отдельных НЧ. Оба подхода в настоящее время интенсивно изучаются для возможности одновременного получения данных о структуре, размерах НЧ и данных по их брутто-составу (рис. 10) [120].

Режим измерения отдельных НЧ подразумевает регистрацию пиков от каждой попавшей в плазму наночастицы, что достигается при существенном разбавлении суспензии НЧ и верном выборе времени интегрирования для каждого искомого значения m/z . Количество пиков в течение определенного времени пропорционально концентрации НЧ в растворе, а интенсивность пика пропорциональна размеру НЧ. Кроме непосредственно установления элементного состава НЧ, метод может быть также использован для определения концентрации и распределения частиц по размерам с использованием соответствующего программного обеспечения и градуи-

ровки прибора по стандартному образцу НЧ [121, 122]. Возможность в этом режиме проводить корректные многоэлементные измерения также во многом определяется типом используемых масс-анализаторов: более информативным является использование времяпролетного масс-анализатора [123].

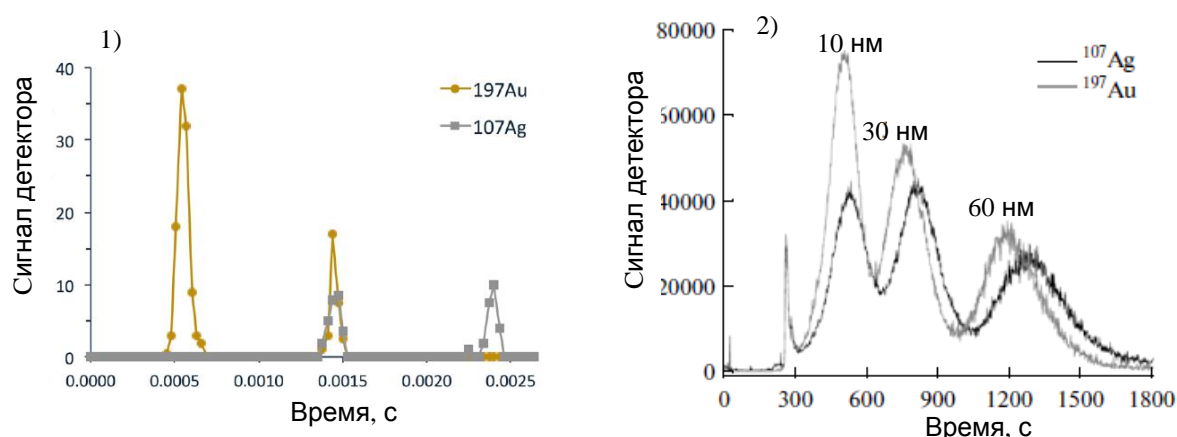


Рис. 10. 1) Данные ИСП-МС измерений в режиме детектирования отдельных НЧ; объект исследования – смесь Au, Ag и Au/Ag НЧ [122]; 2) ПФП-ИСП-МС фрактограмма смеси золотых и серебряных НЧ (по 200 мкг/л каждого вида НЧ)[120]

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (вариант рентгено-спектрального анализа) – метод, базирующийся на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра исследуемого вещества. ЭДРС может применяться при исследовании объектов с использованием сканирующего или просвечивающего электронного микроскопа, где производится исследование объекта с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов. С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образцов, в том числе и МНЧ различного строения и назначения [124-126].

Методы характеристики структуры ядра и оболочки МНЧ. Всесторонняя характеристика получаемых наноструктур – важнейшее условие для последующего эффективного практического применения наноматериалов, поскольку их уникальные макроскопические характеристики непосредственно зависят от структурных изменений на наноуровне, от конкретных размеров НЧ, степени их полидисперсности и морфологии (геометрии НЧ, размеров ядра и оболочек). В табл. 2 просуммированы основные современные физико-химические методы, применя-

емые для получения данных по размерам и геометрическим характеристикам ядра и оболочек МНЧ.

Рассмотренные далее исследовательские методы нацелены главным образом на получение данных о геометрии, морфологии и структуре ядра и оболочки (оболочек) готовых МНЧ [127-131], включая возможность оперативного мониторинга искомых параметров МНЧ в процессе их синтеза, что очень важно, например, при поиске оптимальных путей модифицирования [132, 133]. Так, метод динамического рассеяния света (ДРС) предоставляет исследователю информацию о размере НЧ и их распределению по размерам (дисперсности) непосредственно в дисперсионной среде [129]. Это позволяет, с одной стороны, избежать дополнительных стадий подготовки МНЧ к измерениям, в то же время возможно получение завышенных результатов из-за дополнительной сольватной “оболочки” из молекул растворителя. Различные варианты электронной микроскопии (ЭМ) способны визуализировать изучаемые НЧ (т. е. позволяют определить их размеры, форму и степень монодисперсности), а также дать дополнительную информацию о структурах как ядер, так и оболочки отдельных МНЧ и их кластеров на субнанометровом уровне (рис. 11) [41]. Однако необходимо учитывать, что в процессе сушки и вакуумирования препарата может произойти агрегация наночастиц и повреждение поверхностных органических структур (оболочек). Кроме того, выбор области микроскопирования (а это незначительная часть от всего массива частиц) проводится исследователем субъективно. Вышесказанное может существенно повлиять на корректность конечного результата, поэтому ЭМ- и ДРС-исследования часто используются в комбинации, дополняя результаты друг друга.

Альтернативой для изучения распределения по размерам НЧ могут служить многочисленные варианты разделения частиц в потоке: сюда можно отнести хроматографические и электрофоретические методики (рис. 12) [134-137], а также методы проточного фракционирования. Возможность хроматографического разделения НЧ основана на эксклюзионном эффекте – различии для исследуемых объектов различной величины (простых молекул, надмолекулярных образований, НЧ) в скоростях диффузии внутри пор стационарной фазы, имеющих строго определенные размеры. За счет широких возможностей в варьировании типов и характеристик стационарной и подвижной фаз, использования различных вариантов детектирования, а также возможности сбора интересующих фракций для дополнительного изучения позволяет считать современную ВЭЖХ перспективной как для сепарирования различных НЧ по их размерам, так и для изучения свойств отдельных фракций [138]. Стоит отметить, что примеров использования эксклюзионного варианта ВЭЖХ для сепарации МНЧ в литературе обнаружено не было. Особенностью эксклюзионного варианта также является необходимость (за счет подбора условий разделения) свести до минимума все возможные межчастичные взаимодействия, чтобы основной движущей силой разделения являлся эксклюзионный эффект. Из-за большой поверхности

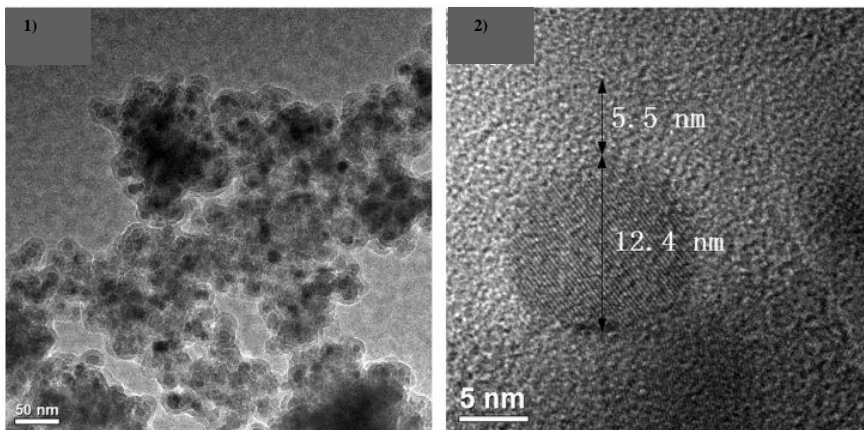


Рис. 11. Изображения НЧ магнетита, последовательно модифицированных ТЭОС и МПТМС [41].

(и большой избыточной энергии) НЧ это может представлять проблему и требует для каждого конкретного типа МНЧ отдельного экспериментального подбора конкретных условий разделения. Также к ограничениям метода можно отнести необходимость предварительной калибровки ВЭЖХ-системы по взвесям изучаемых НЧ, размеры НЧ в которых должны быть подтверждены независимым методом, т. е. опыты по ВЭЖХ-разделению НЧ необходимо сочетать с другими методами определения размеров частиц.

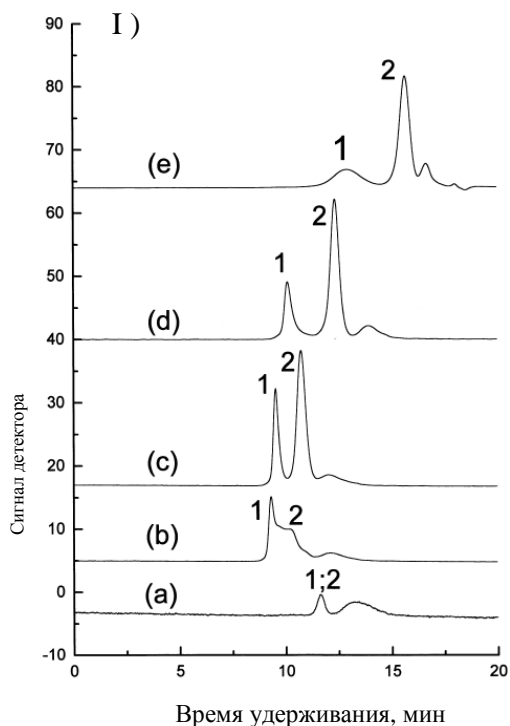


Рис. 12. Примеры хроматографического (I) и электрофоретического (II) разделения золотых НЧ.

Условия разделения: (I) колонка Nucleogel GFC 1000-8 (Машерей-Нагель, Германия), 300*7,7 мм, размер частиц 8 мкм, размер пор 100 нм; размеры разделяемых НЧ 5,3 нм (пик 1) и 38,3 нм (пик 2); вводимый объем пробы 10 мкл; скорость потока 0,5 мл/мин; подвижная фаза – водный раствор додецилсульфата натрия различной концентрации: (a) 0, (b) 0.1, (c) 1, (d) 5, (e) 80 ммоль/л; [138]; (II) разделение золотых НЧ с размерами 5, 15 и 20 нм методом препаративного колоночного гель-электрофореза. [134]

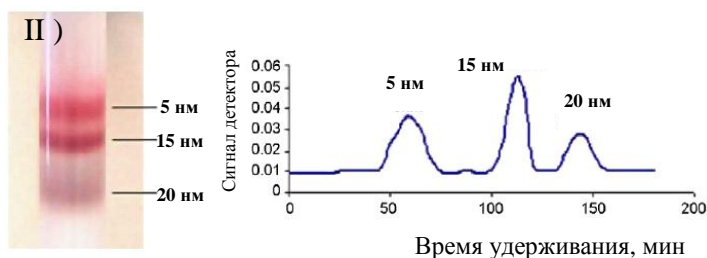


Таблица 2. Преимущества и недостатки методов, применяемых для характеристики размеров, полидисперсности и геометрических характеристик МНЧ [15]

Метод измерений	Диапазон размеров НЧ, с которыми работает метод	Преимущества	Недостатки
динамическое рассеяние света (ДРС)	1 нм–5 мкм	<ul style="list-style-type: none"> - небольшое время измерений, измерения могут быть автоматизированы - подходит для рутинных измерений - при измерении образец не разрушается и не меняет свойств (при необходимости далее может быть подвергнут дополнительным исследованиям) - размеры частиц определяются непосредственно в растворе (с учетом сольватной оболочки), что исключает возможную агрегацию при высушивании образца 	<ul style="list-style-type: none"> - чувствительность к механическим колебаниям - потеря селективности при относительно низком уровне сигнала - не очень хорош для полидисперсных образцов, поскольку вклад в рассеяние сильно возрастает (степенная функция) с увеличением размера частиц
просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	0,5 нм–1 мкм	<ul style="list-style-type: none"> - способен выявить напрямую информацию о размерах и структуре НЧ 	<ul style="list-style-type: none"> - количественный результат измерений размеров НЧ зависит от объема выборки

		<ul style="list-style-type: none"> - дает количественный результат по распределению НЧ по размерам - разрешение метода в целом выше, чем у сканирующей микроскопии 	<ul style="list-style-type: none"> - метод дорогой и затратный по времени - только черно-белые изображения - из-за необходимости высушивания образцов возможна агрегация и изменение размеров и формы частиц (по сравнению с исходной суспензией)
сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	выше 20 нм	<ul style="list-style-type: none"> - прибор более прост в применении в сравнении с ПЭМ - можно получить трехмерное изображение МНЧ - изображения обладают хорошей глубиной резкости - с прибором СЭМ возможно соединение иных приборов для получения он-лайн более полной информации об объекте исследования 	<ul style="list-style-type: none"> - разрешение метода в целом ниже, чем у ПЭМ - из-за высушивания образцов возможна агрегация НЧ
термомагнитные измерения	10 нм-50 нм	<ul style="list-style-type: none"> - метод показывает размеры исследуемых НЧ 	<ul style="list-style-type: none"> - косвенные измерения - результаты основаны на допущениях математической модели, лежащей в основе расчета распределения - пренебрегает дипольными взаимодействиями НЧ-НЧ, которые увеличивают кажущуюся температуру блокировки.

темнопольная микроскопия	5 нм-200 нм	<ul style="list-style-type: none"> - возможность прямого визуального наблюдения оптического сигнала, эмитируемого НЧ 	<ul style="list-style-type: none"> - требуется дополнительное покрытие НЧ одним из благородных металлов из-за наличия явления поверхностного плазмонного резонанса при видимой длине волны - эффективность метода зависит от возможности отследить НЧ оптически - полученные значения размеров НЧ выше, чем для ПЭМ и ДРС методов
атомно-силовая микроскопия (АСМ)	1 нм –1 мкм	<ul style="list-style-type: none"> - метод обеспечивает трехмерную визуализацию поверхностного профиля НЧ - НЧ для возможности наблюдения при помощи АСМ не требуют особой обработки - не требуется вакуумирования образца - разрешение метода в целом выше, чем у СЭМ 	<ul style="list-style-type: none"> - конечное изображение генерируется из единичного скана - на единичное сканирование требуется несколько минут - возможность артефактных изображений.
акустическая спектроскопия	1 нм –1 мкм	<ul style="list-style-type: none"> - метод пригоден для исследований дисперсий НЧ с высокой полидисперсностью 	<ul style="list-style-type: none"> - сильное поглощения акустических волн водой - температурная зависимость - перекрывание полос поглощения. - слабое поглощение при коротких длинах волн

Метод проточного фракционирования частиц с применением поперечного силового поля (ПФП) имеет уникальные возможности для разделения и оценки физических параметров образцов твердых частиц различной природы: от биополимеров и микроорганизмов до коллоидных и твердых частиц в диапазоне от 1 нм до 100 мкм [139]. Для фракционирования МНЧ в методе ПФП используется градиент внешнего магнитного поля. Разрабатываемый в ГЕОХИ РАН вариант проведения ПФП с использованием вращающихся спиральных колонок различного объема [140, 141] позволяет выделять фракции частиц узкого размерного диапазона в диапазоне как микро-, так и наночастиц применительно к объектам различной природы.

Рентгеновская порошковая дифракция используется для подтверждения предполагаемой кристаллической структуры ядра МНЧ по характерным пикам дифрактограммы [34]. Кроме того, по дифрактограммам может быть рассчитан средний диаметр единичного ядра (кристаллита). Также по характеру дифрактограмм для МНЧ до и после модифицирования [68] может быть сделан качественный вывод о том, затрагивают ли процедуры наращивания оболочек ядро МНЧ и меняются ли его структурные параметры (рис. 13).

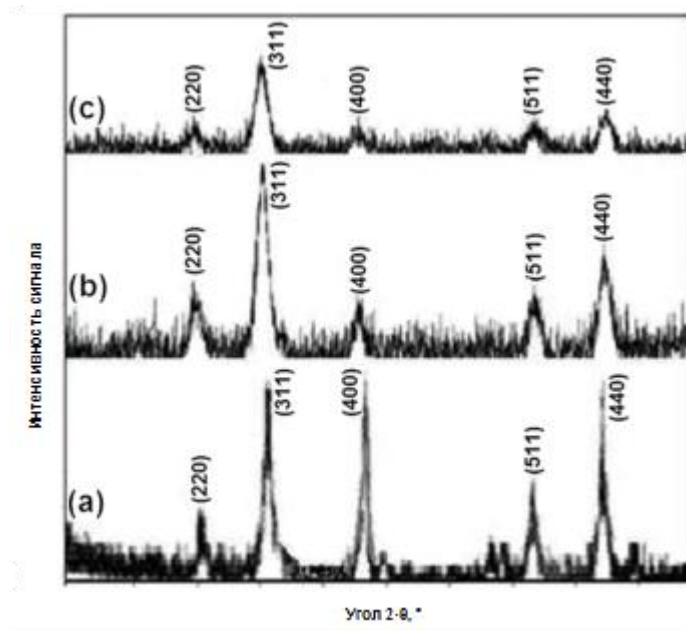


Рис. 13. Дифрактограммы порошка наномagnetита без модифицирования (а); модифицированного цитрат-анионом (б); модифицированного силикагелем (с) [68].

Магнитные свойства МНЧ оцениваются на основе графической зависимости удельной намагниченности вещества от напряженности магнитного поля. Так, по отсутствию показателя остаточной намагниченности образца (графически это выражается в отсутствии петли гистерезиса) можно сделать вывод о том, являются ли исследуемые МНЧ суперпарамагнитными [42,

57, 69]. (рис. 14). Метод широко используется и для оценки снижения намагниченности насыщения после процедур поверхностного модифицирования.

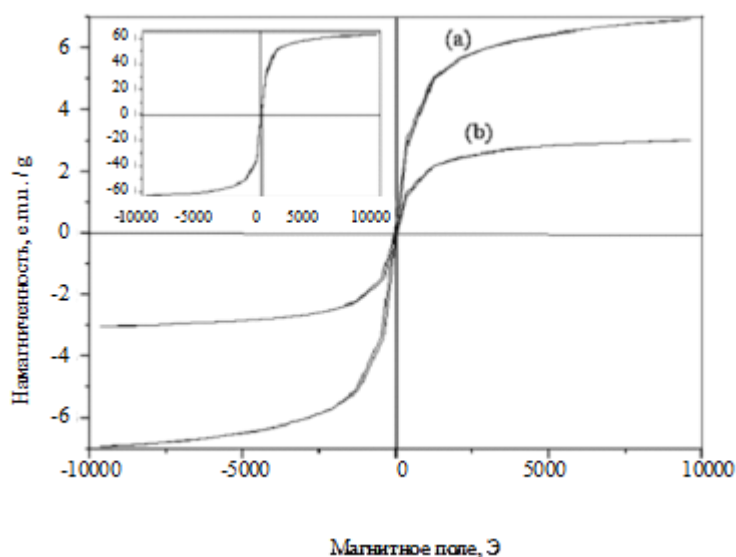


Рис. 14. Кривая намагничивания для магнетитовых НЧ, модифицированных силикагелем (а) и для НЧ состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с ковалентно пришитыми молекулами хитозана (плотность поперечных сшивок 2.5 %) (b) (вставка – кривая намагничивания исходных магнетитовых НЧ в тех же координатах; петли гистерезиса не наблюдается) [69].

Экспериментальное получение температурных зависимостей намагниченности образца (терромагнитные измерения) позволяет косвенным (расчетным) путем рассчитать кривую распределения НЧ по размерам, а также определить температурную точку, ниже которой суперпарамагнетизм НЧ исчезает (т.н. температуру блокировки) [142].

ИК-спектроскопия служит мощным и распространенным инструментом для выявления конкретных химических функциональных групп на поверхности МНЧ [21, 34, 41, 42] и, таким образом, позволяет подтвердить факт и полноту поверхностного модифицирования. Дополнительно данным методом можно определить тип физико-химических взаимодействий между поверхностными группами НЧ и молекулами-модификаторами. Из недостатков можно назвать возможную неоднозначность расшифровки спектров из-за уширения и наложения полос поглощения.

В дополнение к оптическим и спектроскопическим методам, метод низкотемпературной сорбции азота позволяет выявить столь важные параметры МНЧ, как удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам. Метод оказался особенно информативен при разработке путей синтеза и изучении структур сорбентов с упорядоченными мезопорами. Так, в соответствии с теорией, таким сорбентам должна соответствовать изотерма сорбции характерной ступенчатой формы с наличием адсорбционно-десорбционного гистерезиса [80], что соот-

ветствует капиллярной конденсации паров сорбата в цилиндрических, открытых с обоих концов, порах [31, с. 165] и подтверждает пористую структуру НЧ. Показано, что на практике такая форма изотемы сорбции соблюдается как для ММС типа МСМ-41 [143], так и для МНЧ с оболочкой из силикагеля с упорядоченными мезопорами [144]. Рассчитанная по экспериментальным данным дифференциальная зависимость распределения пор по размерам демонстрирует (в полном соответствии с теорией) заявленную высокую степень монодисперсности мезопор с четким максимумом в нанометровом диапазоне (рис 15).

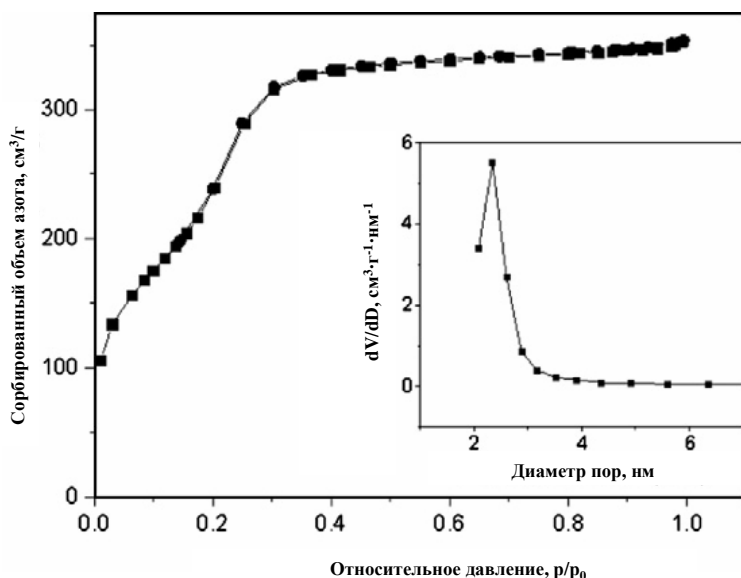


Рис. 15. Изотерма низкотемпературной сорбции-десорбции азота магнитных модифицированных частиц, содержащих мезопоры и дифференциальная кривая распределения пор по размерам, рассчитанная по адсорбционным данным (вставка)[144].

Для расчетов количественных характеристик упорядоченной мезопористой структуры используется метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ). При наличии, к примеру, гексагонально упорядоченных пор рентгеновская дифрактограмма будет иметь характерный вид, показанный на рис. 16. Абсциссы 3-х обозначенных пиков (которые соответствуют плоскостям дифракции (10), (11) и (20), соответственно) в этом случае будут соотноситься как $1 : (3)^{1/2} : 2$. Из положения первого пика (q_0) возможно напрямую определить расстояние (a) между центрами соседних цилиндрических пор по формуле: $a = (2/31/2)(2\pi/q_0)$, из отношения абсцисс 2-го и 3-го пиков может быть рассчитан размер пор [146]. Следует отметить, что природа материала, заполняющего пустоты между мезопорами, не имеет принципиального значения, не обязательно также наличие у него кристаллической структуры (так, в результате золь-гель синтеза, очень часто применяемого для получения ММС, получают частицы аморфного силикагеля). В случае МРРИ наличие дифракционной картины имеет место именно за счет надатомного дальнего порядка из-за наличия упорядоченных однородных мезопор.

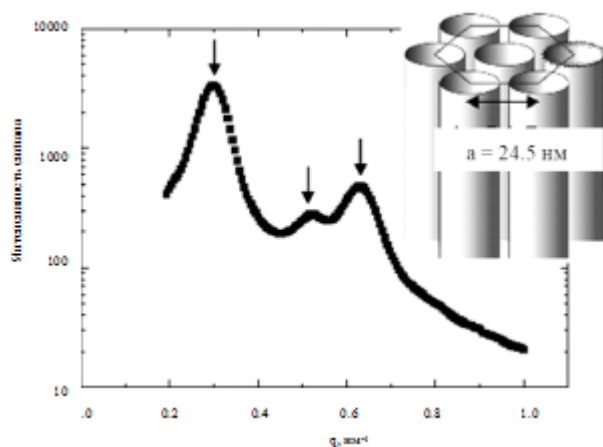


Рис. 16. Типичная дифрактограмма МРРИ для структур с гексагонально расположенными мезопорами (параметр q рассчитывается по формуле $q = 4 \cdot \pi \cdot \sin\theta / \lambda$) [145].

2.2. Основные закономерности образования и методы изучения поверхностных упорядоченных структур в составе ММНЧ

Одним из ключевых подходов в области синтеза НЧ является использование т.н. “bottom-up” (“снизу вверх”) технологий для направленного, воспроизводимого и контролируемого получения наноматериалов с заданными свойствами [147, 148]. В данной технологии реализуется принцип самопроизвольного образования НЧ из атомов и молекул, т. е. укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера в противоположность т.н. “top-down” (“сверху вниз”) подходу, подразумевающему измельчение более крупных частиц до необходимого размера. Последний вариант является более длительным и энергозатратным.

Для успешного получения модифицированных НЧ (в частности, модифицированных МНЧ) с применением “bottom-up” технологии решающее значение имеет вопрос управления самосборкой формирующих оболочку МНЧ молекул за счет контроля макроскопических параметров и условий синтеза (температура, концентрация, химическое строение реагентов и т. п.). Один из путей для эффективного создания таких самоорганизующихся систем – использование способности к самосборке и самоорганизации, характерной для молекул ПАВ. Вопрос изучения теоретических закономерностей самопроизвольного формирования упорядоченных поверхностных структур с использованием ПАВ на поверхностях раздела фаз “раствор – твердый сорбент”, по нашему мнению, заслуживает отдельного рассмотрения,

Закономерности сорбции молекул ионных ПАВ из водных растворов на поверхности раздела твердое тело-жидкость – предмет научного интереса [149-152] по причине важности данных процессов при получении различных материалов: керамик, фармацевтических композиций, для стабилизации суспензий, в производствах, связанных с минеральной флотацией. С 1990-х годов становятся актуальными исследования по модифицированию ПАВ минеральных сорбентов, имеющие целью получение дешевого, универсального и эффективного инструмента для удаления из водных природных объектов *in situ* разнообразных антропогенных токсикантов

[153-155]. Также подобные материалы интенсивно рассматриваются в качестве новых сорбционных материалов для аналитических применений [156-158].

Изотермы сорбции ПАВ на минеральных сорбентах. К настоящему времени опубликовано большое количество экспериментальных данных по равновесной сорбции ионных ПАВ на неорганических коллоидных суспензиях различной природы (таких, как оксид алюминия [159, 160], силикагель [161, 162], селенид цинка и гематит [163], магнетит [164] и др.). На основе обобщения данных были выявлены схожие закономерности сорбции ионных ПАВ на гидрофильных противоположно заряженных поверхностях минеральных сорбентов и предложены модели сорбции, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные: так называемые “двухступенчатая” (two-step adsorption isotherm) и “четырёхступенчатая” (four-region adsorption isotherm) [165]. Основными движущими силами сорбции в обоих случаях являются электростатические и гидрофобные взаимодействия.

Согласно “четырёхступенчатой” модели [159, 166] в полностью логарифмических координатах на графике изотермы можно выделить четыре основных линейных участка (рис. 17). Участок I отвечает адсорбции единичных молекул ПАВ при низких концентрациях последних в фазе раствора за счет кулоновских сил притяжения. Участок II характеризуется более интенсивной сорбцией, при этом молекулы ПАВ формируют отдельные поверхностные упорядоченные агрегаты, имеющие монослойное строение. Частицы становятся более гидрофобными и агрегативно менее устойчивыми в водных средах. На участке III насыщение поверхности адсорбированным монослоем ПАВ завершается; сорбция идет за счет роста и слияния полученных поверхностных структур, при этом помимо монослойных (гемимицелл) за счет гидрофобных взаимодействий формируются бислойные структуры (адмицеллы). На IV участке (изотерма выходит на плато) происходит окончательное формирование бислойных структур. Точка перехода III → IV, как правило, соответствует критической концентрации мицеллообразования данного ПАВ в растворе при тех же условиях опыта. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ на участке IV изменений в сорбции уже не происходит, а повышается концентрация мицелл в объеме фазы раствора.

Приведенные закономерности сорбции справедливы при условии противоположных зарядов исходных НЧ и молекул ПАВ. Это достигается за счет подбора как конкретного сорбата (ПАВ) и сорбента (НЧ), так и условий сорбции.

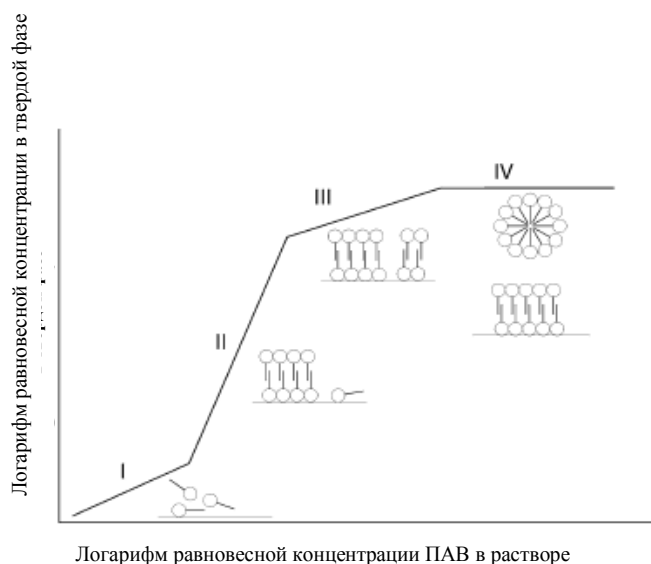


Рис. 17. Схематическое изображение типичной изотермы сорбции ПАВ на минеральных сорбентах (“четырёхступенчатая” модель) [166].

В упрощенном виде поверхностные упорядоченные структуры можно представить как сплошные моно- или бислои из молекул. Первый (внутренний) слой образуется за счет сил электростатического притяжения полярных частей молекул ПАВ и противоположно заряженной поверхности НЧ, неполярные “хвосты” молекул ПАВ при этом ориентируются по направлению к фазе раствора и за счет дополнительных латеральных (боковых) гидрофобных взаимодействий самопроизвольно образуют сплошную упорядоченную монослойную структуру. Далее бислой формируется путем гидрофобных взаимодействий располагающихся рядом “хвостов” внутреннего и внешнего слоев, полярные группы внешнего слоя ориентированы в фазу раствора [165, 166].

Достаточно близка к описанной “четырёхступенчатой” “двухступенчатая” модель, согласно которой изотерма имеет две области плато (соответствующие областям II и IV рис. 18 соответственно), указывающие, по мнению авторов, на полностью раздельное формирование геми- и адмицелл. Однако обе модели склонны к значительному упрощению при описании поверхностных структур [165]. В реальности же молекулярные упаковки поверхностных мицеллярных структур могут обладать менее упорядоченным строением, которое соответствует минимальным энергетическим затратам на их формирование [167, с. 171-173], причем структурные различия между моно- и бислоями уже не столь однозначны (рис. 18). Безусловно, более ясное представление о строении поверхностных функциональных слоев в каждом конкретном случае может дать сочетание сорбционных опытов с дополнительными видами исследований полученных наноматериалов. В качестве таких методов с успехом используются термогравиметрические исследования, измерения электрокинетического потенциала, изучение устойчивости полученных коллоидов к седиментации, их гидрофобности, компьютерное моделирование

взаимодействий ПАВ - поверхность, некоторые спектроскопические методы. Такие методы будут подробнее охарактеризованы ниже.

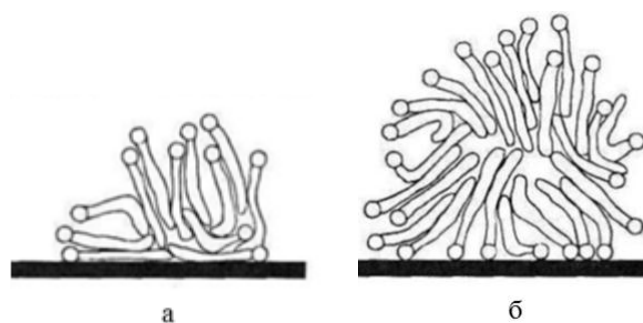


Рис. 18. Приближенное к действительности строение гемимицеллярных (а) и адмицеллярных (б) поверхностных структур [167].

Принцип термогравиметрического анализа основан на постоянном мониторинге убыли массы исследуемого образца при его программируемом нагреве в инертной среде. Так, для “бислойных” МНЧ, последовательно модифицированных двумя разными видами ЖК (C_9-C_{13}), наглядно показано, что потеря массы частицами при нагреве проходит в две отдельные стадии (т. е. “послойно”). Установлено, что температура испарения внешнего слоя ЖК растет с увеличением длины углеродной цепочки молекулы ЖК, температура испарения внутреннего слоя при этом практически постоянна и не зависит от вида ЖК внешнего слоя [63]. Таким образом, продемонстрирована различная энергия межмолекулярных взаимодействий “МНЧ-ЖК” и “ЖК-ЖК” (т. е. “ядро-внутренний слой” и “внутренний слой-наружный слой”). Рассчитанная по убыли массы плотность упаковки молекул ЖК составила $21-24 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$, что очень близко к плотности сплошного мономолекулярного слоя ЖК для раздела фаз “вода-воздух” ($20-22 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$). Весьма близкие результаты были получены для маггемитовых НЧ (модификатор – ОК и олеиламин) [168]. Однако применение этого метода, разумеется, существенно ограничено необходимостью использовать только летучие и неразлагаемые при нагреве ПАВ.

Величина электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) также служит важной характеристикой как поверхности НЧ, так и сил межчастичного взаимодействия [34, 60, 169-174]. На рис. 19 показана типичная зависимость потенциала НЧ от добавленного количества модификатора (т. е. фактически от степени модифицирования поверхности НЧ), которая качественно подтверждает вышеприведенные выводы из “четырёхступенчатой” модели сорбции. Эта зависимость демонстрирует уменьшение абсолютной величины потенциала до 0 (формирование гемимицелл, нейтрализация начального заряда НЧ), изменение знака заряда поверхности (начало формирования адмицелл) и выход зависимости на плато (окончание формирования адмицелл, насыщение поверхности веществом-модификатором). Экспериментально показано, что такая зависимость характерна для разных НЧ и поверхностно-активных модификаторов.

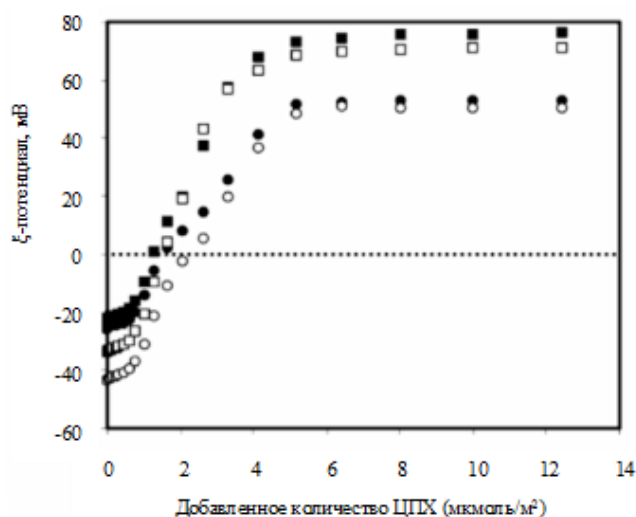


Рис. 19. Зависимость ζ -потенциала частиц керамической глазури от количества модификатора (цетилпиридиний хлорида (ЦПХ)): ● pH 7; 0.1 M NaCl; ○ pH 9; 0.1 M NaCl; ■ pH 7; 0.001 M NaCl; □ pH 9; 0.001 M NaCl [169].

Поскольку абсолютное значение ζ -потенциала является важным фактором агрегативной устойчивости коллоидных систем, в ряде статей были сопоставлены и прослежены изменения электрокинетических свойств НЧ и устойчивости коллоидных водных систем, а также гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности НЧ при разных степенях модификации. Так, показано [170, 173], что при $\zeta \rightarrow 0$ резко увеличивается размер получившихся частиц (с 120 до ~ 3500 нм) и их полидисперсность. Таким образом, за счет полной нейтрализации заряда НЧ происходит значительная потеря их агрегативной устойчивости. Рассчитанная степень модифицирования при этом составила 92,5 % от максимально плотного монослоя. При более глубокой степени модифицирования (по достижении максимального ζ -потенциала +40 мВ) наблюдали практически полное редиспергирование НЧ. С ростом адсорбции ПАВ на НЧ также характерным образом изменяется смачиваемость модифицированной поверхности. При помощи измерений краевого угла было показано [173], что угол смачивания для исходных НЧ близок к 0 (практически полное смачивание поверхности водой), далее резко возрастает, достигая максимума (~ 86°) в точке изотермы, отвечающей полному формированию монослоя (максимально гидрофобная поверхность). Далее величина угла падает и выходит на плато в точке, отвечающей формированию бислоя (окончательному насыщению поверхности НЧ молекулами модификатора). Таким образом, теория послойного формирования упорядоченных поверхностных структур полностью подтверждается упомянутыми экспериментальными данными.

Метод флуоресцентных зондов основан на изменении спектров флуоресценции молекул-зондов при изменении структуры микрогетерогенной среды, т. е. в нашем случае структуры упорядоченных агрегатов из молекул ПАВ. Сами зонды внедряются в эти агрегаты за счет сольубилизации. Таким образом, метод можно использовать при изучении процессов самосборки молекул ПАВ и структуры ассоциатов, образующихся при этом. На примере систем “катионы алкилтриметиламмония – оксид алюминия” (молекулярный зонд – пирен) [159] и “додецил-

сульфат натрия – оксид алюминия” (молекулярные зонды – пирен и динафтилпропан) [175] были рассчитаны числа агрегации поверхностных структур для разных точек изотермы сорбции. Показано, что в обоих случаях на участке II изотермы числа агрегации остаются практически постоянными, тогда как на участке III наблюдается их увеличение. Данный факт вполне согласуется с “четырёхступенчатой” моделью сорбции, согласно которой, на участке II происходит преимущественно увеличение числа агрегатов, а на участке III – преимущественно их рост [175].

Возможность напрямую визуализировать поверхностные агрегаты на твердых субстратах появилась с развитием методом АСМ. Так, были изучены [165, 176] системы катионы алкилтриметиламмония – гидрофильная поверхность (слюда, силикагель и целлюлоза). Было показано, что в области, отвечающей формированию адмицелл (бислойных образований), формируются дискретные упорядоченно расположенные мицеллоподобные поверхностные структуры (рис. 20), в зависимости от конкретного модификатора и его поверхностной концентрации – сферические либо палочковидные.

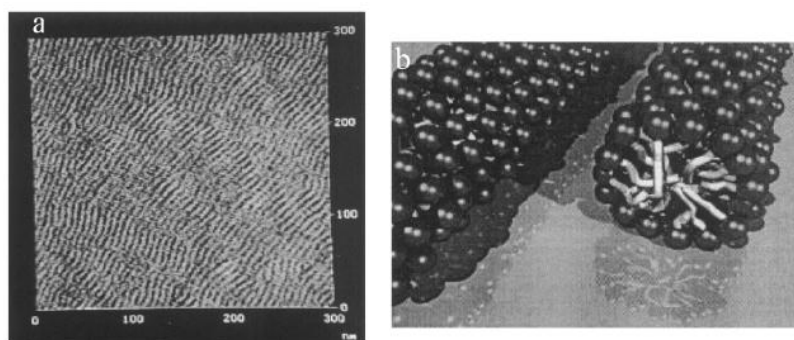


Рис. 20. а) изображение, полученное методом АСМ (в растворе 1,8 мМ ЦТАБ); б) схематическое изображение цилиндрических поверхностных структур, образуемых при сорбции ЦТАБ [165]

Количественно процесс сорбции ПАВ наиболее просто можно охарактеризовать безразмерной величиной θ , численно равной заполнению поверхности; величина θ в диапазоне от 0 до 1 показывает формирования монослоя, от 1 до 2 – бислоя. Параметр θ вычисляется как отношение максимально достижимой величины адсорбции (на участке IV изотермы сорбции) к емкости предельно сжатого монослоя (из молекул того же ПАВ) на поверхности раздела вода-воздух. Последний параметр хорошо изучен и систематизирован для большого числа ПАВ. Для расчета θ , таким образом, достаточно обладать данными об удельной площади поверхности НЧ. Согласно вышеприведенной модели сорбции ПАВ, величина θ при выходе изотермы на плато теоретически должна асимптотически стремиться к 2 [177] (рис. 21-а). Таким образом, появляется возможность количественно оценить, насколько модель сорбции, основанная на самосбор-

ке молекул ПАВ в плотные моно- и бислои, соответствует действительности в каждом конкретном случае. В итоге по результатам проведения серии сорбционных экспериментов можно спрогнозировать вероятную структуру поверхности, а следовательно, и оценить потенциальные свойства полученных НЧ. Однако при анализе литературных данных по упорядоченной сорбции ионных ПАВ на минеральных сорбентах почти не было обнаружено использования данного подхода на практике. Так, в работе [178] были сопоставлены величины равновесной сорбции ОК на железных НЧ и соответствующие значения θ . При анализе экспериментальной зависимости (рис. 21-б) можно отметить наличие промежуточного плато при $\theta \rightarrow 2$, что соответствует вышеприведенным теоретическим представлениям, однако далее сорбция возрастает, θ достигает 6-7. При этом, как видно из рисунка, существенно возрастает ошибка определения равновесных параметров сорбции. В данном случае это может быть связано с дальнейшей сорбцией на НЧ агрегатов ОК различного размера.

Применение рассмотренных методов исследования в различных сочетаниях к изучаемым ММНЧ позволяет однозначно определить структуру поверхности наноматериалов. Это – ключевое условие для успешного прогнозирования сорбционных свойств ММНЧ и решения при помощи последних практических сорбционных задач. Некоторые из таких актуальных задач будут рассмотрены далее.

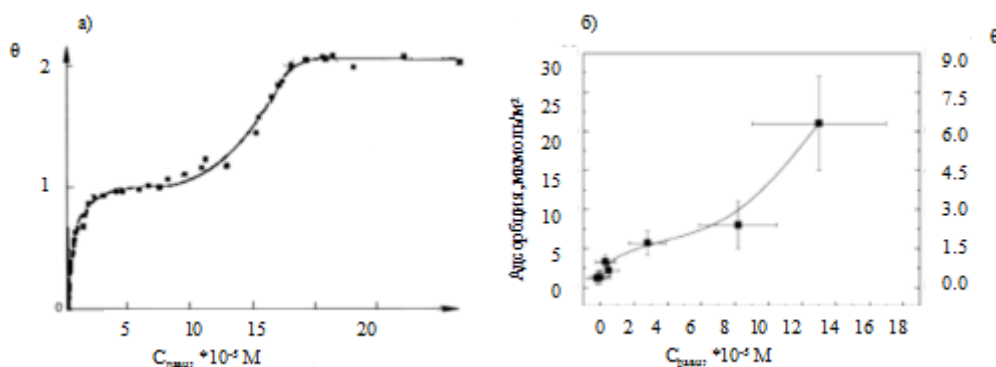


Рис. 21. Примеры изотерм сорбции ПАВ в координатах $\theta - C_{\text{РАВН}}$ для систем “биотит – хлорид тетрадециламмония” (а) [177] и “ОК – порошок железа” (б) [178].

Синтез поверхностных упорядоченных структур при МВ-нагреве. Вопрос о влиянии МВ-излучения на процессы поверхностной модификации упорядоченными структурами – вопрос, практически не отраженный в литературе, причем ни МВ-модифицирование МНЧ, ни МВ-модифицирование с целью получения новых сорбционных материалов для аналитических целей ранее не исследовалось. Так, методом ЭМ показано, что МВ-модифицирование кремниевой нанопроволоки золотыми НЧ в присутствии S-содержащих лигандов приводит к более гладкой (на наноуровне) поверхности. Количественно это выразалось в меньшем количестве дефектов

на единицу длины, так и в меньшем размере самих дефектов в случае МВ-обработки (в течение 10 мин). В качестве методов сравнения рассматривалась ультразвуковая обработка (3 ч) и химическое травление поверхности цианидом калия (1 ч) [179]. Изменение свойств поверхности золотых подложек, МВ-модифицированных S-содержащими лигандами, определяли по изменению краевого угла смачивания поверхности водой и затем подтверждали исследованиями качественного и количественного состава поверхностного слоя. ИК-спектроскопия выявила плотноупакованную организованную структуру монослоя, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено образование химических связей Au-S [180]. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения краевого угла смачивания были задействованы также и работе [181] (модифицируемый объект – кремниевая подложка, модификатор – перфтордецилдиметилхлоросилан). Было показано, что за 6 мин МВ-модифицирования формируется оболочка, по свойствам сравнимая с таковой при обычном нагреве в течение десятикратного большего времени. Также АСМ МВ-модифицированных подложек (время обработки 6 мин) выявила формирование более равномерного поверхностного слоя (по сравнению с временем обработки 2 мин) с толщиной около 1,5 нм, что сравнимо с длиной молекулы модификатора (~1,34 нм), что доказывает формирование плотно упакованного монослоя уже за 6 минут МВ-обработки. Визуализация поверхностных структур (модификатор – ароматические тиолы) методом АСМ показала, что наличие МВ-обработки при прочих равных условиях (55 °С, выдержка 30 мин) приводит к появлению упорядоченных поверхностных агрегатов размерами от нм до десятков нм на ~ 30 % исследованной поверхности [182].

Как видно, исследования влияния МВ-излучения именно на упорядоченность поверхностного модифицирующего слоя немногочисленны. Однако даже из проанализированных данных можно сделать вывод о том, что 1) параметры модифицированной поверхности при МВ-процессе по крайней мере не хуже, чем при гораздо более длительных традиционных способах нагрева и 2) в ряде случаев при МВ-синтезе получены более упорядоченные надмолекулярные поверхностные структуры. Упорядоченное строение поверхностных структур будет напрямую определять их сорбционную активность (как явление солубилизации определяется упорядоченным строением мицелл ПАВ в водных растворах [31]). Поэтому исследования упорядоченных оболочек ММНЧ – актуальная задача для создания сорбционных наноматериалов с прогнозируемыми и воспроизводимыми поверхностной структурой и свойствами. Исследования поверхностного модифицирования при помощи ПАВ может служить моделями для исследования различных вариантов связи между структурой поверхности ММНЧ и их сорбционными свойствами. Поэтому в экспериментальной части работы значительное внимание будет уделено именно упорядоченным поверхностным структурам, получаемым по принципу самосборки в условиях МВ-синтеза.

Глава 3. Примеры практического использования ММНЧ

3.1. Наноматериалы для аналитического концентрирования микропримесей из растворов

Описанные в литературе варианты комплексного подхода к определению различных аналитов с использованием ММНЧ для предварительного сорбционного концентрирования являются достаточно однотипными. Практически все они включают следующие основные стадии: разработку путей синтеза ММНЧ с необходимыми параметрами и его проведение, установление необходимых физико-химических и структурных параметров полученных наноматериалов. Далее наступает очередь сорбционных экспериментов: устанавливаются оптимальные параметры сорбционного извлечения аналитов на модельных системах, параметры аналитического окончания, а также аналитические характеристики предлагаемой методики (линейность градуировочной зависимости, предел обнаружения, относительная погрешность измерений). Далее при переходе к реальным системам оценивается правильность результатов (как правило, методом добавок) определения и оцениваются возможные преимущества методики определения в целом по сравнению с аналогами по всей совокупности полученных данных.

Примеры использования ММНЧ для предварительного концентрирования при определении органических и неорганических аналитов вместе с метрологическими показателями (ПО, ОСКО, квадрат коэффициента корреляции градуировочной характеристики R^2) приведены в табл. 3 и 4.

Все рассмотренные примеры, кроме того, объединяет следующие факторы: самостоятельный синтез и последующая модификация НЧ под каждый конкретный тип аналита и проведение концентрирования в статическом режиме. Это демонстрирует два явных преимущества ММНЧ типа “ядро-оболочки”: 1) возможность синтезировать нужный тип сорбента самостоятельно, при помощи сравнительно простых процедур и доступных реактивов и 2) простоту манипулирования навеской сорбента за счет использования внешнего магнитного поля. Источником последнего может выступать обычный неодимовый магнит.

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. На процесс влияют кинетические, термодинамические, гидродинамические характеристики системы, а также форма и размер частиц сорбента [183].

Преимущество обычного статического варианта концентрирования – простота метода. Главный недостаток – длительность разделения фаз сорбента и раствора фильтрованием. При использовании магнитных сорбентов стадия фильтрования исключается, тем самым ускоряется

пробоподготовка в целом. За счет эффективности отделения магнитного сорбента от раствора в методе можно использовать большие объемы анализируемого раствора, тем самым снизить предел обнаружения. Для динамики же ключевым затруднением часто является существенное замедление процесса из-за необходимости пропускать анализируемый раствор через слой мелкодисперсного сорбента. Кроме того, для динамики характерно неравномерное распределение аналита (аналитов) по объему сорбента. Далее в экспериментальной части был задействован именно статический вариант магнитного сорбционного концентрирования.

Принцип проведения магнитного твердофазного концентрирования в статическом режиме (рис. 22) вне зависимости от вида ММНЧ (типа поверхностных групп), конкретного аналита, объема исследуемого раствора и навески сорбента будет совершенно одинаков во всем рассмотренных вариантах применения.

Приведенные в табл. 3 и 4 показатели демонстрируют эффективность аналитического подхода, основанного на самостоятельном синтезе в лаборатории необходимого количества ММНЧ с выбранным типом модифицирующей оболочки и их использовании в качестве сорбционного материала в статическом режиме. Из приведенных ниже примеров видно, что такой подход вполне эффективен по отношению к большому числу аналитов, являющихся приоритетными загрязнителями окружающей среды.

Стоит отметить, что для создания функциональных оболочек ММНЧ сорбционно-аналитического назначения в методиках, перечисленных в табл. 3 и 4 чаще всего использовались либо SiO_2 -оболочки с дополнительным ковалентным введением функциональных групп (C_{18} , меркаптопропионовая кислота (МПК)), либо формирования упорядоченных слоев ПАВ, т. е. типы модифицирующих оболочек, описанные ранее в главе 1.

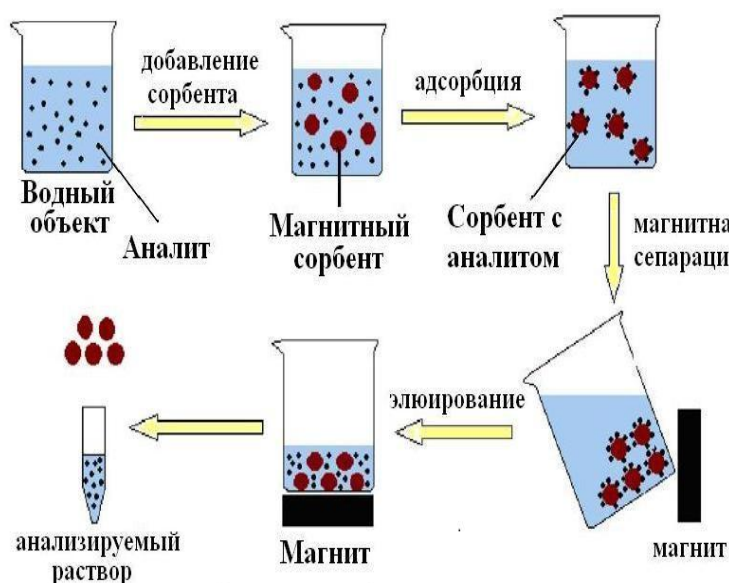


Рис. 22. Схема процедуры твердофазного концентрирования с использованием ММНЧ [189].

Таблица 3. Концентрирование компонентов из водных растворов с последующим определением на ММНЧ-сорбентах различного строения аналитов

Тип ядра ММНЧ	Тип оболочки (оболочек) ММНЧ (по порядку от внутренней к внешней)	Аналит (аналиты)	Аналитическое окончание	Условия сорбционного извлечения	Аналитические показатели метода	Ссылка
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ковалентно привитый N-метилимидазол	3-хлорфенол 2,4-дихлорфенол пентахлорфенол	ВЭЖХ-СФ	Масса сорбента 100 мг Объем раствора 100-300 мл; сорбция 10 мин, рН 8. Элюент – метанол (рН 10); 3*2 мл	R ² 0,9918-0,994 (2-100 мкг/л каждого аналита в воде) ПО 0,2-0,35 мкг/л ОСКО 2,4-9,6 %	184
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ковалентно привитые C ₁₈ -группы	эргостерол	ГХ-МС	Масса сорбента 1 мг Объем раствора 1 мл Сорбция 5 мин при 50 °С Элюент – н-гексан (3*0,1 мл)	R ² > 0,999 (0,1-10 мкг/мл в р-ре для омыления (5 % NaOH в смеси CH ₃ OH : H ₂ O (95:5)) ПО 0,01 мкг/мл ОСКО 2,4-9,6 %	185
Fe ₃ O ₄	декановая кислота (бислой)	триазиновые пестициды (прометрин, атразин, пропазин, тербутрин)	Капиллярная ВЭЖХ-МС-МС	Объем раствора 400 мл Сорбция 10 мин	R ² 0,991-0,999 (0,03-50,0 нг/мл каждого аналита) ПО 0,01-0,03 нг/мл ОСКО 2,3-3,7 %	61
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ковалентно привитые C ₁₈ -группы	метил-преднизолон	ВЭЖХ-ДДМ	Масса сорбента 2 мкг Сорбция 8 мин	R ² > 0,999 (0,1-4 мкг/мл) ПО 0,01 мкг/мл ОСКО 3,6-4,5 %	186

Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ковалентно привитые C ₁₈ -группы	ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Масса сорбента 60 мг Сорбция 15 мин Десорбция CH ₂ Cl ₂ (3*2 мл)	R ² 0,997-0,999 (0,5-1500 мкг/г каждого аналита) ПО 0,5-1,0 нг/г ОСКО 2,1-5,6 %	187
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ковалентно привитые C ₁₈ -группы	ПАУ	ГХ-МС	Объем раствора 20 мл Масса сорбента 50 мг Гексаном (3*1,5 мл)	R ² 0,993-0,998 (по 10-800 мкг/г каждого ПАУ в воде) ПО 0,8-36 мкг/л ОСКО 2,0-10 %	188
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. 3-меркапто-пропилтриметоксисилан	Cd, Cu, Hg, Pb	ИСП-МС	Объем раствора 250 мл Масса сорбента 50 мг Сорбция 10 мин при pH 6 Десорбция в течение 2 мин 0,5 мл 1,0 М HCl + 2 % тиомочевины	ПО 24-107 пг/л ОСКО 3,7-9,6 %	189
Fe ₃ O ₄	Тетрадекановая кислота (монослой)	ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Объем раствора 350 мл Масса сорбента 200 мг Десорбция 3 мл (1 мл+ 2 мл) смеси CH ₃ CN:ТГФ (50:50) (30 сек ручное встряхивание + 1 мин выдержка)	R ² 0,997-0,998 (по 0,02-10 мкг/л каждого ПАУ) ПО 0,1-0,25 мкг/л	32
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. Цетилпиридиний бромид (смешанные гемимицеллы)	Cu, Ni, Co, Cd, Pb, Mn (предварительное комплексообразование с 8-оксихинолином)	ЭТААС	Масса сорбента 10 мг Объем раствора 100 мл Сорбция при pH 8,5 (15 мин перемешивание + 3 мин выдержка) Десорбция 250 мкл 1 М HNO ₃ (в метаноле)	R ² 0,994-0,998 (по 7-250 нг/л каждого компонента) ПО 2,3-15,3 нг/л ОСКО 2,3-3,6 %	190

CoFe ₂ O ₄	Олеиновая кислота (монослой)	Солнцезащитные средства (УФ-фильтры) в природных водах	ГХ-МС	100 мг По 100 нг/л Десорбция гексан (2*1,5 мл) рН 3; 30 % NaCl	R ² 0,990-0,999 (по 100 нг/л каждого компонента) ПО 0,2-6,0 нг/л ОСКО 5,6-15,0 %	191
Fe ₃ O ₄	Додецилсульфат натрия (смешанные гемимицеллы)	Флуоксетин	Спектрофлюориметрия	Объем раствора 150 мл Масса сорбента 12 мг Масса ПАВ 5 мг Сорбция при рН 4 в течение 3 мин Десорбция метанолом (1,5 мл 5 мин)	R ² 0,997 (50-1000 мкг/л) ОСКО 1,4 % ПО 20 мкг/л	55
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен через золь-гель процесс при помощи ТЭОС) 2. ЦТАБ или ДТАБ (смешанные гемимицеллы)	Пищевые красители (тартразин, хинолиновый желтый, желтый “солнечный закат”)	ВЭЖХ-СФ	Объем раствора 10 мл Масса сорбента 8 мг Масса СТАБ 1,3 мг Сорбция при рН 8,5 (5 мин перемешивание + 10 мин выдержка) Десорбция 2 мл (метанол + 1 % уксусная кислота)	R ² 0,997-0,998 (5-1000 мкг/л каждого компонента) ПО 1,2-2,5 мкг/л ОСКО 4,4-6,2 %	192
Fe ₃ O ₄	Додецилсульфат натрия (смешанные гемимицеллы)	Лекарственный препарат аторвастатин	ВЭЖХ-СФ	Масса сорбента 50 мг Масса ПАВ 10 мг Объем раствора 100 мл Сорбция 4 мин при рН 3,5 Десорбция CH ₃ CN (2 мл; 1 мин)	R ² > 0,9999 (0,4-500 нг/мл) ПО 0,1 нг/мл ОСКО 1,8-6,8 %	193

Fe ₃ O ₄	1-гексадецил-3-метилимидазолий бромид (1-децил-3-метилимидазолий бромид или ЦТАБ (смешанные гемимицеллы))	ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Масса сорбента 80 мг Объем раствора 300 мл Масса ПАВ 60 мг (C16mimBr или C10mimBr); 70 мг (СТАБ) Сорбция при pH 10 в течение 10 мин Десорбция CH ₃ CN +1 % уксусной кислоты 3*1,5 мл	R ² 0,992-0,998 (1-50 нг/л бензпирена, 5-250 нг/л бензантрацена, 25-1250 нг/л пирена) ПО 0,33-8,33 нг/л ОСКО 3,9-6,9 %	194
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен из силиката натрия) 2. ЦТАБ (смешанные гемимицеллы)	Флавоноид ксантогенол	ВЭЖХ-СФ	Масса сорбента 50 мг Добавленное кол-во СТАБ 0,25-2,5 г/л раствора Сорбция в течение 10 мин при pH 7,0 Десорбция CH ₃ OH +1 % уксусной кислоты 2*1 мл	R ² 0,991 (0,002–1 мг/л) ПО 0,0006 мг/л ОСКО 4,4-7,3 %	66
Fe ₃ O ₄	1. SiO ₂ (получен из силиката натрия) 2. ЦТАБ (смешанные гемимицеллы)	2-хлорфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол	ВЭЖХ-СФ	Масса сорбента 200 мг Добавленное кол-во СТАБ 150 мг/г сорбента Сорбция в течение 60 мин при pH 7 Десорбция 2 мл смеси метанол: 0,05 М HCl (1 : 1)	R ² 0,998-0,999 (0,5-20 мкг/л каждого компонента) ПО 0,02-0,07 мкг/л ОСКО 0,3-2,2 %	195
Fe ₃ O ₄	ЦТАБ (смешанные гемимицеллы)	2-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол пентахлорфенол	ВЭЖХ-ДДМ	Масса сорбента 100 мг Объем раствора 500-700 мл Добавленное кол-во СТАБ 40-80 мг/г сорбента Сорбция в течение 20 мин при pH 9,0 Десорбция CH ₃ OH 4,5 мл (3*1,5 мл)	R ² 0,991-0,993 (0,5-50 мкг/л каждого компонента) ПО 0,11-0,15 мкг/л ОСКО 4,8-5,9 %	196

Fe ₃ O ₄	1-гексадецил-3-метилимидазолий бромид (смешанные гемимицеллы)	2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол	ВЭЖХ-СФ	Добавленное кол-во ПАВ 20-40 мг/г сорбента Масса сорбента 40 мг Объем раствора 200 мл Сорбция при pH 10,0 Десорбция 3*1,5 мл CH ₃ CN +1 % уксусной кислоты (УЗ обработка в течение 20 с при каждой стадии десорбции)	R ² 0,998 (0,625-7,5 мкг/л) ПО 0,12-0,13 мкг/л ОСКО 5,0-6,9 %	197
--------------------------------	--	---------------------------------------	---------	---	--	-----

Таблица 4. Использование магнитного твердофазного концентрирования для определения аналитов в реальных объектах

Аналит	Аналитическое окончание	Образцы	Уровень концентраций аналитов (добавок)	ОСКО, %	Извлечение аналитов, %	Ссылка
хлорфенолы	ВЭЖХ-СФ	Речная, родниковая, водопроводная воды	5 мкг/л	2,4-5,2	70,3-88,8	184
эргостерол	ГХ-МС	Сигаретные фильтры (предварительное омыление при 80 °С, 90 мин)	н/д	н/д	91,0-118 метод сравнения: ЖЖЭ (н-гексан; 3*3 мл)	185
Метилпреднизолон	ВЭЖХ-ДДМ	Плазма крови крыс	0,1-4,0 мкг/мл	2,3-3,1	92,4-96,3	186
ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Почвы	0-500 нг/г	0,6-5,5	68,5-92,4 (предварительная УЗ экстракция ацетоном в течение 30 мин)	187
ПАУ	ГХ-МС	Водопроводная вода	по 0,5 мкг/л	< 10	35-91	188

Cd, Cu, Hg, Pb	ИСП-МС	Озерный осадок	0-10 мкг/г	2,7-8,0	93-104	189
		Порошковое молоко	0-20 нг/г	4,8-10	97-104	
		Морская вода	0-5 мкг/л	0,6-6,0	93-101	
ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Речная вода	0-10 мкг/л	1,0-6,0	85-94	32
Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) (предварительное комплексобразование с 8-оксихинолином)	ЭТААС	Поверхностные воды			93-113	190
Солнцезащитные средства (УФ-фильтры)	ГХ-МС	в природных водах	По 500 нг/л каждого компонента	1-21	63-125	191
Флуоксетин	Спектрофлуориметрия	Поверхностные воды			98-104	55
		Моча	н/д	н/д	80-85	
Пищевые красители (тартразин, хинолиновый желтый, желтый "солнечный закат")	ВЭЖХ-СФ	Продукты питания (десерты, соки, мороженое)	По 0,1 мг/л	3-6	80-102	192

Лекарственный препарат аторвастатин	ВЭЖХ-СФ	Водопроводная вода	50-100 мкг/л	н/д	89-92	193
		Плазма крови	5-300 мкг/л	н/д	88-103	
		Моча	50-100 мкг/л	н/д	108-109	
ПАУ	ВЭЖХ-ФЛД	Речная вода	24-600 нг/л	2,8-8,0	77-105	194
		Озерная вода	24-600 нг/л	3,8-9,2	76-105	
Ксантогуломол	ВЭЖХ-СФ	Образцы пива	0,1 мг/л	3,7-7,4	90-103	66
2-хлорфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол	ВЭЖХ-СФ	Образцы водопроводных, поверхностных и промышленных вод	4-8 мкг/мл каждого компонента	2,5-4,1	95,0-99,0	7195
2-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол пентахлорфенол	ВЭЖХ-ДДМ	Образцы водопроводных и поверхностных вод	0,6 мкг/л	3,2-3,6	82,0-98,0	196
2,4-дихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол	ВЭЖХ-СФ	Образцы водопроводных и поверхностных вод	0,35-0,75 мкг	1,3-3,3	74-90	197

Разработка новых вариантов комбинированных методик определения микрокомпонентов в водных средах – задача современной аналитической химии, не теряющая актуальности. Необходимость быстрого, часто многоэлементного определения микропримесей (часто на фоне значительных матричных компонентов) предъявляет все растущие требования к стадии концентрирования. Одним из путей дальнейшего усовершенствования комбинированных аналитических схем с предварительным концентрированием является метод твердофазного концентрирования с использованием ММНЧ. Многообразие типов магнитных наночастиц, простота и эффективность рассмотренных здесь путей их синтеза и последующего модифицирования, методы исследования структуры МНЧ дали химикам-аналитикам мощный инструмент для решения сорбционных задач.

3.2. Сорбционное извлечение загрязнителей различной природы для решения экологических и технологических задач

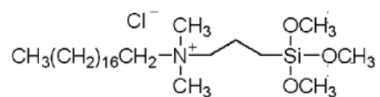
Одна из самых больших проблем XXI века, с которой сталкивается глобальное общество – постоянно возрастающее загрязнение водных ресурсов в общемировом масштабе. Быстрый рост индустриализации, увеличение численности населения и изменение образа жизни людей в конечном счете приводят к беспрецедентному росту уровней загрязнения такими экотоксикантами, как органические красители, тяжелые металлы, пестициды и остатки фармпрепаратов. Широко применяемые ‘традиционные’ технологии водоочистки (химическое осаждение, флотация, гравитационное разделение, экстракция растворителем, ионный обмен и мембранная фильтрация) затратны по времени и стоимости работ и необходимого оборудования, в недостаточной степени эффективны. Сорбционное удаление загрязнителей является в большей степени экономически и технологически оправданным при условии возможности недорогого, крупномасштабного и технологически простого получения сорбента, устойчивости сорбента к условиям внешней среды.

Высокие сорбционные свойства, возможность быстрой и полной магнитной сепарации вкуче с дешевой и относительной простотой получения магнитных ядер и их последующего модифицирования, возможностью регулирования сорбционных свойств в широком пределах сделало их объектом пристального внимания со стороны химиков-экологов. В табл. 5 приведены параметры использования ММНЧ (степень извлечения, время установления равновесия, максимальная сорбционная емкость q_M) для извлечения из водных сред некоторых микрокомпонентов.

Таблица 5. Примеры использования сорбентов на основе ММНЧ для извлечения микрокомпонентов различной химической природы из водных сред

ММНЧ	Извлекаемые в-ва	Объект исследования	Условия извлечения	Параметры извлечения	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{meso-SiO}_2@\text{SH}$	Hg^{2+} Pb^{2+} Ag^+ Cu^{2+}	Озерная, речная, морская, водопроводная воды	C_{TM} 1 мг/л, загрузка сорбента 1 мг на 100 мл раствора pH 6,5 22 °C	q_{M} 1,31 ммоль/г (Hg) 0,44 ммоль/г (Pb) Степень извлечения 95-99 % (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+), 54-66 % (Cu^{2+}) Время установления равновесия 100-120 мин (Hg^{2+} , Pb^{2+})	20
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15}@\text{NH}_2$	Pb^{2+}	Модельные растворы	25 мг сорбента 50 мл раствора (C_{Pb} 150 мг/л) pH >4	Время установления равновесия 30 мин q_{M} 243,9 мг/г	21
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SDS}$	Катионные красители тионин, бриллиантовый крезильный синий, янус зеленый	Модельные растворы	50 мл раствора (1-400 мг/л) 70-100 мг сорбента pH 6	Время установления равновесия 4 мин Степень извлечения 85-93 % (десорбция метанолом с уксусной кислотой) q_{M} 166-200 мг/г	198
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{meso-SiO}_2@\text{TPODAC}^1$	Природное органическое вещество	Модельные растворы	2 мг сорбента 10 мл раствора (20 мг/л) 22±2 °C pH > 6	Время установления равновесия около 25-30 ч Степень извлечения 70 % (при 2 ч); 90 % (при 16 ч) q_{M} 53-286 мг/г	199

¹ [3-(trimethoxysilyl)propyl]-octadecyldimethylammonium chloride



Сорбционные свойства предлагаемых материалов в этих работах оценивались путем построения изотерм адсорбции. Аппроксимация полученных экспериментальных изотерм сорбционной моделью Лэнгмюра дает возможность получить расчетную величину максимальной сорбционной емкости q_M (при выходе изотермы сорбции на плато). Эта величина демонстрирует потенциальное сродство магнитного наносорбента к искомому сорбату (сорбатам) и позволяет сделать выводы о предпочтительности того или иного вида ММНЧ-сорбента в каждом конкретном случае. Расчет основывается на уравнении изотермы сорбции Лэнгмюра:

$$q_E = q_M \frac{bC_E}{1 + bC_E}, \text{ где}$$

q_E и C_E – равновесные концентрации сорбата соответственно в фазе сорбента и в фазе раствора; q_M – максимальная сорбционная емкость, b – константа равновесия). Также оценивались кинетические характеристики поглощения, в лабораторных исследованиях время установления равновесия измерялось минутами либо десятками минут.

Для разработки эффективного и экономически рентабельного процесса сорбционной очистки природных водных сред необходимо учитывать устойчивость магнитного сорбента к условиям внешней среды (как химическую, так и механическую). На практике она может быть экспериментально оценена возможностью и эффективностью его многократного использования. Так, в работе [20] продемонстрирована возможность шести циклов работы сорбента при удалении ионов двухвалентной ртути (C_{Hg} 1 мг/л, загрузка сорбента 1 мг/100 мл раствора, pH 6,5, 25 °С) при практически неизменной эффективности извлечения (выше 90 %). В работе [199] при исследовании сорбционного извлечения природного органического вещества в первых 2-х циклах эффективность составила 85 и 83 %, в последующих 3-х – снижалась до ≈ 70 %.

В работе [199] в качестве поверхностно-активного модификатора было использовано тетраалкиламмониевое производное с дополнительно пришитой триметоксисилильной группой (TPODAC). В этом случае за счет ковалентной пришивки молекул ПАВ происходит “фиксация” упорядоченных структур (цилиндрических мицелл) к поверхности НЧ, что обеспечивает большую сохранность модифицирующей оболочки в процессе использования. Упорядоченные молекулы TPODAC будут обеспечивать сорбцию целевых аналитов (природного органического вещества), очевидно, за счет гидрофобных взаимодействий, действуя аналогично, например, ВЭЖХ-сорбентам типа C_{18} . В то же время формирующиеся мезопоры на поверхности ММНЧ (подробнее о темплатном механизме образования мезопор см. главу 1, стр. 24-29) будут обеспечивать большую удельную поверхность сорбента и стерическую доступность молекул сорбатов. Такой подход, основанный на получении мезопористой оболочки, включающей в себя привитый упорядоченный монослой из молекул ПАВ, далее будет использован для получе-

ния и аналитического использования магнитного полифункционального наносорбента с мезопористой оболочкой.

Безусловно, видно, что представленные в табл. 5 виды ММНЧ, поверхностно модифицированные соответствующим образом, приобретают убедительные сорбционные свойства по отношению к поллютантам различного строения, что дополнительно подтверждает потенциальную универсальность и эффективность использования ММНЧ как сорбентов. Однако рассмотренные примеры в основном относятся лишь к лабораторным экспериментам по очистке модельных, достаточно простых по составу водных сред в масштабах, не превышающих десятков или сотен миллилитров исследуемой водной среды и десятков миллиграммов сорбента. Можно привести достаточно обширный перечень таких исследований (к примеру, [200, 201]), однако примеров крупномасштабного использования ММНЧ в природозащитных целях *in situ* гораздо меньше. Можно упомянуть обзорную работу [202], в которой суммированы достижения по применению ММНЧ-сорбентов с различными модификаторами (ОК, силикагель, полимеры) для детоксикации нефтяных загрязнений на воде.

Еще одно потенциально перспективное направление с использованием ММНЧ – разработка новых технологических процессов переработки тяжелого нефтяного сырья с высоким содержанием асфальтенов, затрудняющих нефтепереработку (деасфальтизация). Одним из перспективных направлений развития технологий удаления асфальтенов является использование сверхкритической флюидной экстракции. Ограничением метода является его неселективность по отношению к экстрагируемым веществам. Для повышения эффективности экстракции перспективно использование различных минеральных добавок, которые обладают хорошими сорбционными свойствами, в частности, магнитных наносорбентов [203-205]. Опубликованные данные показывают потенциальный положительный эффект от использования МНЧ для деасфальтизации тяжелых нефтей. Однако вопросы разработки оптимальной структуры сорбента для указанной задачи и (более широко) вопросы сорбционного использования МНЧ в неводных природных средах, таких, как нефть, практически не отражены в опубликованной литературе.

Эффективные экологические и технологические решения с применением сорбционных материалов и технологий, безусловно, востребованы. Потенциально использование ММНЧ может удешевить такие технологии и сделать их более эффективными (за счет подбора модифицирования).

3.3. Магнитные поверхностно-модифицированные наноматериалы для биомедицинских приложений

Особое место наноматериалы с магнитными свойствами в последние годы стали занимать в современной биотехнологии и наномедицине. За счет возможности управления такими материалами *in vivo* при наложении внешнего магнитного поля они могут выступать как управляемые извне носители лекарственных препаратов для доставки к нужным органам-мишеням. [24]. Кроме того, на их основе возможно получать многофункциональные наноматериалы, осуществляющие в организме одновременно несколько функций: контрастирующие агенты для получения изображений методом магнитного резонанса, сенсоров биомолекул и микробиологических объектов (например, раковых новообразований), для гипертермии злокачественных новообразований. Исследования таких лекарственных препаратов уже сейчас приводят к становлению качественно новой области в медицине – тераностики. Функция тераностики - комплексное решение терапевтических и диагностических проблем путём создания препаратов, которые являются одновременно и средством ранней диагностики, и терапевтическим агентом. Тераностика не является исключительно медицинским понятием, это прикладная наука, базирующаяся на стыке многих фундаментальных научных направлений, в том числе и нанотехнологий. Вопросы разработки путей синтеза, выбора состава модифицирующих оболочек, изучения строения и свойств ММНЧ (которые и будут во многом определять эффективность терапевтического использования) – задача в том числе и для наноаналитиков.

Возможность успешного использования ММНЧ в биомедицине и клинической практике налагает некоторые специфические ограничения на их физико-химические параметры и функциональные свойства. Из первых большое значение для рассматриваемых применений имеют: размер ММНЧ и магнитных “ядер” в их составе, степень монодисперсности ММНЧ, наличие суперпарамагнитных свойств, характеристики модифицированной поверхности и стабильность во взвешенном состоянии [27].

Для ММНЧ, используемых для разных видов терапии, крайне важно подтверждение их суперпарамагнитных свойств (отсутствие петли гистерезиса на кривой намагничивания), поскольку это гарантирует отсутствие остаточных сил притяжения после прекращения действия внешнего магнитного поля, и, таким образом, снижает возможность агрегирования отдельных ММНЧ и продлевает время их полезного действия.

Кроме того, очень важен контроль размеров единичного магнитного “ядра” (для проявления у НЧ суперпарамагнитных свойств) и монодисперсности. Размер конечных ММНЧ не должен превышать ~ 200 нм для возможности более длительной циркуляции по кровеносной

системе. Нижний предел ММНЧ ограничен ~ 10 нм, чтобы избежать агрегирования за счет более высокой удельной поверхности и, соответственно, более высокой поверхностной энергии [28].

Стабильность ММНЧ в суспензии, помимо размеров частиц, определяется также типом используемого вещества-модификатора поверхности магнитной НЧ. Однако наиболее распространенные соединения-модификаторы (такие как ОК, лауриновая кислота или синтетические ПАВ (алкансульфо- и алканфосфо-кислоты)) не способны обеспечить стабилизацию ММНЧ в необходимых для успешного использования *in vivo* пределах, поскольку за счет межчастичных гидрофобных взаимодействий в водных средах вероятно значительное слипание частиц. Поэтому требуется дополнительная поверхностная стабилизация (наращивание второй “оболочки”) с использованием более гидрофильных веществ, обладающих, кроме того, биосовместимостью, таких как циклодекстрины, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоли.

В коллоидной стабилизации ММНЧ биомедицинского назначения играет значительную роль заряд поверхности. Для такой стабилизации за счет электростатических взаимодействий часто используется нанесение оболочки из диоксида кремния, который также обладает биосовместимостью. Так, кремнеземом ММНЧ отрицательно заряжены выше изоэлектрической точки кремнезема ($\text{pH} \approx 2$); следовательно, при pH внутренней среды организма (7,2-7,4) ММНЧ стабилизируются за счет кулоновских сил отталкивания [28]. Таким образом, ξ -потенциал также является значимым показателем при изучении дисперсионной стабильности ММНЧ.

Для оценки перспективы ММНЧ в качестве сорбента для конкретного лекарственного препарата (при использовании в качестве направленного доставщика лекарств) статическими модельными опытами предварительно оцениваются сорбционно-десорбционные параметры [200]. При этом более детальное внимание уделяется стадии десорбции из-за необходимости поддержания стабильной нетоксичной для организма в целом, но в то же время оказывающей терапевтический эффект на целевой орган концентрации препарата. Этот эффект достигается за счет эффекта управляемой десорбции (например, за счет контролируемого изменения pH среды) [206]. Вопросы получения, исследований и практического применения ММНЧ *in vivo* и *in vitro* как непосредственно, так в составе липосом подробно раскрыты в обзорных и исследовательских работах, например [207-209].

Наряду с точечной доставкой лекарств, важной функцией наночастиц, используемых в биомедицине является биоимиджинг – комплекс методов, направленный на визуализацию живых клеток, клеточных структур и фундаментальных клеточных процессов (в том числе и в режиме реального времени). При использовании МНЧ возможна магнитно-резонансная визуализация. Использование МНЧ, модифицированных фотолюминесцирующими биоспецифичными

соединениями, способно обеспечить оптическую визуализацию исследуемых внутриклеточных взаимодействий на молекулярном уровне [210].

Область нанонауки, отвечающая за изучение и использование наноматериалов и в медицинской практике – перспективная, бурно развивающаяся и относительно новая сфера приложения уникальных характеристик ММНЧ. Это новое поле для приложения знаний и накопленного опыта в том числе и химиков-наноаналитиков.

В итоге, на основании всех рассмотренных литературных данных, посвященных способам синтеза и дальнейшей модификации поверхности ММНЧ, методам их исследования, а также практическому использованию можно сделать следующие выводы:

1) к настоящему времени опубликовано большое число вариантов поверхностного модифицирования МНЧ для получения новой поверхности НЧ и их новых свойств. Постоянно появляются новые примеры, с новыми типами и сочетаниями модифицирующих оболочек. Однако из-за недостатка систематизированных знаний о связи структура поверхности – свойства ММНЧ отсутствует понимание о структуре, оптимальной для конкретной поставленной задачи и наилучший путь ее получения. В решении таких вопросов должен присутствовать комплексный подход к исследованию поверхностной структуры ММНЧ (в т. ч. с помощью методов, рассмотренных в данном литобзоре) и на этой основе – выбор структур для конкретных приложений.

2) Один из вариантов получения поверхности с заранее определенными и воспроизводимыми структурой и свойствами - принцип самосборки формирующих оболочку МНЧ молекул. Один из путей эффективного создания таких самоорганизующихся систем – использование способности к самосборке и самоорганизации, характерной для молекул ПАВ. В этом случае исследователь априори получает (при соблюдении макроскопических параметров синтеза) упорядоченную поверхностную структуру с известным строением. Оболочка ММНЧ формируется по принципу самоупорядоченных монослоев. Изучение теоретических закономерностей и характеристика таких самоупорядочивающихся надмолекулярных систем (в частности, количественная оценка плотности заполнения сорбционного слоя) имеют большое значение для прогноза свойств ММНЧ.

3) ММНЧ с различными оболочками рассматриваются как эффективный инструмент для решения актуальных аналитических задач. В проанализированных в литобзоре работах, где исследуются аналитические подходы с использованием ММНЧ, показаны вполне удовлетворительные аналитические характеристики предлагаемых методик (степень извлечения аналита, коэффициент корреляции градуировочной зависимости, ОСКО серии определений). Однако, по нашему мнению, в рассмотренных работах практически отсутствует комплексный выбор и обоснование конкретной требуемой поверхностной структуры, путей ее синтеза и параметров

последующего сорбционного использования. Оптимальный выбор возможен именно на основе анализа связь структура-свойство; т. е. на основе знания, как структура оболочки (оболочек) отражается на сорбционных свойствах ММНЧ.

4) Продемонстрированные в литобзоре возможности ММНЧ в новых областях использования: биомедицине, экологии и технологии показывают актуальность дальнейших разработок ММНЧ-материалов для таких приложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 4. Реагенты, аппаратура и методики эксперимента

4. 1. Материалы и реагенты

Для синтеза магнетита использовали $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Химмед, Россия) и водный аммиак (25-28 % мас., ос.ч., Химмед, Россия). Для стабилизации и модифицирования наноразмерного магнетита применяли ТЭОС и МПТМС квалификации ч.д.а. (Реахим, Россия), ОК, (ч; Химмед, Россия) и ЦТАБ (Merck, Германия, чистота $\geq 97\%$). Исходный раствор фенолов (4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), бисфенол А (БФА)) (Aldrich, Германия) готовили растворением точных навесок в этиловом спирте при комнатной температуре; растворы хранили в холодильнике не более месяца. Рабочие растворы фенолов в дистиллированной воде с концентрацией 0,05-2,0 мкг/мл получали непосредственно в день проведения эксперимента соответствующим разбавлением исходного раствора.

Для промывки полученных наночастиц использовали медицинский этиловый спирт (ЗАО “Фармацевтический комбинат”, Россия) и дистиллированную воду.

Для получения коллоидных наночастиц золота использовали раствор золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 ($c = 3000$ мг Au /л) в 10 %-ной соляной кислоте, а также натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 %-ный водный раствор). Корректировка pH проводилась 1 %-ными растворами $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 и 0,001 М NaOH (при синтезе коллоидного золота).

Для модифицирования МНЧ также использовали доксорубин (ДОКС) лиофилизированный (ЗАО “Ферейн”, Россия). Исходный раствор (100 мг/л) готовили на дистиллированной воде раз в 2 недели; хранили в холодильнике. Рабочие растворы доксорубина получали соответствующим разбавлением исходного раствора непосредственно перед экспериментом.

Исходные растворы свинца (II) и кадмия (II) готовили путем последовательного растворения содержимого ампул ГСО 7778-2000 и ГСО 7773-2000 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.

Ацетонитрил для ВЭЖХ использовали марки HPLC-gradient grade (Panreac, Испания).

В работе были использованы образцы асфальтенов, выделенные по стандартной методике ASTM D 6560 (IP 143). Образцы асфальтенов для исследований были любезно предоставлены д.х.н. Марютиной Т.А. Источник асфальтенов - тяжелая нефть и гудрон с двух предприятий нефтепереработки (АО “Танеко” и ООО “ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка”).

4.2. Аппаратура

Синтез всех видов ММНЧ, а также НЧ золота проводили в микроволновой системе Discover SP-D (SEM Corp., 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–В 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 (при изучении седиментации ММНЧ), а также 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) или атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 (Shimadzu Corp., Япония) с дейтериевой коррекцией фонового поглощения.

Структура синтезированных НЧ магнетита была подтверждена методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Equinox-55; Bruker, Германия) и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр; Shimadzu, Japan).

Методы характеристики состава и структурных параметров молекул асфальтенов и их наноагрегатов подробно рассмотрены в [211].

Определение органических веществ проводили хроматографически (ВЭЖХ-хроматограф LC-20 Prominence; Shimadzu, Япония). В табл. 6 указаны используемые режимы и условия ВЭЖХ-определений в работе.

Таблица 6. Условия и режимы ВЭЖХ-определений

Аналит	Условия определения			
	Тип колонки	Детектирование	Подвижная фаза	Условия ВЭЖХ-анализа
доксорубицин	Luna C-18(2) 50 мм длина·4,6 мм внутр. диам; Phenomenex Corp., США),	Спектрофотометрически (480 нм).	ацетонитрил + 0,1 % H ₃ PO ₄ (градиент с соотношения 15:85 до 100:0 за 15 мин).	Температура колонки 45 °С, скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 50 мкл.
ЦТАБ	IC YK-421 (катионообменная колонка) 100 мм длина·4,6 мм внутр. диам; (Showa Denko, Япония).	Кондуктометрически (чувствительность 100 мкСм/см·В) в режиме обратной полярности.	Этанол + 0,2 % H ₃ PO ₄ (65 : 35)	Температура колонки 45 °С, скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 50 мкл
ОК	Luna C-18(2) 50 мм длина·4,6 мм внутр. диам; Phenomenex Corp., США),	Спектрофотометрически (220 нм).	ацетонитрил	Температура колонки 45 °С, скорость потока 0,5 мл/мин, объем пробы 50 мкл
фенолы	Luna C-18(2) 50 мм длина·4,6 мм внутр. диам; Phenomenex Corp., США),	Спектрофотометрически: 4-нонилфенол 270 нм, 2,4-ДНФ 270 нм, БФА 280 нм.	ацетонитрил + 0,1 % H ₃ PO ₄ (30 : 70)	Температура колонки 45 °С, скорость потока 0,5 мл/мин, объем пробы 50 мкл

4.3. Методики экспериментов

Синтез наночастиц магнетита (Fe_3O_4). Нижеприведенную методику синтеза наноразмерных магнитных “ядер” применяли во всех вариантах получения ММНЧ различного строения (с различными “оболочками”). Навески солей $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (расчетные количества для получения 200 мг магнетита; мольное соотношение $Fe(III) / Fe(II) = 2 : 1$) последовательно растворяли в 10 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и одновременной продувке инертным газом (аргоном). Полученный раствор приливали в толстостенный стеклянный сосуд с 10 мл дистиллированной воды (также предварительно продутой аргоном). Затем к раствору солей добавляли (одномоментно) 5 мл $NH_3 \cdot H_2O$ и в течение 2 минут перемешивали. Далее сосуд с полученной суспензией помещали в микроволновую систему и нагревали по заданной программе; все параметры МВ-нагрева для каждого полученного типа ММНЧ приведены в табл. 7. После охлаждения реакционной смеси осадок отделяли магнитной сепарацией и промывали трижды дистиллированной водой.

Модифицирование диоксидом кремния (получение $Fe_3O_4@SiO_2$ или $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH$). Для модифицирования поверхности синтезированные частицы Fe_3O_4 диспергировали в смеси 16 мл этанола, 4 мл дистиллированной воды и 0,2 мл водного раствора аммиака с последующим добавлением 60 мкл ТЭОС (и при необходимости 20 мкл МПТМС). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 минут при комнатной температуре. Далее толстостенный стеклянный сосуд с содержимым помещали в микроволновую систему и нагревали по соответствующей программе (см. табл. 7). После охлаждения реакционной смеси полученный продукт отделяли магнитной сепарацией, промывали 2 раза спиртом, 2 раза дистиллированной водой и оставляли наночастицы в 20 мл дистиллированной воды. Конечная концентрация продукта в полученной суспензии составляла 1 мг / мл (в пересчете на Fe_3O_4).

Модифицирование цетилтриметиламмоний бромидом (получение $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$) Частицы $Fe_3O_4@SiO_2$ редиспергировали в воде (20 мл), содержащей расчетное количество ЦТАБ, перемешивали на магнитной мешалке в течение нескольких минут при комнатной температуре. Далее сосуд с суспензией помещали в микроволновую систему и нагревали по соответствующей программе, приведенной в табл. 7. После охлаждения до комнатной температуры, осадок магнетита, последовательно модифицированного диоксидом кремния и ЦТАБ, отделяли с помощью магнита, промывали несколько раз водой, высушивали и хранили полученный материал в стеклянном бюксе с притертой пробкой при комнатной температуре.

Таблица 7. Условия микроволнового синтеза ММНЧ

Параметры микроволнового синтеза	Тип ММНЧ						
	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SH	Au _{КОЛЛ}	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SH @ Au _{КОЛЛ}	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ЦТАБ	Fe ₃ O ₄ @OK@МПК	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ЦТАБ@ SiO ₂ Fe ₃ O ₄ @ SiO ₂ @ЦТАБ@ SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SH
Температура, °С	80	90	100	60-100	80	80	90
Мощность, Вт	300	300	200	200	300	300	300
Время набора температуры, мин	0,5	2,5	5	5	5	0,5	2,5
Продолжительность нагрева, мин	10	15	5	5	10	10	15

Количество ЦТАБ для модифицирования определяли, исходя из данных по изотерме сорбции ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и данных, полученных при сорбционных испытаниях образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ ЦТАБ с различным содержанием ЦТАБ по отношению к фенольным сорбатам. Надосадочную жидкость анализировали методом ВЭЖХ с целью определения состава поверхностного слоя, а полученные модифицированные частицы использовали в сорбционных экспериментах.

Синтез коллоидных частиц золота ($\text{Au}_{\text{колл}}$). Коллоидные частицы золота были получены восстановлением солянокислого раствора HAuCl_4 цитратом натрия. Для синтеза смешивали 10 мл дистиллированной воды, 120 мкл раствора HAuCl_4 ($c = 3000$ мг $\text{Au}/\text{л}$), и 0,7 мл раствора цитрата натрия. Затем измеряли pH и корректировали значение до 5,5. Далее толстостенный стеклянный сосуд с полученным раствором помещали в микроволновую систему и нагревали по заданной программе (см. табл. 7). Внешний вид и спектр поглощения полученного золя коллоидного золота показан на рис. 23. Конечная концентрация золота (по данным ИСП-АЭС) в полученном продукте составила 13 мкг $\text{Au}/\text{мл}$. Согласно калибровочной зависимости среднего диаметра частиц коллоидного золота от λ_{max} [212], в данном случае средний размер частиц составляет 30 нм.

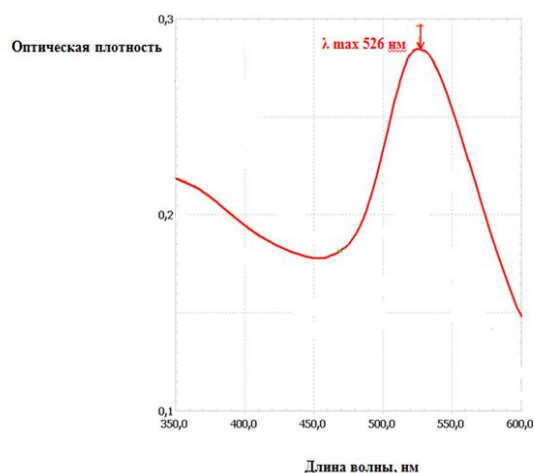


Рис. 23. Внешний вид водной суспензии наночастиц золота и спектр поглощения

Синтез $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}@$ $\text{Au}_{\text{колл}}$. Суспензию $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (3 мл) и коллоидные наночастицы золота (3-20 мл) смешивали в толстостенном стеклянном сосуде и помещали сосуд в микроволновую систему, подвергая нагреванию по заданной программе, приведённой в табл. 7. После охлаждения реакционной смеси полученный продукт отделяли магнитной сепарацией, промывали 3 раза дистиллированной водой.

Синтез $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ОК@МПК. Вначале получали ММНЧ вида $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ОК; синтез проводили аналогично получению Fe_3O_4 , за исключением добавки 5 мл спиртового раствора ОК (50 мг/л) к

реакционной смеси (перед осаждением НЧ магнетита аммиаком). Частицы после последовательной промывки водой и ацетоном диспергировали в толуоле. Далее добавляли раствор МПК в толуоле (5 мл) с концентрацией 24,4 мг/мл в суспензию $Fe_3O_4@OK$ в 20 мл толуола при перемешивании. Сосуд с суспензией помещали в микроволновую систему и нагревали в соответствии с программой, представленной в табл. 7. Затем сосуд охлаждали до комнатной температуры; осадок отделяли с помощью магнита, промывали ацетоном и спиртом и сушили в сушильном шкафу при 40 °С в течение 2 часов. Полученный материал хранили при комнатной температуре и использовали для сорбционного концентрирования тяжелых металлов.

Синтез ММНЧ типа $Fe_3O_4@SiO_2@ЦТАБ@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ (содержащих оболочку с упорядоченными мезопорами). Материалы получали послойным двухстадийным модифицированием наноразмерного магнетита. На первой стадии на магнетитовое ядро наносили тонкий слой непористого силикагеля (процедура соответствовала описанной ранее для получения $Fe_3O_4@SiO_2$).

На второй стадии полученные ММНЧ после промывки водой и этиловым спиртом подвергались модификации в растворе следующего состава: 12 мл H_2O + 8 мл C_2H_5OH + 0,2 мл $NH_3 \cdot H_2O$ + 600 мг ЦТАБ. При перемешивании реакционной смеси (30 мин) происходит сорбция палочковидных мицелл ЦТАБ (самопроизвольно формирующихся в растворе в условиях синтеза) на поверхности НЧ, далее после добавления ТЭОС (либо ТЭОС + МПТМС) следует стадия МВ-нагрева (см. табл. 7), при нагреве происходит гидролиз и полимеризация Si-содержащих прекурсоров и “заполнение” продуктами гидролиза (прежде всего, силикагелем) “пустот” между мицеллами. В итоге формируется силикагелевый каркас, содержащий цилиндрические мезопоры, заполненные ЦТАБ.

Магнитное твердофазное концентрирование органических (фенолы) и неорганических (ТМ) микрокомпонентов из растворов различного состава. Эксперимент проводили для объемов водных образцов 50, 100 и 500 мл. Для исследования влияния различного минерального и органического фона в качестве объектов изучения использовали разные типы вод: дистиллированная, 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) и фильтрат речной воды (источник – р. Тудовка, Тверская обл.; правый приток Волги) с содержанием природного растворенного органического вещества (РОВ) 50 мг/л. Значения рН растворов (в диапазоне 3–9) корректировали растворами HNO_3 и $NaOH$.

Навеску сорбента (20-50 мг) добавляли к образцу воды (50, 100 или 500 мл), в который предварительно вносили рассчитанное количество аналита из исходного раствора с тем, чтобы создать необходимую концентрацию компонента. Сорбцию проводили в статическом режиме (10-20 мин) при перемешивании при комнатной температуре, или при нагреве. В последнем

случае использовали также МВ-нагрев. После отделяли магнитные частицы от раствора с помощью магнита и десорбировали (также при перемешивании) аналиты при комнатной температуре. Затем осадок отделяли с помощью магнита, надосадочную жидкость дополнительно пропускали через фильтр “Millipore Milliex-HV” (диаметр пор 0.45 мкм) и проводили соответствующий анализ.

По результатам сорбционных экспериментов были рассчитаны коэффициенты распределения K_D сорбата (для 4-нонилфенола) между фазами сорбента и раствора. Значение коэффициента (мл/г) рассчитывали по формуле:

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

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

Для кинетических исследований процесса сорбции-десорбции степень сорбции (%) вычисляли по остаточному содержанию 4-нонилфенола:

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

степень десорбции (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 в элюате (мг/л), $V_{\text{э}}$ – объем элюата (л); степень извлечения в целом (%) рассчитывали:

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

Исследование формирования слоев из молекул ПАВ на примере модифицирования ЦТАБ и ОК. Магнетит модифицировали ОК добавлением этанольного раствора кислоты и МВ-нагреванием в течение 10 мин при 80 °С. Дальнейшее увеличение времени нагрева не изменило остаточную концентрацию ОК в растворе, т. е. было достигнуто равновесие. Модификация ЦТАБ проводилась аналогично, но вещество-модификатор добавляли в виде водного раствора с рН 9-10.

Опыты с $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (модифицирование ЦТАБ) проводили следующим образом: в 30 мл фонового электролита (0.01 М NaNO_3) помещали 10.0 мг $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и перемешивали в течение 3 минут для достижения равновесия. Затем измеряли рН системы и корректировали значение до 9 при помощи 0.05 М NaOH либо 0.1 М HNO_3 . После вносили расчетное количество ЦТАБ (в виде исходного спиртового раствора) до необходимой концентрации. Проводили сорбцию при перемешивании в течение 10 минут. Далее после магнитной сепарации сорбента определяли в надосадочной жидкости остаточную концентрацию ЦТАБ и рассчитывали величину адсорбции. Эксперименты по сорбции ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ проводили при комнатной температуре.

Изучение кинетики сорбции доксорубицина. Сорбцию проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в пластиковых центрифужных пробирках (объемом 50 мл) для 3 мг (в пересчете на магнетит) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ и 3 мл раствора (с концентрацией доксорубицина 2 мг/л).

Для изучения действия возможных мешающих сорбции факторов опыты проводили при доведении рН до 3,1 и 7,0. Сорбцию доксорубицина во всех вариантах проводили 5, 10 и 15 минут. После сорбции фильтраты, полученные после магнитной сепарации $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}@ДОКС$ анализировали методом ВЭЖХ на наличие остаточных содержаний доксорубицина. По полученным данным рассчитывали количество сорбированного антибиотика (в мг / г Fe_3O_4).

Построение изотермы сорбции доксорубицина. Опыт проводили в пластиковых центрифужных пробирках объемом 50 мл с завинчивающимися крышками. В каждую пробирку помещали 3 мг (в пересчете на магнетит) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ и 3 мл водного раствора доксорубицина с концентрациями 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 10,0; 12,0 мг/л. Затем измеряли рН и корректировали значение до 7,0. После достижения равновесия в течение 5 минут фильтраты отделяли от частиц магнитной сепарацией и анализировали методом ВЭЖХ на наличие остаточной концентрации сорбата. По полученным данным рассчитывали величину адсорбции.

Изучение десорбции доксорубицина. Вначале проводили сорбцию по методике, указанной выше, при условиях, отвечающих максимальному значению адсорбции (т. е. при начальной концентрации доксорубицина 12 мг/л, значение рН корректировалось до 7,0, длительность сорбции 5 мин). После проведения сорбции, полученные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}@ДОКС$ промывали 1 раз дистиллированной водой и оставляли осадок в пробирке. Десорбцию доксорубицина с осадков проводили в дистиллированную воду (3 мл) с установленными значениями рН 3,0; 4,0; 5,0; 7,0. Длительность процесса десорбции во всех случаях составляла 10, 20, 30 мин. После проведения десорбции фильтраты, полученные после магнитной сепарации $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}@ДОКС$, анализировали методом ВЭЖХ. По полу-

ченным данным рассчитывали количество десорбированного антибиотика (в % от сорбированного).

Сорбция асфальтенов на $Fe_3O_4@SiO_2$. Опыты по сорбции проводили в статических условиях из толуола, при перемешивании на магнитной мешалке. Начальная концентрация асфальтенов составляла 20 мг/л. Соотношение V : m составляло 10 мл : 5, 20 или 45 мг, также варьировали температуру (45-75 °С). Определение асфальтенов проводили спектрофотометрически при 350 нм. При исследовании сорбции при повышенных температурах использовали МВ-нагрев, при этом перемешивание проводили посредством встроенной в МВ нагревательную систему магнитной мешалки.

Изотермы сорбции по отношению к асфальтенам были получены отдельно для режимов сорбции отдельных молекул и асфальтеновых агрегатов. Эксперименты проводили при комнатной температуре и при 45 °С. По результатам сорбционных экспериментов (V_{P-PA} 10 мл, $m_{СОРБ}$ 45 мг, время установления равновесия 30-40 мин при перемешивании на магнитной мешалке) были построены соответствующие графики изотерм сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 5. Формирование и изучение упорядоченных оболочек из молекул ПАВ на поверхности магнитных наноматериалов

Существуют многочисленные опубликованные исследования ММНЧ типа “ядро-оболочки”, путей их синтеза и вариантов практического применения. Однако есть явный недостаток работ, которые бы выявляли закономерности между структурой поверхности ММНЧ и их сорбционными свойствами. С целью выявления механизма формирования оболочки были синтезированы образцы ММНЧ с магнитным ядром и оболочками из различных ПАВ (ЦТАБ, ОК с последующим добавлением МПК).

Обоснование выбора именно этого типа модификатора следующее. В литобзоре было приведено подробное обоснование перспективности варианта получения ММНЧ-сорбентов, основанного на получении оболочки, состоящей из упорядоченного слоя (или слоев) из молекул ПАВ. Упорядоченное строение будет напрямую определять сорбционную способность модифицированной поверхности (подобно тому, как явление солубилизации определяется упорядоченным строением мицелл ПАВ в водных растворах [31]). Кроме того, за счет упорядоченности будет обеспечиваться воспроизводимость поверхностной структуры, а следовательно, и свойств ММНЧ в целом (в т. ч. сорбционных).

Формирование сорбционных слоев из ПАВ (на примере ОК и ЦТАБ) на наномагнетите было изучено путем построения изотерм сорбции веществ-модификаторов совместно с получением зависимости ξ -потенциала от степени модифицирования и использованием расчетного метода, основанного на известной величине емкости предельно сжатого монослоя (из молекул того же ПАВ) на поверхности раздела вода-воздух. Конечной целью была оценка степени заполнения поверхности в зависимости от условий модифицирования, например, при соотношениях компонентов или при использовании МВ-излучения.

По экспериментальным данным были рассчитаны величина сорбции модификатора Q (мкмоль модификатора / м² поверхности Fe₃O₄). Путем сравнения полученной величины и т.н. плотного монослоя из молекул этих же ПАВ (Q_0) определяется т.н. статистическое число монослоев θ . Q_0 рассчитывается, исходя из величины 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; $Q_0=1/(S_0*N_A)^2$. Значения S_0 известны и табулированы для большого числа ПАВ. Для ЦТАБ и ОК S_0 составляет 36 Å², что

² N_A – постоянная Авогадро.

приводит к величине Q_0 4,6 мкмоль/м². Удельная площадь поверхности магнетита, получаемого методом соосаждения, в расчетах принималась равной 100 м²/г (по усредненным опубликованным данным). Экспериментальные и расчетные результаты, демонстрирующие процесс модифицирования наномагнетита показаны на рис. 24 и в табл. 8.

Таблица 8. Рассчитанные величины степени заполнения поверхности НЧ магнетита в случае сорбции ЦТАБ и ОК.

№ образца	Данные по сорбции ЦТАБ на Fe ₃ O ₄ и рассчитанные степени заполнения поверхности θ				
	$C_{\text{СТАВ РАСТВ, М}}$	$C_{\text{СТАВ АДС, МГ/МГ}}$	$C_{\text{СТАВ АДС, МКМОЛЬ/Г}}$	$Q, \text{МКМОЛЬ/М}^2$	$\theta = Q/Q_0$
1	$1,50 \cdot 10^{-5}$	0,0174	47,7	0,477	0,10
2	$4,58 \cdot 10^{-5}$	0,0152	41,8	0,418	0,09
3	$5,63 \cdot 10^{-5}$	0,0500	137	1,37	0,30
4	$7,96 \cdot 10^{-5}$	0,0790	217	2,17	0,47
5	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,146	402	4,02	0,87
6	$2,77 \cdot 10^{-4}$	0,257	705	7,05	1,5
7	$9,47 \cdot 10^{-4}$	0,267	733	7,33	1,6
	Данные по сорбции ОК на Fe ₃ O ₄ и рассчитанные степени заполнения поверхности θ				
1	$3,71 \cdot 10^{-5}$	0,00953	33,7	0,337	0,07
2	$9,18 \cdot 10^{-5}$	0,00408	14,7	0,144	0,03
3	$9,48 \cdot 10^{-5}$	0,0132	46,8	0,468	0,10
4	$7,99 \cdot 10^{-5}$	0,0274	97,1	0,971	0,21
5	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,0263	93,2	0,932	0,20
6	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,0485	172	1,72	0,37
7	$2,05 \cdot 10^{-4}$	0,0921	326	3,26	0,71
8	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,0121	430	4,30	0,93
9	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,0130	468	4,61	1,0
10	$2,16 \cdot 10^{-4}$	0,0168	598	5,98	1,3
11	$3,31 \cdot 10^{-4}$	0,0177	625	6,25	1,4

Чтобы дополнительно подтвердить применимость рассмотренного выше метода расчета степени модифицирования поверхности, он был применен к опубликованным данным по адсорбции ПАВ, аналогичных изученным (ОК, ЖК с различной длиной углеродной цепочки, катионы алкилтриметиламмония). Полученные результаты расчетов сведены в табл. 9.

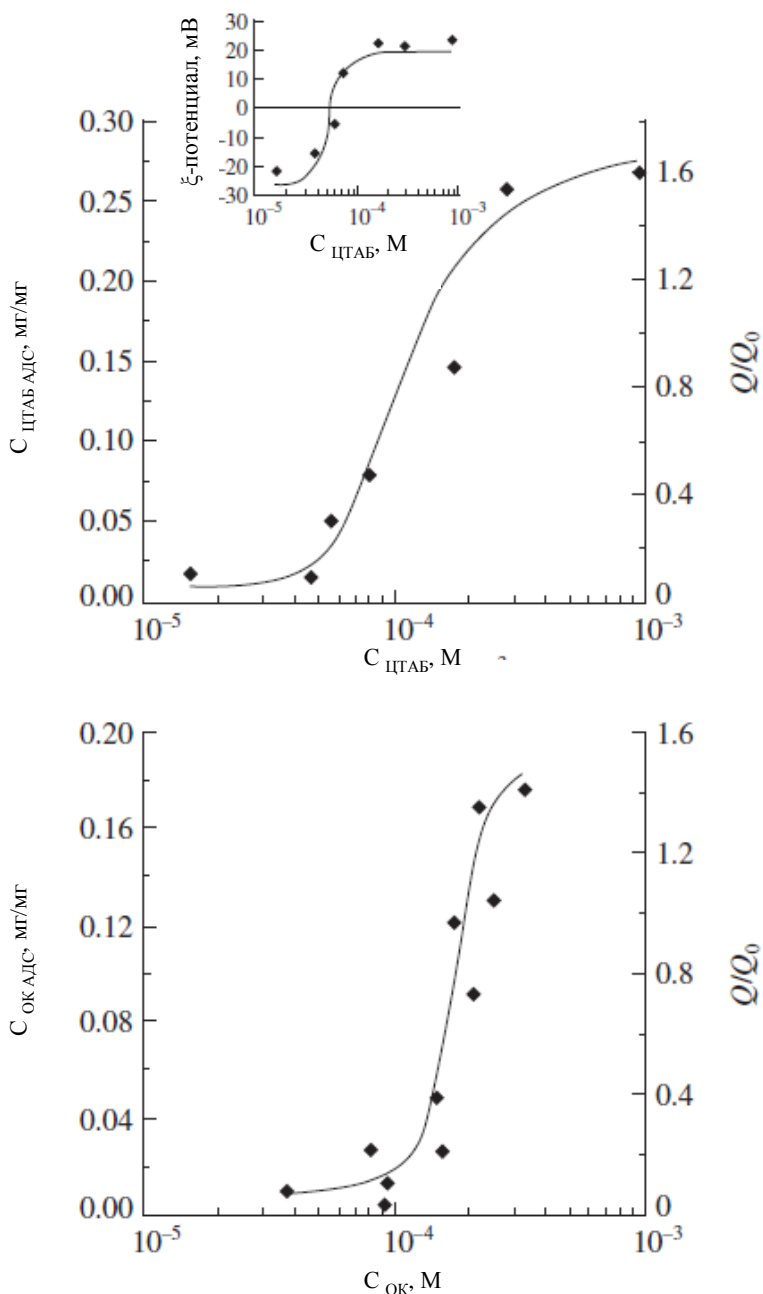


Рис. 24. Изотермы сорбции ЦТАБ и ОК на НЧ магнетита в координатах $\theta = Q/Q_0 = f(C_{\text{СТАВ}})$. Вставка: зависимость электрокинетического потенциала $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ от равновесной концентрации ЦТАБ в фазе раствора.

Для обеих систем рассчитанная величина θ во всех случаях была меньше теоретически предсказанного предельного значения $\theta = 2$. Применение наноразмерных частиц приводило к более высоким показателям заполненности. У более крупных частиц с пористой структурой вся поверхность не может быть задействована при модифицировании ПАВ из-за стерических ограничений, в этих случаях образуется более рыхлый слой ($\theta = 0,4-0,9$). Кроме того, ОК дает более плотно упакованный слой, чем насыщенные карбоновые кислоты. Также видно, что выбор именно МВ-модифицирования обеспечивает большую структурную упорядоченность модифицирующих слоев, что подтверждает ранее сделанные предположения на основе анализа литературных источников.

Таблица 9. Результаты расчета степени модифицирования твердых частиц упорядоченными слоями ПАВ по литературным 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	<u>1,4</u>	60
ОК	Железные микрочастицы (BASF, Germany) Средний диаметр 930±330 нм; удельная поверхность 0,98 м ² /г	3,3	0,7	173
ОК	Наночастицы магнетита Средний размер частиц преобладающей фракции 10-13 нм	6,2-7,1	1,3-1,5	62
С ₉ -С ₁₃ предельные карбоновые кислоты	Наночастицы магнетита Средний размер частиц 9,3 нм	6,4-8,2	0,8-1,0	63
С ₁₀ -С 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	32
ЦТАБ (наши данные)	Магнетит, полученный методом МВ-соосаждения, средний размер частиц 11 нм	7,3	<u>1,6</u>	60
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	213
ЦТАБ	Силикагель Davisil 646 (Aldrich) Размер частиц 36/60 меш (250-500 мкм) удельная поверхность 270 м ² /г	6,0	1,3	214
ЦТАБ	Силикагель получен авторами гидролизом ТЭОС Удельная поверхность 46,9 м ² /г; размер частиц 105±6 нм	4,9	1,1	165
Цетилтриметиламмоний хлорид	Кварц (Krantz Company, Germany) Размер частиц 1-20 мкм; удельная поверхность 3,1 м ² /г	4,2	0,9	215

В случае сорбента Fe₃O₄@ОК@МПК для расчета слоев был проведен элементный анализ материала. В образце Fe₃O₄@ОК (из которого был получен Fe₃O₄@ОК@МПК) было обнаружено ~ 14 % ОК, что в пересчете составило 5,8 мкмоль ОК/ м² Fe₃O₄. Учитывая расчетную предельную емкость монослоя для ОК 4,6 мкмоль/м² [60], можно получить величину θ (число поверхностных монослоев), равную $5,8/4,6 = 1,3$, т. е. был получен магнитный сорбент с полностью сформированным модифицирующим слоем (гемимицеллами). Сорбент Fe₃O₄@ОК хорошо диспергировался в таких неполярных растворителях, как гексан или керосин, качественно подтверждая наличие гемимицелл (т. е. гидрофобизированной поверхности ММНЧ).

Далее при обработке материала Fe₃O₄@ОК МПК ее молекулы могут как формировать внешний (второй) бислой, так и внедряться во внутренний слой по механизму лигандного обмена. Элементный анализ образца Fe₃O₄@ОК@МПК показал наличие серы в количестве ~ 5 %.

Поверхностные молекулы МПК, как ожидается, будут формировать более прочные связи с ТМ, обеспечивая их эффективное и селективное сорбционное извлечение.

Для *изучения формирования слоя ЦТАБ на поверхности $Fe_3O_4@SiO_2$* была получена изотерма сорбции ЦТАБ в статических условиях при комнатной температуре. Графическое изображение изотермы приведено на рис. 25. Видно, что изотерма имеет четко выраженную S-образную форму, что, как было показано в главе 2 (рис. 18), характерно для адсорбции ионных ПАВ с итоговым формированием на поверхности упорядоченного двойного слоя (бислоя) из молекул сорбата. Установлено, что максимальное количество закрепленного на поверхности ЦТАБ составило 0,63 мг/мг (или 1,701 ммоль/г). Весьма близкие значения (1,676 ммоль/г) были получены авторами работы [180] для сорбции цетилпиридиний хлорида на ММНЧ аналогичного строения. Исследования по нековалентному закреплению ЦТАБ на немодифицированном наноразмерном магнетите (Fe_3O_4), (табл. 8), показали, что максимальное количество модификатора, удерживаемого поверхностью такого сорбента, составляет лишь 0,27 г/г (или в пересчете 0,74 ммоль/г).

Таким образом, $Fe_3O_4@SiO_2$ способен адсорбировать примерно вдвое больше молекул ПАВ по сравнению с Fe_3O_4 . Этот вывод находит дополнительное подтверждение в полученных нами данных по определению заряда поверхности для сорбентов (рис. 26). При рабочих значениях pH (8,5) за счет примерно вдвое большей поверхностной плотности зарядов адсорбция молекул ЦТАБ на $Fe_3O_4@SiO_2$ (протекающая, прежде всего, за счет кулоновских взаимодействий) также существенно выше. Далее применение расчетного метода для $Fe_3O_4@SiO_2$ дает значение θ , равное $\approx 3,3$, т. е. получен полностью сформированный поверхностный бислой из молекул ЦТАБ. В итоге показано, что этого сорбента (по сравнению с Fe_3O_4) не просто наблюдается более высокая адсорбция ЦТАБ, но и за счет более высокой плотности поверхностного заряда в сочетании с ориентирующим действием микроволнового поля образуется более упорядоченная поверхностная структура. Последняя предположительно должна будет обеспечивать лучшую адсорбцию молекул органических аналитов (в нашем случае 4-нонилфенола).

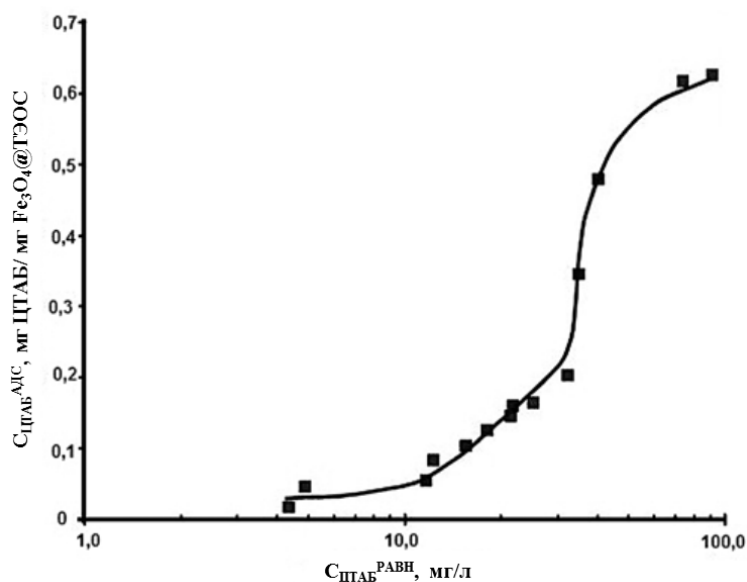


Рис. 25. Изотерма сорбции ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

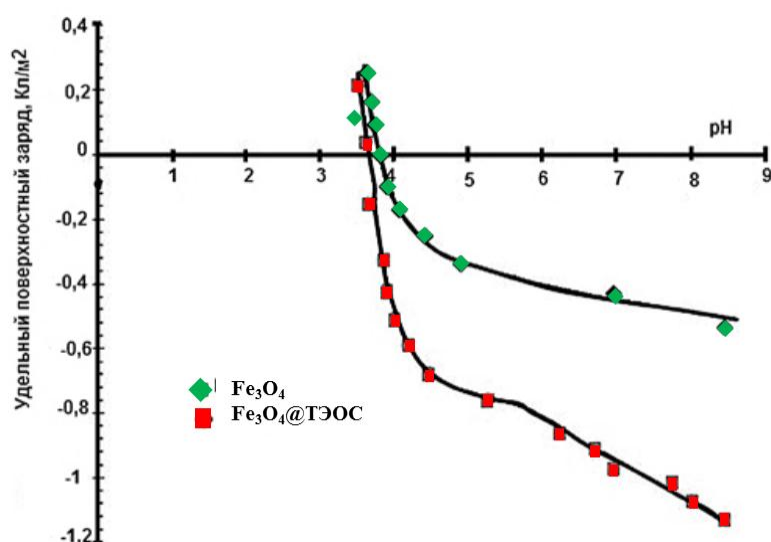


Рис. 26. Удельный поверхностный заряд сорбентов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в зависимости от pH

Также на основании анализа литературных данных можно выделить дополнительные критерии (обсуждаемые ниже), на наш взгляд, необходимые для решения вопроса о потенциальной пригодности данного типа ММНЧ для сорбционно-аналитического определения.

Химическая устойчивость (неразрушаемость) ММНЧ при извлечении искоемых компонентов. Устойчивость модифицирующего слоя в водной среде – важная практическая характеристика для сорбентов на основе ММНЧ, поскольку она во многом будет определять “время жизни” сорбента. Слой должен надежно удерживаться на магнитном ядре не только на этапе сорбции, но и должен сохраняться в неизменном виде на этапах кондиционирования сорбента, промывки, элюирования, т. е. как в водных, так и в органических растворах различного состава. Об уровне химической устойчивости ММНЧ при контакте с рабочим раствором обычно судят по результатам анализа водной фазы на содержание растворимых элементов, составляющих основу НЧ. Так, для водных растворов с pH 3-4 есть опубликованные данные о химической

устойчивости НЧ типа Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@SiO_2$ [213]. Показано, что концентрация железа в растворе после десятиминутной экспозиции $Fe_3O_4@SiO_2$ составила около 1 мкг/л, тогда как НЧ магнетита без модифицирования в такой кислой среде растворяются весьма интенсивно (содержание железа достигает 35-36 мкг/л). Эти данные также свидетельствуют и о стабильности самой Si-содержащей оболочки в условиях сорбционного процесса. Аналогичные выводы были сделаны для ММНЧ того же типа в более жестких условиях воздействия 1М NaOH и 1 М HCl (выщелачивание в течение 24 ч) [190]. В случае ковалентного связывания между ПАВ и НЧ магнетита (по сравнению с более слабыми кулоновскими взаимодействиями) соответствующими анализами показано отсутствие выщелачивания ПАВ также и на стадии десорбции аналитов [32]. Для смешанных гемимицелл, полученных за счет физической сорбции ПАВ, напротив, показано, что часть ПАВ смывается в раствор при чрезмерно большом времени сорбции (более 10 мин) [197], что приводит к уменьшению извлекаемости уже в течение одного цикла работы сорбента. Как видно, опубликованной информации о химической устойчивости модифицирующих оболочек НЧ немного, в то же время такие данные важны для доказательства эффективности модификации. По нашему мнению, недостаточно прочно закрепленная модифицирующая оболочка также может вносить вклад в получение артефактных данных по сорбционному извлечению, о которых пойдет речь в разделе 6.1.

Устойчивость модифицирующего слоя для $Fe_3O_4@ЦТАБ$ (для образцов из табл. 8, по степени модифицирования примерно соответствующих моно- и бислою) была исследована в статических условиях. В качестве модельных выщелачивающих сред выступала дистиллированная вода, 0,0001 М растворы NaOH и HCl, результаты расчетов количества выщелоченного модификатора показаны в табл. 10. Из приведенных результатов следует большая устойчивость к выщелачиванию полностью заполненного бислоя.

Таблица 10. Удерживание модифицирующего агента на поверхности $Fe_3O_4@ЦТАБ$ при различных pH.

Образец	“монослой”			“бислой”		
	С ЦТАБ, мг/л (по данным ВЭЖХ)	pH РАВН	Количество выщелоченного ЦТАБ, % от взятого	С ЦТАБ, мг/л (по данным ВЭЖХ)	pH РАВН	Количество выщелоченного ЦТАБ, % от взятого
H ₂ O дист	2,69	7,5	9,0	1,17	6,7	0,8
0,0001 М HCl	2,21	5,9	7,4	3,90	5,0	2,8
0,0001 М NaOH	3,05	8,3	10,2	4,74	7,4	3,3

Для характеристики свойств и структуры оболочек были получены графики, демонстрирующие сравнительную *кинетику седиментации для $Fe_3O_4@ЦТАБ$ с различной степенью модифицирования* (рис. 27). Графики представляют собой зависимости оптической плотности суспензии от времени.

пензии от времени. При оседании частиц постепенно осветляется слой надосадочной жидкости, через которую проходит луч спектрофотометра; таким образом, изменения во времени оптической плотности могут быть соотнесены с интенсивностью седиментационных процессов. Из представленных зависимостей видно, что наилучшей устойчивостью обладают водные суспензии, в которых НЧ модифицированы бислоями ПАВ. При наличии упорядоченного бислоя из молекул ЦТАБ молекулы внешнего слоя будут ориентированы заряженными “головами” в сторону водной фазы, создавая, таким образом, положительный заряд частицы, что и подтверждается измерением ξ -потенциала. Заряженная поверхность будет сильно сольватирована в водных средах, это и должно способствовать агрегативной устойчивости таких НЧ. Для сорбентов, планируемых к использованию в статическом режиме, такая характеристика, как время полного оседания, является весьма важной, поскольку она указывает возможность осуществления более длительной сорбции.

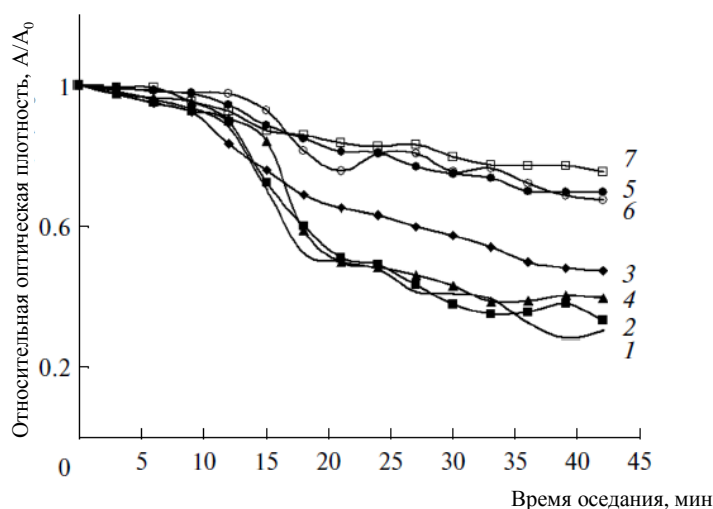


Рис. 27. Зависимости относительной оптической плотности суспензий ММНЧ типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ от времени оседания (номера соответствуют образцам из таблицы 8, отличающимся по степени модифицирования)

Скорость магнитной сепарации ММНЧ. Для эффективного извлечения компонентов необходима полная и быстрая (максимально в течение нескольких минут) магнитная сепарация сорбента (массой до нескольких десятков миллиграмм) из рабочего объема раствора (до нескольких сот миллилитров) при воздействии неодимовых магнитов, обладающих магнитной энергией 250-400 кДж/м³. На рис. 28-а показан вид анализируемого раствора с суспендированным сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ и этот же раствор после магнитной сепарации концентрата. Время, необходимое для полной магнитной сепарации (до получения полностью прозрачного раствора) 10-50 мг сорбента из 100 мл водного образца, не превышает 1-2 минуты. Эффективность магнитной сепарации практически не менялась как для разных партий сорбента, так и при его достаточно длительном хранении (до 6 месяцев при комнатной температуре). Собранный на магните осадок после удаления магнита легко можно диспергировать снова для проведения

промывки или десорбции. Таким же способом контролировались магнитные свойства и других сорбентов в процессе их получения и исследования (как немодифицированного наноразмерного магнетита, так и ММНЧ с различным числом и составом оболочек).

Как следует из опубликованных данных, магнитные свойства наночастиц при модифицировании ослабевают, что показывают приведенные на рисунке 28-б кривые намагничивания. Однако это незначительно сказывается на магнитной сепарации, что подтверждается длительностью магнитной сепарации. Во всех опытах, вне зависимости от массы сорбента, объема суспензии, ее вида (водная или органическая) и структуры ММНЧ результат мало отличался от вышеприведенного и составлял не более 2-3 минут. Таким образом, исследованные типы оболочек позволяют эффективно проводить магнитное сорбционное концентрирование.

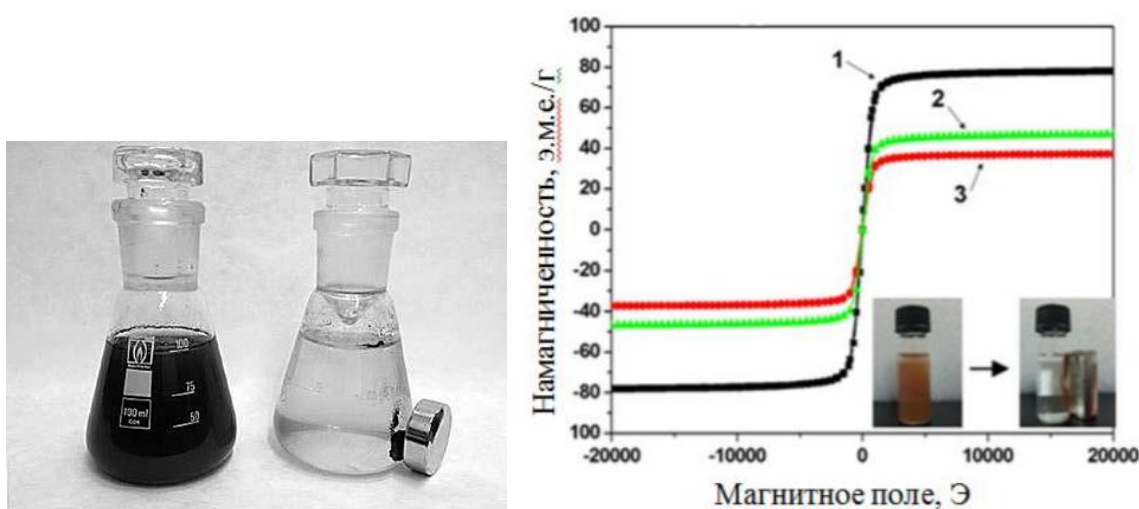


Рис. 28. а) анализируемый раствор с сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ГЭОС}@\text{ЦТАБ}$ до и после магнитной сепарации; б) кривые намагничивания наночастиц Fe_3O_4 (1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ (2), $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$ (3), где m и n - разные количества модификатора [214]

В итоге нами выполнена количественная оценка плотности заполнения модифицирующего (сорбционного) слоя из молекул соответствующих ПАВ на поверхности наномангнетита в условиях МВ-нагрева для сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}@\text{МПК}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$. Показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих ПАВ. Для обоих типов модификаторов показано формирование смешанных гемимицелл ($\theta = 1,2-1,3$ для ОК и $1,5-1,6$ для ЦТАБ), при этом модифицирование в МВ-поле приводит к более плотному поверхностному слою (с большей степенью упорядоченности). Зависимость ξ -потенциала от степени модифицирования качественно подтверждает послойное формирование бислоевой (в пределе) упорядоченной поверхностной структуры (смена знака заряда поверхности НЧ и последующий выход зависимости на плато).

Получены данные, демонстрирующие бóльшую седиментационную и химическую устойчивость ММНЧ с поверхностным бислоем (адмицеллами). За счет этих свойств, как предполагается, именно ММНЧ-сорбенты с поверхностными адмицеллами будут наиболее эффективными сорбентами.

Глава 6. Характеристики и сорбционные свойства поверхностно-модифицированных магнитных материалов

В основе многих практических применений ММНЧ лежат сорбционные свойства поверхности получаемых частиц. Эти свойства определяются структурой модифицирующих оболочек и могут в значительной степени меняться.

На примерах решения конкретных задач (сорбция экотоксикантов (фенолы и ТМ), лекарственных препаратов (доксорубицин), асфальтенов (компоненты нефти, подлежащие удалению)) были исследованы сорбционные характеристики некоторых видов ММНЧ. Варианты модифицирования (тип и количество модифицирующих оболочек) в каждом конкретном случае выбирались, исходя из сил взаимодействия “сорбат ↔ сорбент”, оптимальных для указанных задач. Были изучены также структурные параметры ММНЧ (форма, размер частиц, распределение по размерам, элементный состав, удельная поверхность).

6.1. ММНЧ с упорядоченной оболочкой из ПАВ (ОК) и с дополнительной функционализацией –SH группами для сорбционного извлечения ионов ТМ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPK$)

Возможность эффективного применения немодифицированных МНЧ в качестве сорбционных материалов ограничена как возможным изменением их свойств во времени (окисление магнетитового ядра, агрегация МНЧ), так и недостаточной селективностью сорбции. Если первая проблема решается модифицированием поверхности, то вторую можно решить дополнительной функционализацией поверхности ММНЧ. В качестве такого модификатора для извлечения ТМ была использована МПК, которую использовали для получения ММНЧ строения $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPK$. Целью было придание ММНЧ селективных сорбционных свойств по отношению к ионам ТМ за счет поверхностного комплексообразования ионов с функциональными группами МПК.

Сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPK$ получали последовательной обработкой наномagnetита ОК и МПК, поэтому в ходе работы структурные характеристики были исследованы и для целевого сорбента, и для полупродуктов (Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$). Рентгено-структурный анализ образцов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ показал однотипность данных для обоих образцов и соответствие их стандартной дифрактограмме магнетита (характерны шесть пиков при угле 2θ равном 30.1° , 35.5° , 43.1° , 53.4° , 57.0° и 62.6°). Этот факт доказывает образование кристаллического магнетита и подтверждает сохранение магнетитового ядра в неизменном виде при его поверхностной модификации (рис. 29).

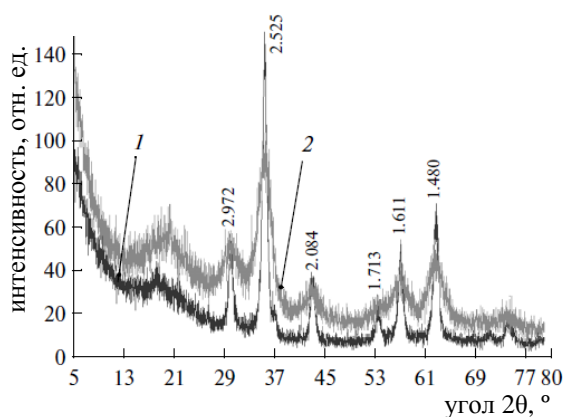


Рис. 29. Порошковые рентгенограммы образцов НЧ: 1 – Fe_3O_4 ; 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$.

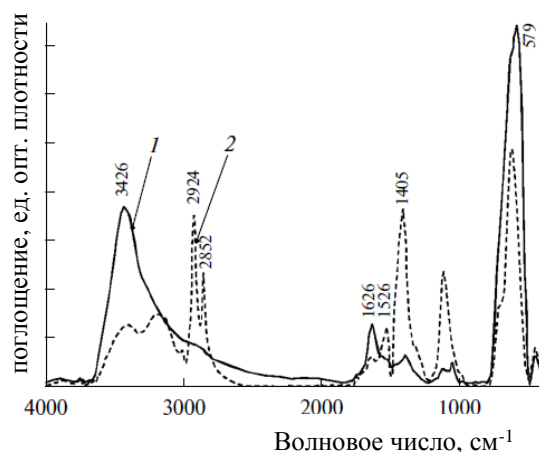


Рис. 30. ИК-спектры образцов НЧ: 1 – Fe_3O_4 ; 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$.

На рис. 30 представлены ИК-спектры образцов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$. Магнетит характеризуется полосами поглощения при 580, 1630 и 3405 см^{-1} . Первая из них соответствует колебаниям связи Fe-O в кристаллической решетке магнетита, причем интенсивный и резкий пик при этой частоте свидетельствует о высокой степени кристалличности наночастиц. Полосы при 1630 и 3405 см^{-1} являются типичными полосами поверхностных гидроксидов.

В ИК-спектре $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ выявлены четыре новых пика на (1527, 1627, 2853 и 2924 см^{-1}). Полосы при 2924 и 2853 см^{-1} отнесены к антисимметричным и симметричным растягивающим колебаниям CH_2 -групп в олеиновой кислоте соответственно. Полоса колебаний группы C=O в ОК при 1710 см^{-1} в спектре модифицированных наночастиц не наблюдается. В то же время появляются две новые полосы на 1547 и 1637 см^{-1} , которые характеризуют колебания группы COO^- . Эти данные доказывают образование химической связи между атомом железа и карбоксильной группой, что подтверждает хемосорбционную природу удержания олеиновой кислоты на поверхности магнетита.

Результаты электронно-микроскопического исследования Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPC$ приведены на рис. 31. Показано, что частицы магнетита (рис 31-1) сильно агрегированы и имеют достаточно плотную структуру. После модифицирования агрегаты НЧ приобретают сетчатое строение и состоят из отдельных НЧ (рис. 31-2 и 31-3). Для наноматериалов с такой структурой характерны значения удельных площадей поверхностей, близкими к поверхностям отдельных частиц. Т.е. именно модифицированные сорбционные материалы будут иметь более высокую удельную площадь поверхности и будут более перспективны для исполь-

зования в сорбционном концентрировании. Степень агрегирования будет иметь в этом случае незначительное влияние на площадь поверхности, а следовательно, и на сорбционные характеристики [215].

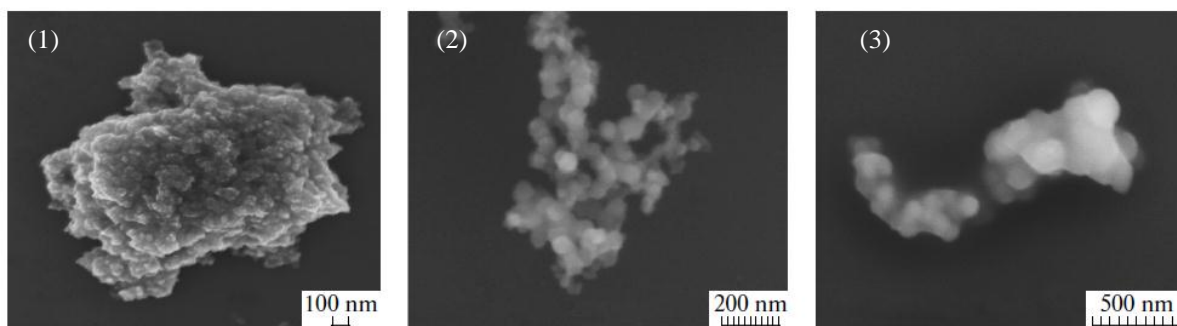


Рис. 31. ЭМ-изображения НЧ: (1) Fe_3O_4 ; (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$; (3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPC$

Сорбционные характеристики. Материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPC$ был испытан в качестве сорбента в статических условиях, исследуемые объекты – водные растворы, содержащие Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) . Результаты исследований приведены в табл. 11 и на рис. 32-34 и свидетельствуют о несомненной эффективности в качестве сорбента в статическом режиме для извлечения ТМ. Для проверки селективности $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPC$ эксперименты по сорбционному извлечению ТМ проводили в присутствии фоновых макрокомпонентов, имитирующих типичный состав поверхностных природных вод ($\text{Na } 10,0$, $\text{K } 2,4$, $\text{Ca } 51,7$ и $\text{Mg } 10,6$ мг/л).

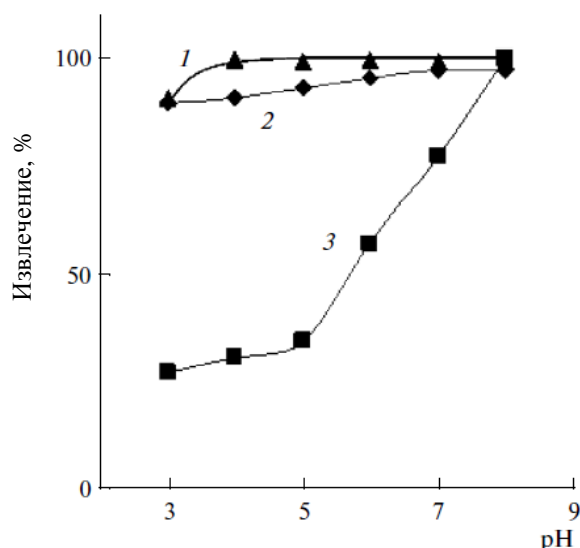


Рис. 32. Сорбция Pb(II) , Cu(II) и Cd(II) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK@MPC$ как функция pH: 1, Cu ; 2, Cd ; 3, Pb .

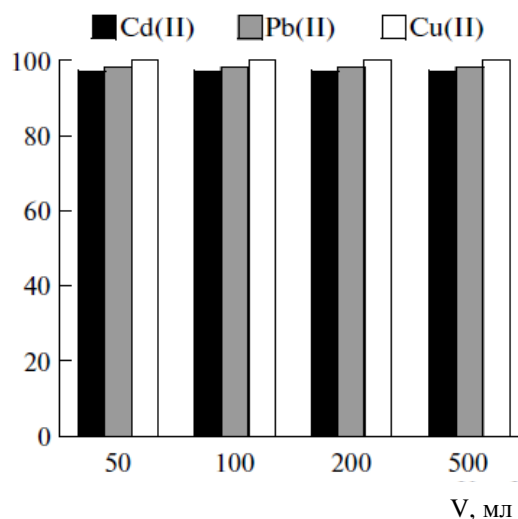


Рис. 33. Извлечение Pb(II) , Cu(II) и Cd(II) при изменении объема анализируемого раствора ($m = 50$ мг; $C_{TM} = 100$ нг/мл, pH 8,0)³

³ $n=3$; $\alpha=0,05$; ОСКО = 0,07

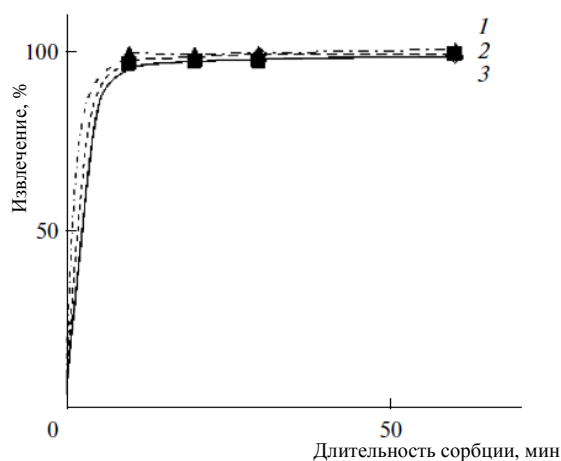


Рис. 34. Кинетика сорбции Pb(II), Cu(II) и Cd(II) на Fe₃O₄@OK@МПК (pH 8,0; C_{TM} = 100 нг/мл)
1) Cu; 2) Pb; 3) Cd.

Таблица 11. Содержание матричных компонентов при концентрировании ТМ на НЧ типа Fe₃O₄@OK@МПК

Элемент	Содержание макрокомпонентов ⁴ , мкг/мл	
	в исходном растворе	в элюате
Na	10,0	0,1
K	2,4	< 0,01
Ca	51,7	0,8
Mg	10,6	0,1

Результаты экспериментов свидетельствуют о высокой эффективности извлечения ТМ (90-100 %) вне зависимости от pH (3-7; за исключением свинца, демонстрирующего снижение эффективности извлечения при pH < 8), соотношения V(мл):m (мг) (в диапазоне от 50 мл:50 мг до 500 мл:50 мг), времени контакта фаз (в диапазоне 10-60 мин). Коэффициенты распределения составили (мг/г): 9×10^6 (Pb), 3×10^5 (Cu), 1×10^4 (Cd). Также показано, что сорбция фоновых компонентов незначительна, что говорит о селективности сорбции.

⁴ t_{АДС} = t_{ДЕСОРБ} = 5 мин; V_{ИСХ} = 40 мл; V_{ЭЛЮАТА} = 5 мл.

6.2. ММНЧ с внутренней Si-содержащей оболочкой и внешней упорядоченной оболочкой (ЦТАБ) для сорбционного извлечения 4-нонилфенола ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$)

В этой главе на основе сравнения экспериментальных и опубликованных данных продемонстрировано влияние структуры упорядоченной оболочки из молекул ПАВ (строение которой было установлено и изучено ранее в главе 5) на сорбционные свойства ММНЧ.

В этой части эксперимента рассматривается ММНЧ с двумя оболочками; внешняя из ПАВ нужна для адсорбции органических аналитов. Внутренняя (силикагелевая) применяется для создания более плотного внешнего слоя. Как было показано в главе 5 (стр. 69), из-за большей плотности зарядов на силикагелевой поверхности (по сравнению с магнетитовой) будет формироваться более плотный внешний слой за счет кулоновских взаимодействий.

Выбор 4-нонилфенола в качестве аналита обусловлен его негативным воздействием на эндокринную систему и регуляцию репродуктивной системы у человека и животных [216, 217]. 4-Нонилфенол является продуктом биodeградации неионогенных ПАВ (компонентов разнообразных моющих средств), содержание которых в объектах окружающей среды постоянно возрастает. Таким образом, его необходимо селективно и с высокой чувствительностью определять в сложных природных матрицах. Нами было проведено обоснование схем проведения процесса модификации и сорбционного извлечения, оценка сорбционной способности ММНЧ, оптимальных условий концентрирования 4-нонилфенола, изучено мешающее влияние матричных компонентов и сделаны выводы о возможности аналитического использования сорбентов.

ЭМ- и ДРС-исследованиями показано, что сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$ образован отдельными сферическими частицами с диаметром около 70 нм (рис. 35-а), а также их ассоциатами (рис. 35-б) с преимущественным конечным размером 300-600 нм. Таким образом, подтверждены наноразмеры предложенного нами сорбционного материала, а также малая степень агрегирования частиц и развитая удельная поверхность, что косвенно может говорить как об эффективности проведенного модифицирования, так и о потенциальной сорбционной эффективности полученных наноматериалов.

Теоретическое обоснование выбора схемы проведения процесса модификации НЧ и сорбционного извлечения аналитов в зависимости от структуры сорбционного слоя. В разделе 2.2 было показано, что увеличение количества сорбированного ПАВ в расчете на единицу площади поверхности (т. е. плотности прививки модификатора) определяет характер поверхностных упорядоченных структур (гемимицеллы → смешанные гемимицеллы → адмицеллы), что существенно меняет характер взаимодействий ММНЧ-сорбат.

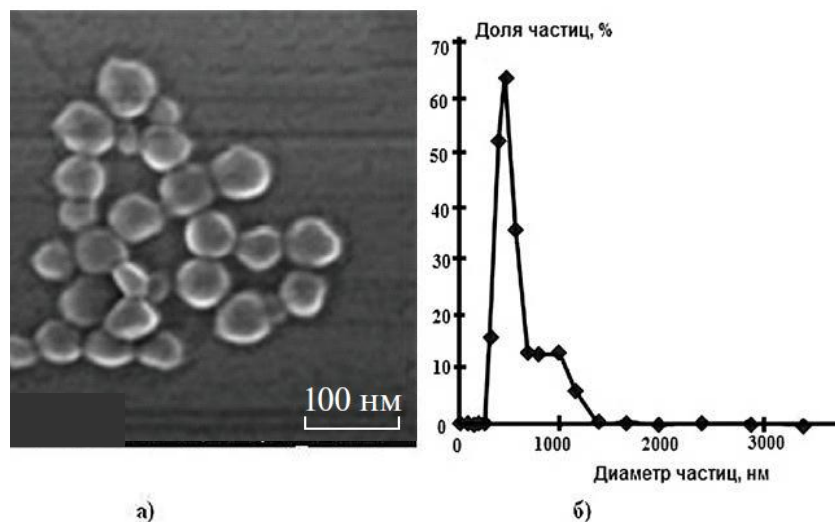


Рис. 35. Магнетит, поверхностно модифицированный ТЭОС и ЦТАБ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$): а) изображение отдельных частиц по данным сканирующей ЭМ; б) распределение частиц в суспензии по размерам по данным исследований ДРС.

Как следует из данных табл. 3, для большинства проанализированных примеров концентрирования авторами весьма часто применялся т.н. режим смешанных гемимицелл (mixed hemimicelles) [190, 55, 192-196] по следующим причинам. При формировании гемимицелл (полностью заполненного монослоя) эффективность магнитного извлечения компонентов возрастает (по сравнению с немодифицированными НЧ) за счет адсорбции аналитов. В то же время при переходе в область заполненных адмицелл (это происходит при равновесных концентрациях ПАВ порядка т.н. критической концентрации мицеллообразования) избыточные количества ПАВ переходят в обычные мицеллы, находящиеся в фазе раствора в равновесии с адмицеллами, и эффективность сорбции падает (рис. 36-а). Режим смешанных гемимицелл должен был бы являться, таким образом, “золотой серединой”: первый (внутренний) слой обеспечивает удержание молекул сорбатов за счет гидрофобных взаимодействий, а неполностью сформированный второй (внешний) слой – за счет ион-ионных, ион-дипольных взаимодействий или водородных связей, что потенциально может обеспечить эффективное удержание аналитов различной химической природы, т. е. полифункциональность ММНЧ-сорбента. Кроме того, внешний слой обеспечивает более гидрофильные свойства ММНЧ в целом и, таким образом, большую поверхность контакта фаз во взвешенном состоянии при статической сорбции из водных сред. Популярность извлечения на ММНЧ различных аналитов у исследователей в области аналитической химии с использованием режима смешанных гемимицелл может быть проиллюстрирована следующим фактом: поиск по ключевым словам “mixed hemimicelles determination” по электронной базе данных Sciencedirect показал результат 246 исследовательских статей, начиная с 1994 года, причем значительный рост наблюдается в последние годы (рис. 36-б).

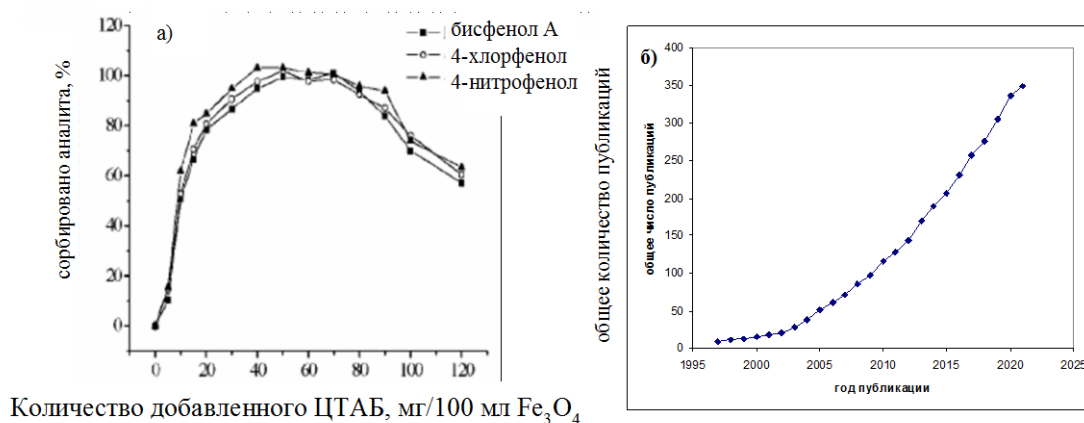


Рис. 36. а) типичная зависимость степени извлечения сорбата на ММНЧ-сорбенте от количества ПАВ в режиме “смешанных гемимицелл” при совмещенном модифицировании и извлечении [171]; б) количество публикаций, посвященных сорбционно-аналитическому определению на ММНЧ-сорбентах в режиме “смешанных гемимицелл”.

Область смешанных гемимицелл, исходя из строгой трактовки механизма сорбции ионных ПАВ, изложенной в разделе 2.2, должна соответствовать участку III на кривой изотермы сорбции (см. рис. 17). Как уже говорилось, для точного установления границ каждого участка на графике изотермы сорбции в каждом конкретном случае, кроме сорбционных экспериментов, используются ряд физико-химических методов. Однако в большинстве проанализированных работ (см. табл. 3) исследования предложенных в них видов ММНЧ часто ограничивались охарактеризовыванием полученных ММНЧ в целом (ЭМ, валовой состав, снятие кривой намагничивания и т. п.) и получением массива статистических данных для сорбционно-аналитических определений. Доказательств образования конкретного типа поверхностных структур и обоснованных предположений о механизме сорбции-десорбции не приводится. Используемый в статьях термин “смешанные гемимицеллы” (mixed hemimicelles) указывал лишь на тот факт, что экспериментальная зависимость степени извлечения от количества ПАВ в системе демонстрирует максимальную сорбционную эффективность, приходящуюся на некоторую “промежуточную” область между немодифицированными НЧ и НЧ, полностью насыщенными ПАВ. (Рис. 36-а). Эта область скорее может соответствовать областям II и III (а, возможно, и I) на изотерме сорбции. Следует отметить, что авторы работ при построении зависимостей, аналогичных приведенным на рис. 36-а, не приводят данных об изотермах сорбции (т. е. о равновесных концентрациях ПАВ), а оперируют лишь общими введенными количествами (концентрациями), что затрудняет сравнительный анализ.

Кроме того, по результатам анализа данных о свойствах применяемых ММНЧ (из табл. 3) можно сделать вывод о существенных противоречиях зависимостей для сорбции некоторых однотипных аналитов на однотипных ММНЧ.

Так, при извлечении хлорфенолов обнаруживается качественно разная зависимость эффективности извлечения от рН. В работе [196] с увеличением рН процент извлечения достигает максимума при $\text{pH} \approx 8,5$ и далее не меняется, тогда как в иных подобных исследованиях имеется четкий оптимум при рН 7 [195] и 10 [197]. Также качественно различающийся характер имели и графические зависимости “эффективность извлечения – количество ПАВ”; В работе [195] точка нулевого заряда (рН системы, при котором ξ -потенциал равен нулю) для НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ составила 6,6, тогда как по другим данным она составляет 2-3. Кроме того, в работе [197] показано значительное уменьшение степени извлечения на модельных растворах (от 90-95 до 40 %) при возрастании ионной силы раствора с 0 до 0,2 М NaCl, тогда как по данным [218], наличие индифферентного электролита (0,01-0,1 М KCl), наоборот, способствует формированию более плотных упорядоченных слоев ПАВ.

Такого рода неясности послужили стимулом к систематическому сравнительному исследованию извлечения аналитов различных типов на ММНЧ с оболочками из различных ионных ПАВ [219]. По структуре все оболочки относились к типу “смешанных гемимицелл”. В качестве аналитов выступали 6 типов соединений, имитирующие основные типы межмолекулярных взаимодействий (гидрофобные, π - π -, электростатические взаимодействия, водородные связи). В качестве веществ-модификаторов были изучены ионные ПАВ с разной длиной углеводородного “хвоста” и полярной “головы” и имеющие различные противоионы. Из обсуждения полученных результатов видно, что характерная (рассмотренная подробно ранее) S-образная зависимость ξ -потенциала НЧ от концентрации (количества) добавленного модификатора наблюдается при длине углеводородного хвоста молекулы ПАВ C_{12} и выше. При дальнейшем ее удлинении требуется меньшее количество ПАВ для достижения сопоставимой эффективности сорбционного извлечения аналитов, что указывает на более эффективное формирование смешанных гемимицелл. 1-Алкил-3-метилимидазольные ПАВ работают более эффективно по сравнению с аналогами алкилтриметиламмониевого ряда, что указывает на вклад π - π -взаимодействий в общую эффективность удерживания аналитов. Природа противоиона ПАВ на общую эффективность извлечения практически не влияет. Авторы по результатам своих исследований утверждают о преобладании гидрофобных взаимодействий в суммарном механизме удерживания аналитов в режиме “смешанных гемимицелл”.

Также особенностью сорбционно-аналитического определения для вышеописанного режима “смешанных гемимицелл” в проанализированных литературных источниках является физическое совмещение стадий собственно модифицирования и концентрирования, что призвано

существенно упростить и ускорить процедуру сорбционно-аналитического определения. На практике манипуляции сводятся к смешиванию исследуемого водного раствора, суспензии ММНЧ и необходимого количества раствора ПАВ. После при необходимости корректируется рН и конечная суспензия перемешивается при комнатной температуре. После магнитной сепарации сорбент подвергается стадиям десорбции и аналитического определения искомого аналита.

Таким образом, создается более многокомпонентная и менее воспроизводимая система с точки зрения поверхностной структуры и, соответственно, сорбционных свойств ММНЧ. Это, на наш взгляд, является главным недостатком проведения одновременного сорбционного извлечения и модифицирования при помощи ПАВ. Кроме того, из-за возможных колебаний условий синтеза ММНЧ (использование НЧ магнетита с разной удельной поверхностью, чистота используемых реактивов и т. п.) также вполне возможно получение ‘смешанных гемимицелл’ с различным соотношением моно- и бислоев, что может сказаться на эффективности работы конечного сорбента. Поскольку аналиты удерживаются на моно- и бислоях по разным механизмам, то из-за вариаций в структурах, вклад этих механизмов может быть различным. Несмотря на декларируемые достоинства, наши попытки воспроизведения такого одностадийного процесса сорбционно-аналитического концентрирования закончились безрезультатно. Все вышесказанное заставило нас полностью сосредоточиться на отдельной схеме модифицирования ПАВ и последующего твердофазного магнитного концентрирования (т. е. имеются разделенные во времени стадии: 1) сорбции ПАВ; 2) отмагничивания, промывки и сушки (при необходимости) готовых ММНЧ и 3) сорбции аналитов на полученных ММНЧ).

В этом случае на зависимости “эффективность сорбционного извлечения аналита – количество модификатора” не наблюдается снижения извлечения, поскольку отсутствует равновесие “адмицеллы на поверхности ММНЧ ↔ мицеллы в растворе” (рис. 37-б). Это упрощает подбор оптимальных условий извлечения. Далее будет экспериментально показано, что такой подход дает эффективную возможность извлекать аналиты с разными гидрофильно-гидрофобными свойствами на примере извлечения фенолов различной полярности на наномagnetите, модифицированном ПАВ (ЦТАБ).

В итоге на основе анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1) режим “смешанных гемимицелл” для проведения процесса модификации НЧ и сорбционного извлечения аналитов в одну стадию требует оптимального соотношения ПАВ : ММНЧ, но даже в этом случае результаты могут различаться, по-видимому, из-за невоспроизводимости структуры оболочек. Именно поэтому, по нашему мнению, часть проанализированных данных об извлечении однотипных аналитов на однотипных ММНЧ-сорбентах находится в противоречии друг к другу.

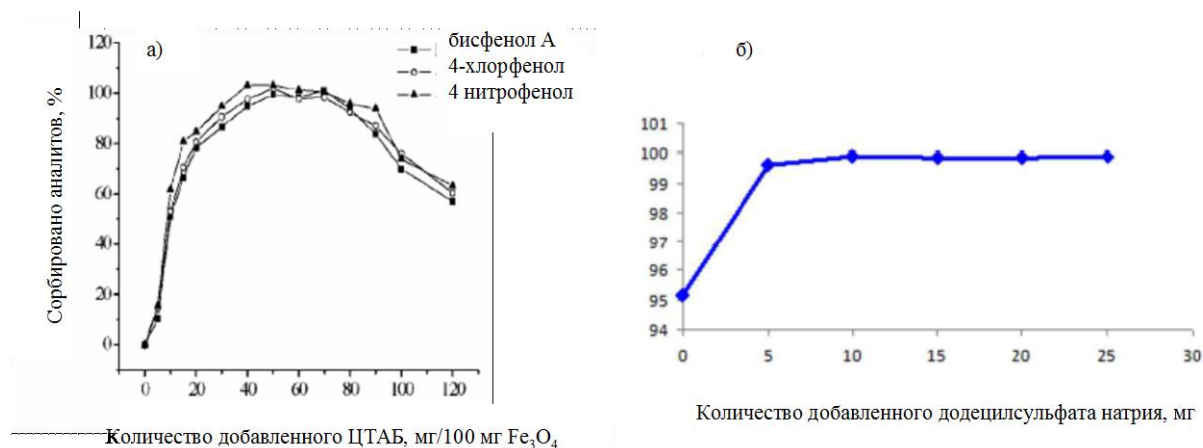


Рис. 37. а) типичная зависимость степени извлечения сорбата на ММНЧ-сорбенте от количества ПАВ в режиме “смешанных гемимицелл” при совмещенных процедурах модифицирования и извлечения [171]; б) при разделении стадий модифицирования и извлечения во времени [193]

2) ММНЧ с полностью завершёнными слоями ПАВ (моно- или бислоем) также обладают высокой степенью извлечения аналитов; в этом случае стадии модифицирования НЧ и сорбционного извлечения разделены. Завершённость слоев даёт исследователю лучшую воспроизводимость структуры оболочек от синтеза к синтезу, а, следовательно, и воспроизводимость параметров и условий сорбционного выделения.

Таким образом, для успешного прогнозирования сорбционных применений ММНЧ, модифицированных ПАВ, необходима более детальная информация об их поверхностной структуре (в т. ч. и с помощью методов, рассмотренных в разделе 2.2).

В результате была поставлена задача экспериментально исследовать сорбционные параметры $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ по отношению к 4-нонилфенолу при разном количестве поверхностно закрепленного модификатора (ЦТАБ) на сорбенте (т. е. при качественно различной поверхностной структуре ММНЧ).

Было синтезировано два образца ММНЧ, отличающихся степенью поверхностного модифицирования (количество добавляемого ЦТАБ при синтезе составило 4,5 мг и 40,0 мг ЦТАБ на 200 мг Fe₃O₄). Далее при установленных рабочих параметрах сорбции и десорбции были получены и сравнены между собой зависимости сигнала детектора жидкостного хроматографа (в качестве сигнала использовали площадь хроматографического пика соответствующего аналита) от концентрации 4-нонилфенола для двух полученных образцов (рис. 38-б). Для наглядности на рис. 38-а повторно приведена изотерма сорбции ЦТАБ на Fe₃O₄@SiO₂ с нанесенными точками (1 и 2), соответствующими двум вышеуказанным образцам Fe₃O₄@SiO₂@ЦТАБ. Сорбенты, ис-

пользовавшиеся для данного эксперимента, были как свежесинтезированные, так и после хранения (от 1 до 6 месяцев) в закрытом бюксе при комнатной температуре.

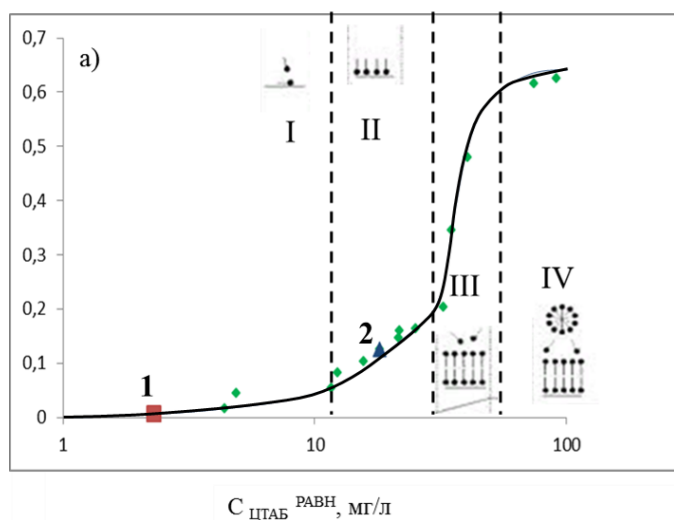
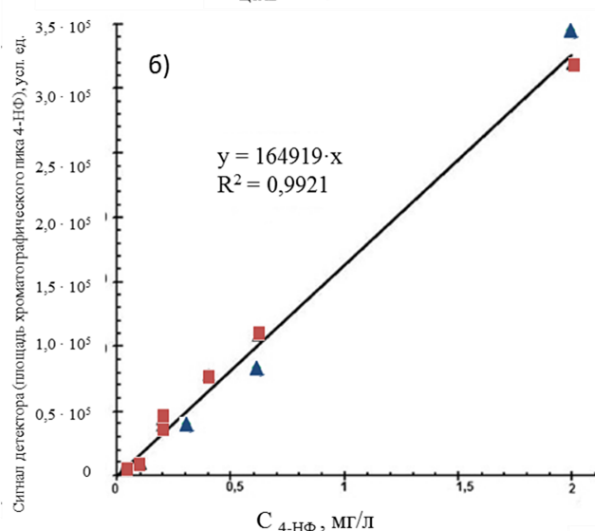


Рис. 38. а) изотерма сорбции ЦТАБ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (т. 1 (■) — взято 4,5 мг ЦТАБ / 200 мг Fe_3O_4 ; т. 2 (▲) — взято 40,0 мг / 200 мг Fe_3O_4 ; обозначения участков изотермы (I–IV) соответствуют обозначениям на Рис. 17);



б) калибровочная зависимость по 4-нонилфенолу для 2-х сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$ с различным содержанием ЦТАБ.

Как видно, выбранные соотношения ЦТАБ: магнетит соответствуют поверхностному слою различной структуры: с единичными сорбированными молекулами и частично образованным монослоем ЦТАБ соответственно. Тем не менее, из рис. 38-б следует идентичность обеих калибровочных зависимостей. Данный факт можно объяснить структурой молекулы сорбата, которая имеет строение, характерное для поверхностно-активных соединений (“неполярный хвост – полярная голова”) и также может сорбироваться по разобранным ранее механизмам на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$. При малых степенях заполнения поверхности молекулами ЦТАБ (точки 1 и 2 на рис. 38-а соответствуют величинам θ 0,07 и 0,45 соответственно) сорбция, вероятно, будет проходить независимо от наличия уже сорбированного ЦТАБ и по тем же механизмам: сорбция отдельных молекул 4-нонилфенола – для сорбента, соответствующего т. 1 и формирование “островков” из упорядоченных монослоев (возможно, смешанных, состоящих

из ЦТАБ и 4-нонилфенола) – для т. 2. Таким образом, наблюдаемый феномен практически одинаковых сорбционных свойств для ММНЧ вне зависимости от содержания (и вообще от наличия) поверхностно-активного модификатора (ЦТАБ) на поверхности НЧ может быть объяснен тем, что аналит при сорбции является и дополнительным модификатором.

Для дальнейшей работы с 4-нонилфенолом в итоге был выбран сорбент с бóльшим содержанием ЦТАБ, поскольку он несколько лучше диспергировался в воде после длительного (2-3 месяца) хранения в высушенном виде.

Выбор условий сорбционного извлечения 4-нонилфенола на $Fe_3O_4@SiO_2@ЦТАБ$.

Значения коэффициентов распределения и степени извлечения в зависимости от соотношения V (мл) : m (мг) приведены в табл. 12. Результаты показывают, что для $Fe_3O_4@SiO_2@ЦТАБ$ характерны близкие значения K_D в диапазоне от 10^5 до 10^6 мл/г, которые обеспечивают количественное извлечение.

Путем варьирования параметров сорбции и десорбции (время контакта фаз, pH сорбции, масса сорбента, объем водного раствора сорбата) были определены рабочие параметры для концентрирования (табл. 13). Для сравнения приведены литературные данные по извлечению этого же компонента в статических условиях.

Таблица 12. Коэффициенты распределения 4-нонилфенола

<u>Наши данные</u>		
V (мл) : m (мг)	K_D , мл/г ($R_{сорб}$, %)	
50 : 50	$7,0 \cdot 10^5$ (99,3)	
50 : 20	$2,0 \cdot 10^5$ (98,0)	
50 : 10	$9,5 \cdot 10^4$ (94,6)	
100 : 10	$6,5 \cdot 10^4$ (85,6)	
Данные из [220]		
V (мл) : m (мг)	Добавка 30 % NaCl	Добавка 20 % метанола
$75 : 2^5$	$1,7 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$ (42)
$75 : 2^6$	$1,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$ (70)
$75 : 2^7$	$1,7 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^2$ (47)

⁵ сорбент – полидиметилсилоксан

⁶ сорбент – полиэфирсульфон

⁷ сорбент – полипропилен

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” по растворам, приготовленным на дистиллированной воде (табл. 14) (найдено 87-95 % от введенного количества). Результаты применения процедуры сорбционного концентрирования 4-нонилфенола к реальным водным объектам с различным минеральным или органическим фоном (табл. 15) показали, что при содержании в образце минеральных солей на уровне 100-500 мг/л наблюдается практически полное извлечение (90-97 %). В этом случае процент извлечения даже выше по сравнению с дистиллированной водой (возможно, за счет эффекта высаливания). Образец с более значительным содержанием (≈ 2500 мг/л; минеральная вода) демонстрирует процент извлечения 4-нонилфенола, сравнимый с таковым для дистиллированной воды. В целом же возможное негативное влияние растворенных минеральных солей на сорбционное извлечение можно считать незначительным. Полученные данные также свидетельствуют об определенном мешающем влиянии природного растворенного органического вещества (РОВ). 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, характерен лишь для сильноокрашенных торфяных, болотных и т. п. вод и встречается достаточно редко. Разбавление образца в 4 раза (с приведением концентрации растворимого органического вещества к диапазону, более типичному для природных вод) повышает извлечение 4-нонилфенола уже до уровня 85-92 %. Данные параметры извлечения для таких трудноизвлекаемых компонентов, являющихся приоритетными загрязнителями, как фенолы, можно считать вполне удовлетворительными.

Таблица 13. Условия сорбции и десорбции 4-нонилфенола с сорбентов.

Тип сорбента	Условия сорбции и десорбции; аналитическое окончание	Объекты исследования	R. %	Ссылка
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$ (наши данные)	масса сорбента 10-50 мг; объем раствора 50-500 мл (рН 3-9; 20 мин) элюент - ацетонитрил (3 мл; 4 мин) ВЭЖХ-СФ	Образцы природных вод с различным минеральным и органическим фоном	<u>72-92</u>	35
полимерные сорбенты (полипропилен, полиэфирсульфон, полидиметил-силоксан)	масса сорбента 2 мг; объем раствора 75 мл (рН 5-6, 300 мин при перемешивании 750 об/мин) элюент – этилацетат (100 мкл; 15 мин) ГХ-МС	Сточные воды городских водоочистительных предприятий	42-70	220
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}_{18}$	масса сорбента 10 мг; объем раствора 50 мл (рН 3; 10 % NaCl; 30 мин при перемешивании 1100 об/мин) элюент – ацетон (100 мкл; 2 мин при 100 об/мин) ВЭЖХ-СФ	Образцы природных вод	81-108	221

Таблица 14. Проверка правильности определения 4-нонилфенола с предварительным сорбционным концентрированием

V (мл) : m(мг)	Введено, мкг	Найдено, мкг	Степень извлечения, %
50 : 10	15,0	14,2	94,6
50 : 20	15,0	14,7	98,0
50 : 30	15,0	14,7	98,0
50 : 50	15,0	14,9	99,3
100 : 10	30,0	25,7	85,6
100 : 20	150	131	87,3
500 : 20	150	143	95,6

Таблица 15. Данные по сорбционному извлечению (%) 4-нонилфенола для некоторых водных объектов (n = 3; $\alpha = 0,05$)

Образец	$x \pm \Delta x$
Дистиллированная вода	87 ± 8
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $C_{NaCl} = 100$ мг/л	92 ± 6
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $C_{NaCl} = 500$ мг/л	96 ± 5
Минеральная столовая вода “Нарзан”	86 ± 7
Водопроводная вода	86 ± 7
Речная вода (р. Тудовка)	73 ± 9
Речная вода (р. Тудовка; разбавлена в 4 раза)	87 ± 9

На основе проведенных экспериментов и анализа опубликованных данных можно сделать следующие выводы:

1) популярная у многих аналитиков схема сорбционного концентрирования в режиме т.н. “смешанных гемимицелл”, где стадия сорбции совмещена со стадией модифицирования сорбента, по нашим данным, не является достаточно эффективной. Это может быть связано с качественно различающимися поверхностными структурами в каждом конкретном случае и их невоспроизводимостью. Вероятно, по этой же причине часть данных об извлечении в таком режиме однотипных аналитов на однотипных ММНЧ-сорбентах находится в явном противоречии друг к другу;

2) эффективность сорбционного извлечения 4-нонилфенола практически не зависит от степени модифицирования ММНЧ, т. е. при использовании ММНЧ с модификацией ПАВ в режиме “смешанных гемимицелл” необязательно точно выдерживать степень модифицирования. Однако ранее мы показали, что именно наличие второго заполненного слоя положительно сказывается на таких важных характеристиках сорбентов, как химическая и седиментационная устойчивость. Именно такие сорбенты, на наш взгляд, будут иметь преимущество при разработке аналитических приложений.

3) Показано, что предложенный сорбент типа “ядро-многослойная оболочка” обладает высокой сорбционной эффективностью по отношению к 4-нонилфенолу за счет введения в структуру ММНЧ промежуточной силикагелевой оболочки. Последняя обладает большей плотностью заряда и, следовательно, способствует более эффективной сорбции 4-нонилфенола, чьи молекулы имеют амфифильное строение. Эти сравнительные преимущества выражаются как в улучшенной кинетике сорбции (продолжительность сорбции для $\text{Fe}_3\text{O}_4@i\text{O}_2@$ ЦТАБ составила, по нашим данным, лишь 20 мин), так и в лучших равновесных характеристиках (K_D составил $(0,65-7 \cdot 10^5)$, с достигаемой степенью извлечения аналита 73-96 %).

6.3. ММНЧ с мезопористой Si-содержащей оболочкой и мицеллами ЦТАБ для сорбционного извлечения фенолов и ионов ТМ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ@SiO₂ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ@SiO₂-(CH₂)₃-SH)

Подходом, перспективным для комплексных скрининговых экологических исследований, является выполнение концентрирования целевых аналитов различной природы с использованием одного сорбента. Решение задачи может быть осуществлено за счет наличия центров

связывания нескольких типов, для каждого вида аналита. Применительно в ММНЧ это возможно при наличии нескольких типов сорбционных центров в структуре НЧ.

В качестве “отправной точки” для синтеза таких оболочек была выбрана методика получения т.н. мезопористых молекулярных сит, подробно описанная в главе 1 (стр. 19-23) и основанная на формировании материала оболочки в результате золь-гель процесса и мицеллярного темплатирования. Общепринятая процедура получения таких материалов предполагает в качестве финальной стадии удаление мицеллярных темплатов и активацию силикагелевой поверхности гидротермальной обработкой. Однако в ряде работ, посвященных синтезу ММНЧ, описан иной подход к получению поверхности с упорядоченными мезопорами. Удаления мицелл не проводилось, и сорбционный процесс протекал за счет солюбилизации в мезопорах, заполненных мицеллами ПАВ. Дополнительно для достижения бóльшей стабильности таких гибридных ММНЧ в качестве темплата предложено ПАВ 3-(триметоксисилил)пропил-1-октадецилдиметиламмония хлорид (3-(trimethoxysily)propyl-octadecyldimethyl-ammonium chloride; TPODAC) [222-225]. Такое строение ПАВ обеспечивает дополнительное ковалентное связывание мицелл ПАВ с силикагелевым скелетом в мезопорах и более прочную фиксацию мицеллярных структур в мезопорах. Подобные ММНЧ в англоязычных статьях получили наименование “magnetic permanently confined micelle arrays” (“магнитные матрицы с закрепленными мицеллами”). В таких материалах есть 2 принципиально различных вида сорбционных центров: мицеллы ПАВ и Si-содержащий каркас; таким образом, можно сделать полифункциональный сорбент. При этом априори мы имеем дело с полностью сформированными мицеллярными поверхностными структурами, т. е. рассмотренные в разд. 6.2 вопросы о влиянии структуры неполностью заполненных поверхностных слоев ПАВ на сорбционную активность становятся неактуальны. Это, вкуче с упорядоченно расположенными в оболочке мезопорами, должно приводить к более стабильной и воспроизводимой поверхностной структуре и сорбционным свойствам ММНЧ. Однако, несмотря на перспективность такого подхода к синтезу ММНЧ, число примеров синтеза и использования таких гибридных материалов пока крайне невелико, кроме того, примеров аналитического применения вообще не обнаружено.

Вышеописанный принцип был взят нами за основу для создания высокоупорядоченной оболочки для полифункциональных сорбционных наноматериалов. Далее он был модифицирован для решения аналитических задач, а именно для количественного сорбционного концентрирования ионов ТМ (Pb(II), Cd(II)) и фенолов (2,4-ДНФ, 4-нонилфенола, БФА). В качестве ПАВ был использован ЦТАБ, для наращивания Si-содержащей оболочки – ТЭОС. На основе опубликованных данных [79-92] нами были сформулированы принципы и выявлены особенности темплатного синтеза, определены ориентировочные соотношения реагентов и параметры синтеза. Образцы сорбентов оценивали по магнитным свойствам, диспергируемости в воде,

элементному составу, далее определяли сорбционные характеристики по отношению к искомым компонентам⁸.

Принцип предлагаемого нами варианта шаблонного синтеза заключается в следующем: на первой стадии на магнетитовое ядро наносили более тонкую оболочку из непористого силикагеля для последующего облегченного прикрепления мицелл ЦТАБ на силикагелевую поверхность. Последняя, как было показано выше, имеет примерно вдвое бóльшую плотность отрицательных зарядов по сравнению с немодифицированным наномагнетитом (Рис. 26). Таким образом, прикрепление к такой поверхности положительно заряженных мицелл должно протекать более эффективно. Далее формировали силикагелевую оболочку бóльшей толщины с мезопорами, заполненными мицеллами ЦТАБ, с получением ММНЧ состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2$ [225]. Каждая такая мицелла в составе ММНЧ, как предполагается, будет своеобразной экстракционной наноячейкой для концентрирования веществ. За счет добавления на последней стадии в реакцию смесь МПТМС (для ковалентной пришивки меркаптогрупп к силикагелевой матрице, служащих для селективного извлечения ТМ) получали ММНЧ состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$. Модификация магнитного наноматериала была подтверждена данными элементного анализа (N 0,57 и S 0,03 мкмоль/г магнетита). Структура сорбента приведена на рис. 39, оптимизированные условия извлечения и степени извлечения изученных экотоксикантов приведены в табл. 16.

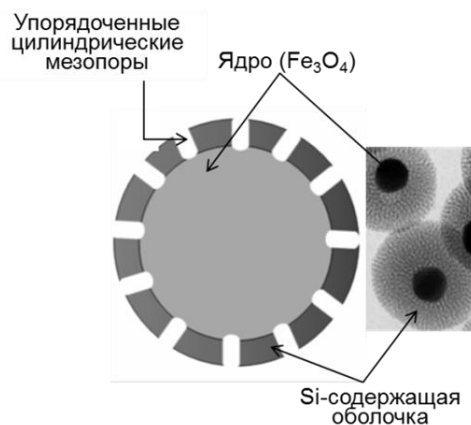


Рис. 39. Схематическое строение силикагелевой оболочки с упорядоченными мезопорами в составе магнитной наночастицы.

⁸ Результаты сорбционного концентрирования фенолов и ионов ТМ магнитными наносорбентами состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, имеющих оболочку с мезопорами, получены совместно с Киселевой М.С. [225].

Таблица 16. Условия сорбционного извлечения экотоксикантов для сорбентов с мезопористыми оболочками типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ ($n = 3$; $\alpha = 0,05$ ОСКО = 0,01) [225].

Тип мезопористого магнитного сорбента	Параметры сорбции и десорбции (извлекаемый аналит; степень извлечения)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$	Время сорбции 20 мин; pH сорбции 5,5-9,0 Отношение V:m 50-100 мл:20 мг (4-нонилфенол; 95-98 %) Отношение V:m 50 мл:100 мг (БФА; 80 %) Элюент – CH_3CN Время десорбции – 10 мин Объем экстрагента - 3 мл	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	Фенолы	ТМ
	Отношение V:m 50 мл:20 мг Время сорбции 20 мин pH сорбции 6,0-9,0 (4-нонилфенол; 98 %) pH сорбции 5,0-7,0 (2,4-ДНФ; 80-95 %) Элюент – CH_3CN Время десорбции 10 мин Объем 3 мл	Отношение V:m : 50÷500 мл:50 мг Время сорбции 20 мин pH 5,0-5,5 (Pb) pH 8,0-8,3 (Cd) (Pb; 96 %) (Cd; 90 %) Элюент – 0.1 М HNO_3 Время десорбции 10 мин Объем 5 мл

Данные таблицы демонстрируют возможность одновременной сорбции нескольких типов аналитов принципиально различной химической природы (в нашем случае – фенолов и ионов ТМ), т.е. полифункциональность предложенного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$. Такая полифункциональность обеспечивается наличием двух типов (мицелл ЦТАБ в мезопорах и силикагелевой поверхности, функционализированной –SH группами), что, в свою очередь, целиком определяется выбранной методикой шаблонного синтеза модифицирующей оболочки.

Полифункциональность может позволить значительно расширить круг одновременно концентрируемых типов компонентов в анализируемых объектах, что важно для своевременного экологического анализа.

6.4. ММНЧ с Si-содержащей оболочкой и дополнительной функционализацией -SH группами и коллоидным золотом для сорбции-десорбции антибиотика доксорубицина ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$)

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. Исследователи в области биомедицинских наноматериалов, как правило, стремятся совместить указанные функции в одном типе НЧ, т.е. получить полифункциональный наноматериал. Это достигается наращиванием на магнитном ядре нескольких поверхностных оболочек, каждая из которых выполняет определенную функцию.

Одна из важнейших областей применения – целевая доставка лекарств – основана 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 доксорубицину, обладающему противораковым действием.

На этом этапе исследований на примере ММНЧ строения “ядро-многослойная оболочка” были синтезированы ММНЧ типа “ядро (Fe_3O_4) - оболочка ($\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$) - оболочка ($Au_{\text{колл}}$)”, проведено изучение свойств и состава полученных материалов, а также изучение сорбционного поведения доксорубицина на данном типе ММНЧ при различной кислотности среды. В последнем случае исследование имело целью смоделировать процессы иммобилизации и высвобождения молекул доксорубицина при терапевтическом применении.

Синтез магнитных нанокомпозит предусматривал следующие стадии: 1) наращивание Si-содержащей оболочки за счет совместного использования ТЭОС и МПТМС; при этом происходила дополнительная поверхностная функционализация ММНЧ SH-группами, обеспечивающими прочное последующее ковалентное закрепление золотых наночастиц за счет Au-S связей; 2) иммобилизация предварительно полученных (по методу Туркевича) наночастиц золота. При выборе конкретной схемы синтеза мы предположили, что разделение стадий получения коллоидного золота и функционализации МНЧ во времени, равно как и проведение стадий синтеза в условиях МВ-нагрева, позволит получить в итоге более воспроизводимую структуру ММНЧ.

Результаты ДРС-исследований размеров полученных частиц ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$) и двух образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ показаны на рис 40.

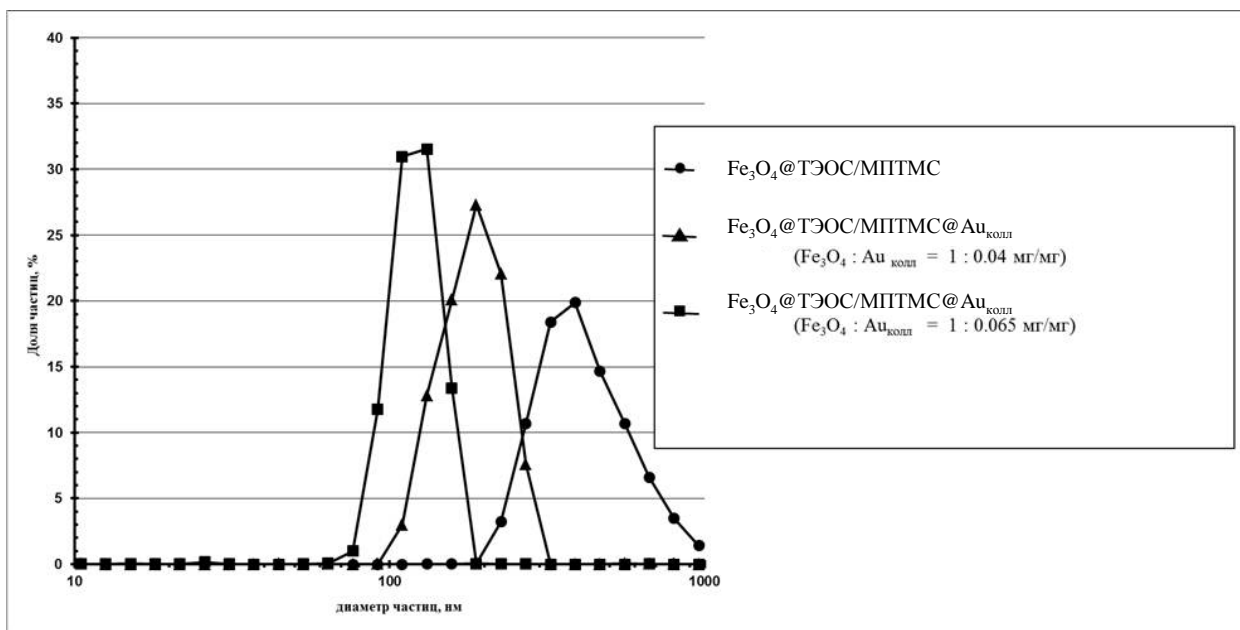


Рис. 40. Распределение частиц $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ и $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{колл}$ по размерам по данным ДРС-исследований

Из представленных результатов можно видеть, что при модификации $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{колл}$ коллоидными частицами золота полученные НЧ обладают меньшим размером и более узким распределением по размеру, причем эта тенденция усиливается с увеличением исходного соотношения НЧ магнетита и коллоидного золота. Это может быть объяснено постепенным разрушением агрегатов $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ при дополнительном введении золотой оболочки, т.е. выявлена тенденция к снижению агрегируемости ММНЧ при введении дополнительных оболочек. Анализ образца с частицами наименьших размеров показал наличие частиц с преимущественными размерами около 100-300 нм.

Изучение процессов иммобилизации и высвобождения доксорубицина на частицах $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{колл}$. Зависимость степени сорбции от времени контакта фаз и pH приведена на рис. 41. Из результатов следует, что уже при длительности сорбции 5 минут достигается равновесие, это же время контакта фаз было использовано и в дальнейших экспериментах. Самое большое количество связанного доксорубицина на поверхности наночастиц $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH@Au_{колл}$ наблюдается при значении pH 7 (85,0 - 88,5 %), при pH 3,1 сорбция значительно уменьшается (21,0 - 27,5 %). Определение конкретных типов сорбционных центров (золотые наночастицы, меркаптогруппы, поверхность силикагеля), ответственных за сорбцию затруднено из-за сложной структуры молекулы доксорубицина, многокомпонентной оболочки ММНЧ и крайне сложным составом внутриклеточной среды. Сложный состав оболочек диктуется необходимостью для МНЧ медицинского назначения быть

максимально многофункциональными (помимо доставки лекарств, гипертермии, имиджинга обладать нетоксичностью, биосовместимостью и т. п.).

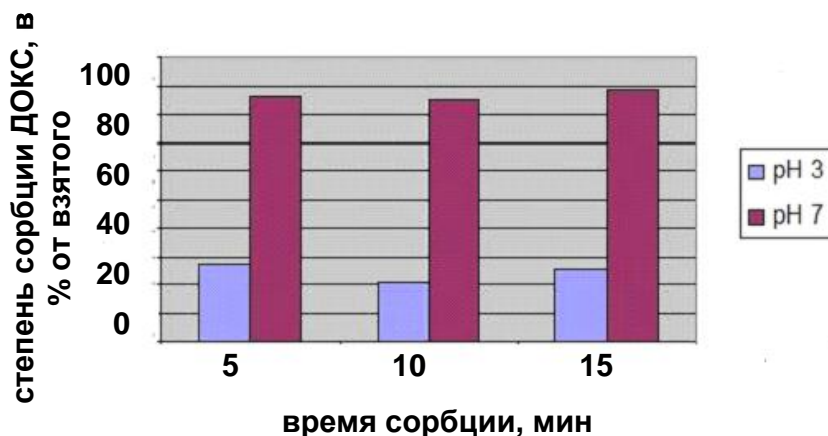


Рис. 41. Зависимость степени сорбции доксорубицина на $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH$ от времени.

Изотерма сорбции доксорубицина на $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH @Au_{колл}$ приведена на рис. 42. График сорбции описывает процесс постепенного заполнения поверхности сорбента с формированием в пределе насыщенного слоя сорбата. Предельная емкость адсорбционного монослоя в нашем случае составила порядка 8 мг / г Fe_3O_4 или 0,015 ммоль / г Fe_3O_4 . Согласно полученным данным, величина адсорбции достигла максимума (насыщения) при исходной концентрации доксорубицина 12 мг/л и выше, при этом сорбировалось 65,8 % всего внесенного препарата.

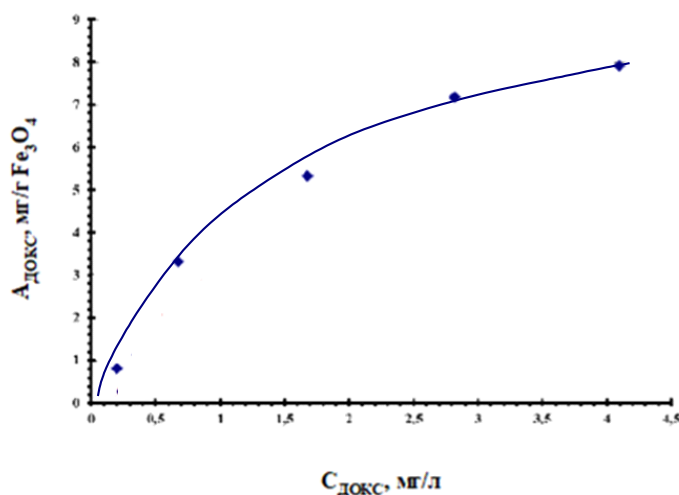


Рис. 42. Изотерма сорбции доксорубицина на $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH @Au_{колл}$

Зависимость степени высвобождения (десорбции) доксорубицина с поверхности $Fe_3O_4@SiO_2-(CH_2)_3-SH @Au_{колл}@ДОКС$ от времени контакта фаз и pH раствора представлена на рис. 43. По полученным данным видно, что степень десорбции доксорубицина существенно увеличивается (до 22-36 %) при снижении pH в кислую область (причем четко прослеживается

зависимость: чем ниже значение рН, тем выше степень десорбции). При рН 7 десорбция практически отсутствует.

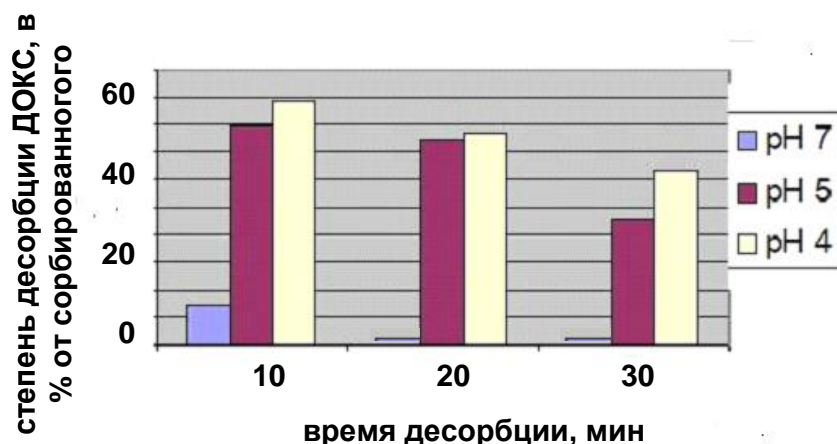


Рис. 43. Кинетика процесса выделения доксорубина с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}@ДОКС$ при различных рН

Таким образом, на примере доксорубина показано, что при изменении рН возможен контроль сорбции и десорбции препарата. Проведение таких управляемых процессов востребовано при разработке систем доставки лекарств; в частности, при химиотерапии лекарство будет в сорбированном состоянии на частицах при рН 7 (т.е. в условиях кислой среды здоровой клетки) и преимущественно десорбироваться *in vivo* при рН 5 (т.е. при рН раковой клетки).

6.5. ММНЧ с Si-содержащей для сорбции асфальтенов из органических сред ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

Связь структура – сорбционные свойства для ММНЧ типа “ядро-оболочки” при их работе в неводных (органических) средах изучена слабо, между тем существует ряд задач, где востребованы эффективные сорбционные материалы. В качестве актуального примера реализации сорбционных свойств ММНЧ в органических системах в работе был исследовано сорбционное извлечение асфальтенов⁹.

Целью являлась оценка возможности выделения асфальтенов из толуольных растворов на предложенном поверхностно-модифицированном сорбенте и исследование закономерностей сорбции, связанных с особенностями химического строения асфальтенов. Следует отметить, что опубликованных примеров сорбционного извлечения асфальтенов с использованием ММНЧ, аналогичных по структуре использованным в нашей работе, обнаружено не было. По-

⁹ Исследование проводилось в рамках проекта РФФИ № 18-29-06044 мк (руководитель Марютина Т. А.)

лученные результаты могут быть использованы в схемах сольвентной деасфальтизации с использованием сверхкритического CO_2 .

Выбор поверхностной структуры сорбента. проводили, исходя из данных о молекулярной структуре сорбата (асфальтенов). Асфальтены – нефтяная фракция, наиболее сложная и разнообразная по составу. В состав молекул асфальтенов обычно входят фрагменты гетероциклических, алициклических и конденсированных углеводородов, состоящие из 5-8 циклов (“острова”). Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы, образуя “архипелаги” (рис. 44). Наиболее характерные заместители в циклах — алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и функциональные группы, например, карбонильная, карбоксильная и меркаптогруппа. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм. Из-за большого числа функциональных N, O, S-содержащих групп в составе асфальтенов они являются наиболее полярной нефтяной фракцией. Очевидно, что такие молекулы будут взаимодействовать с полярными поверхностями сорбционных материалов, поэтому для дальнейшей работы был выбран ММНЧ-сорбент строения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, имеющий полярную поверхность с высокой плотностью зарядов. Сорбция молекул асфальтенов, как предполагается, будет протекать на таком материале электростатически или посредством водородных связей. Сорбция на полярной поверхности должна быть тем более эффективной, если проводить ее из неполярных органических сред.

Электронными фотографиями $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ была подтверждена наноразмерность полученных частиц (рис. 45); синтезированные материалы представляют собой одиночные частицы и их ассоциаты, имеющих размер от 50-80 нм до 400-700 нм. Сорбенты имеют развитую поверхность ($113,4 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ), средний размер пор 10,4 нм, массовое содержание основных компонентов в $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$: SiO_2 36,0 %, Fe_3O_4 61,4 %.

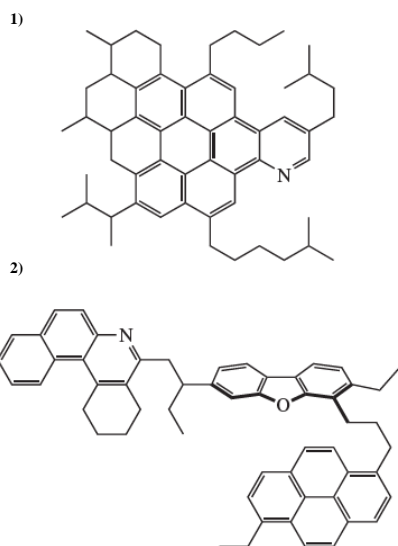


Рис. 44. Структурные модели молекул асфальтенов типа “остров” (1) и “архипелаг” (2).

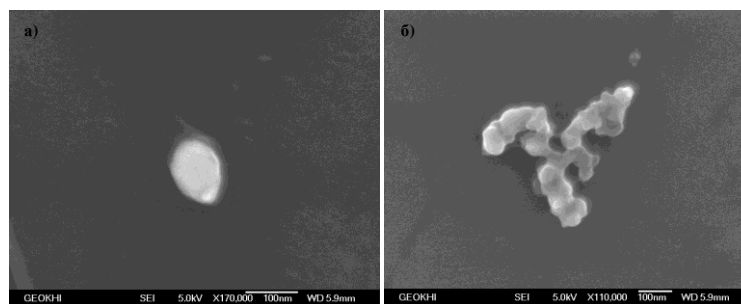


Рис. 45. Электронные микрофотографии отдельных частиц (а) и агрегатов (б) сорбционного материала $Fe_3O_4@SiO_2$.

Сорбционная способность $Fe_3O_4@SiO_2$ в органических средах. Из-за разнообразия функциональных групп в составе асфальтенов сорбционную способность $Fe_3O_4@SiO_2$ вначале оценивали на примере ряда органических модельных соединений. В качестве таких соединений выбраны вещества, молекулы которых имитируют основные полиароматические и алифатические структурные компоненты молекул асфальтенов (нафталин, антрацен, 4-нонилфенол, ОК). Были получены результаты, показывающие правильность выбора структуры сорбента; за время контакта фаз 20 мин извлечение всех испытуемых соединений (за исключением ОК) составило более 70 % (табл. 17), что свидетельствует о значительной роли в сорбции ароматических фрагментов молекул асфальтенов.

Таблица 17. Степень извлечения модельных веществ сорбционным материалом $Fe_3O_4@SiO_2$

Аналит	Время контакта фаз, мин	Сорбировано в-ва, % от взятого
ОК ($C_0 = 21$ мг/л)	20	10,7
4-нонилфенол ($C_0 = 12$ мг/л)	10	74,1
	20	76,7
нафталин ($C_0 = 2,5$ мг/л)	5	77,3
	20	88,9
антрацен ($C_0 = 2,5$ мг/л)	5	55,6
	20	77,8
	35	81,5

Далее сорбционные характеристики сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ были исследованы для асфальтенов (сорбцию проводили из толуола). Концентрация асфальтенов составляла 20 мг/л, что примерно соответствовало их среднему содержанию в нефтях. Варьировали навеску сорбента ($V:m$ составляло 5, 20 или 45 мг: 10 мл) и температуру (45-75 °С). В этих условиях извлечение асфальтенов достигла ~60 % от внесенного количества асфальтенов за 40 минут процесса (см. табл. 18). Извлечение при 45 °С достигло максимального уровня ~67 % уже при $V:m = 5$ мг: 10 мл, а время установления равновесия сократилось до 20 мин. Дальнейшее повышение температуры привело к уменьшению извлечения (см. табл. 19).

Таблица 18. Извлечение асфальтенов в статических условиях из толуола на ММНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ при изменении соотношения $V:m$

масса $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, мг	время контакта фаз, мин	сорбировано асфальтенов, %
5	10	62,4
5	20	59,1
5	30	47,3
5	40	44,1
5	50	30,1
20	10	67,4
20	20	64,2
20	30	62,1
20	45	56,8
45	10	72,4
45	20	66,3
45	35	57,1
45	65	63,2

Таблица 19. Температурная зависимость сорбционного извлечения асфальтенов на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (масса сорбента 5 мг)

температура сорбции, °С	время контакта фаз, мин	сорбировано асфальтенов, %
45	10	69,8
45	20	67,7
45	30	68,8
45	40	64,6
45	50	66,7
55	10	57,6
55	20	59,5
55	30	62,4
55	40	59,5
65	10	48,0
65	20	49,0
65	30	47,0
75	10	40,3
75	20	46,1
75	30	44,2

Эффективность применения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ оценивали также 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. 46). Этот факт может указывать на существование достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий между соседними сорбированными молекулами, что вполне объяснимо, учитывая описанную выше специфику строения молекул асфальтенов. Насыщение поверхности сорбента наступало при равновесной концентрации асфальтенов выше 5 мг/л, максимальная сорбционная емкость – 6,4 мг/г (0,057 мг/м²).

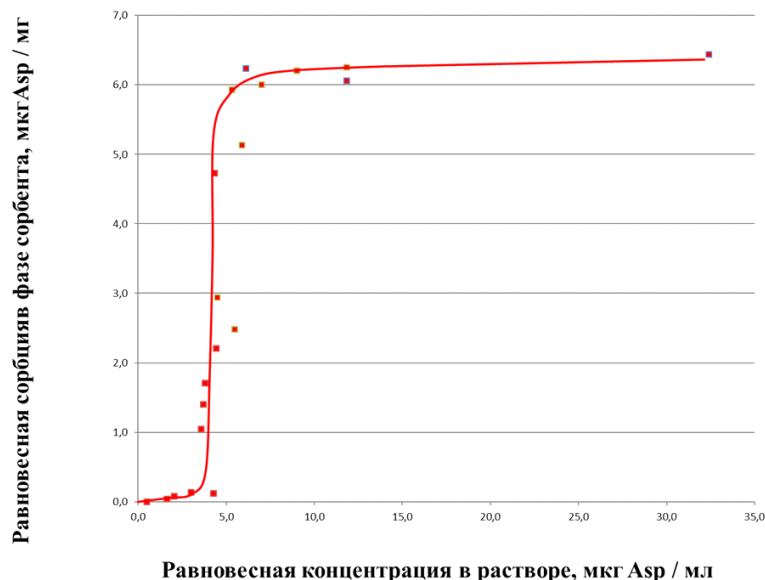


Рис. 46. Изотерма сорбции молекулярных форм асфальтенов (источник – гудрон Ухта) из толуольных растворов на модифицированном наносорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ при комнатной температуре.

При формировании же агрегатов асфальтенов в растворе (рис. 47) при более высоких их концентрациях изотермы сорбции приобретают выпуклую форму с выраженным выходом на плато (изотерма Лэнгмюра). Экспериментальные точки аппроксимировались уравнением Лэнгмюра с коэффициентом корреляции 0,93-0,99. Рассчитанная максимальная сорбционная емкость составила для исследованных образцов асфальтенов 100-125 мг/г (0,9-1,1 мг/м²) при комнатной температуре и 500-550 мг/г (4,4-4,9 мг/м²) при 45 °С. Такое возрастание (по сравнению с 6,4 мг/г) объяснимо, поскольку каждый сорбционный центр занимает не единичная молекула, а агрегат. Факт столь значительной температурной зависимости сорбционной емкости может быть объяснен как разными закономерностями формирования агрегатов асфальтенов при различных температурах, так и проявлением разных межмолекулярных взаимодействий “асфальтен↔асфальтен” и “асфальтен↔сорбент” в зависимости от температуры и нуждается в дальнейшем исследовании. В то же время для асфальтенов, полученных из разных источников, сорбционные зависимости различаются между собой не слишком значительно. В итоге можно говорить о принципиально различных механизмах сорбции для молекул и агрегатов асфальтенов в жидкой органической фазе.

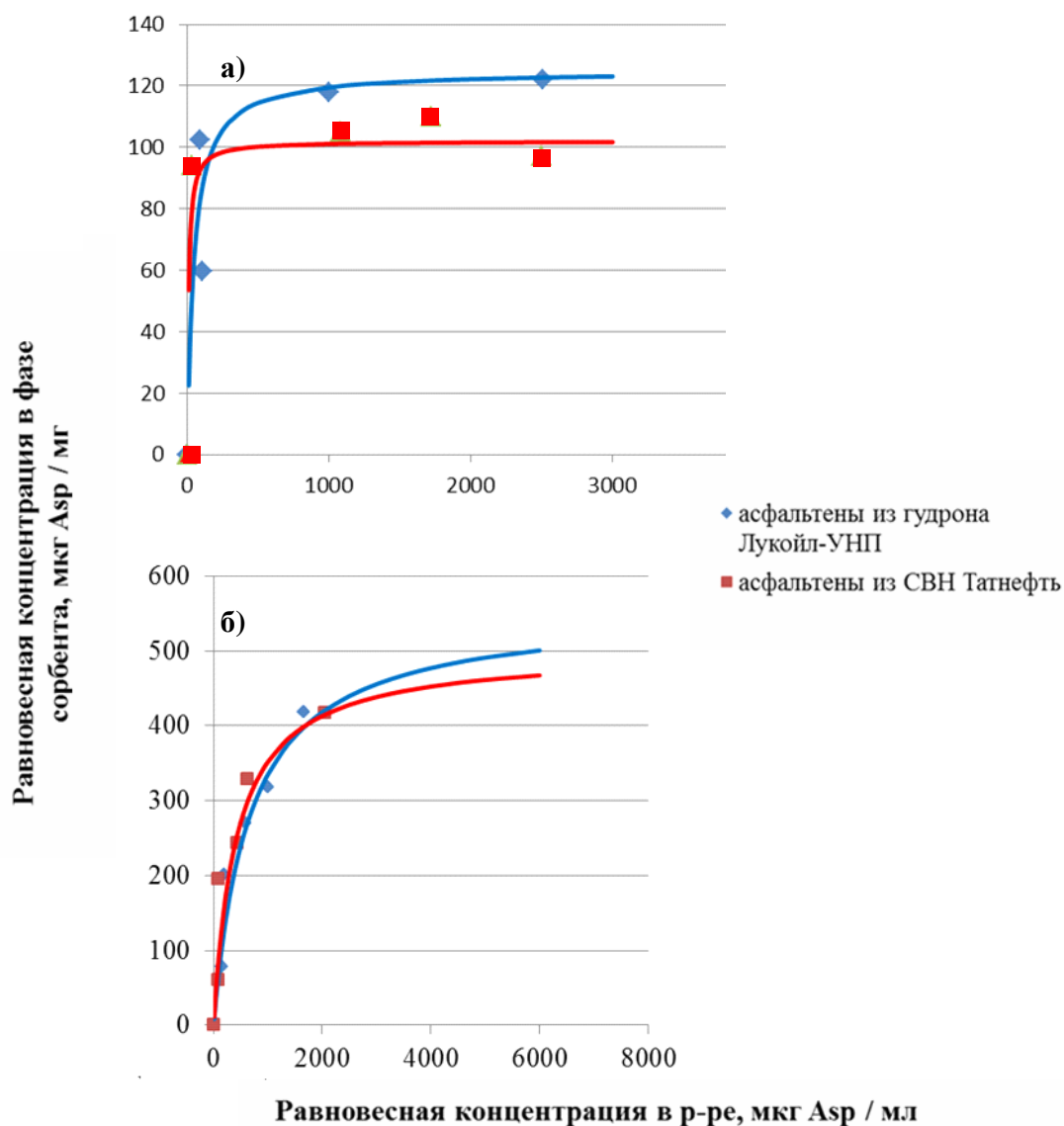


Рис. 47. Изотермы сорбции (экспериментальные точки и кривые, рассчитанные по уравнению Лэнгмюра) агрегированных форм асфальтенов на модифицированном наносорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ из толуольных растворов при комнатной температуре (а) и при 45°C (б).

В работе [205] также были получены лэнгмюровские изотермы сорбции асфальтенов на наночастицах различных оксидов из толуольных растворов при $25\text{-}55^\circ\text{C}$. Рассчитанные максимальные удельные количества сорбированных асфальтенов составили $0,6\text{-}1,05 \text{ мг/м}^2$. Авторами отмечается, что асфальтены лучше сорбировались на кислотных оксидах (NiO), нежели на основных или амфотерных (MgO и Fe_3O_4). В этом плане примененные нами модифицированные наночастицы будут иметь очевидное преимущество (из-за внешней поверхности, состоящей из оксида с явно выраженными кислотными свойствами (SiO_2)), что и подтверждается более высокой величиной максимальной сорбции (до $4,9 \text{ мг/м}^2$).

В итоге нами был синтезирован, исследован и опробован в качестве сорбционного материала из неводных сред модифицированный наноразмерный магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Получены данные о его составе, поверхностной структуре и сорбционных свойствах. Показана высокая степень извлекаемости асфальтенов на предложенном сорбенте, установлен температурный оптимум для проведения сорбции, показан различный механизм сорбции молекулярных и агрегированных форм асфальтенов. Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной эффективности материала 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ОК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}@ \text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, перспективные для экоаналитических исследований. Детально изучены сорбционные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ЦТАБ}$ 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 $V:m (1-7) \cdot 10^5$ мл/г.
4. Путем модифицирования наноразмерного магнетита тетраэтоксисиланом синтезирован высокодисперсный материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, предназначенный 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$. Уста-

новлено, что степень 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 доксорубицина. Изучены процессы иммобилизации и выделения доксорубицина при разных временах контакта фаз, концентрации сорбата и рН среды. Показана возможность контролируемого высвобождения сорбата с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH} @\text{Au}_{\text{колл}}$ в зависимости от кислотности среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штыков С.Н. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. М.: Наука, 2015. 430 с.
2. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. М.: Физматлит, 2012. 208 с.
3. Моходоева О.Б., Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М. Модифицированные ионными жидкостями магнитные наночастицы в анализе объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 483–495.
4. Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // Изв. Сарат. ун-та. Новая сер. Сер. Химия. Биол. 2014. Т. 14. № 4. С. 27–35.
5. Толмачева В.В., Апяри 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.
6. Вайтулевич Е.А., Юрмазова Т.А., Чан Т.Х. Сорбенты на основе наночастиц магнетита для применения в биомедицине // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 31–38.
7. Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhenloda R.Kh., Mokhodoeva O.B., Voshkin A.A. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system // Mend. Commun. 2017. Vol. 27. № 5. P. 485–486.
8. Акопджанов А.Г., Шимановский Н.Л., Борисова А.И., Паршин В.А., Фролов Г.А. Магнитные наночастицы ферритов как возможная основа для магнитно-резонансного контрастного средства // Хим.-фарм. журн. 2019. Т. 53. № 12. С. 38–41.
9. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Поверхностно-модифицированные оксидные наночастицы. получение и применение // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101–1129.
10. Chen L., Wang T., Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // Trends Analyt. Chem. 2011. Vol. 30. № 7. P. 1095–1108.
11. Lin J.-H., Wu Z.-H., Tseng W.-L. Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials // Anal. Methods. 2010. Vol. 2. № 12. P. 1874–1879.
12. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 674. № 2. P. 157–165.
13. Lucena R., Simonet B.M., Cardenas S., Valcarcel M. Potential of nanoparticles in sample preparation // J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. № 4. P. 620–637.
14. Rubio S., Perrez-Bendito D. Recent Advances in Environmental Analysis // Anal. Chem. 2009. Vol. 81. № 12. P. 4601–4622.

15. Rios A., Zougagh M. Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes // *Trends Analyt. Chem.* 2016. Vol. 84A. P. 72–83.
16. Rubio S., Perrez-Bendito D. Supramolecular assemblies for extracting organic compounds // *Trends Analyt. Chem.* 2003. Vol. 22. № 7. P. 470–485.
17. Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Y.A. Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection – A review // *Anal. Chim. Acta.* 2014. Vol. 850. P. 6–25.
18. Tai Y., Wang L., Yan G., Gao J., Yu H., Zhang L. Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres // *Polym. Int.* 2011. Vol. 60. № 7. P. 976–994.
19. Петракова А.В., Урусов А.Е., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Сравнение методов иммобилизации антител на поверхности магнитных частиц в псевдогомогенном иммуноферментном анализе афлатоксина В1 // *Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия.* 2015. Т. 56. № 6. С. 372–378.
20. Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 192. № 1. P. 277–283.
21. Wang Sh., Wang K., Dai C., Shi H., Li J. Adsorption of Pb^{2+} on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 262. P. 897–903.
22. Liu J.-F., Zhao Z.-S., Jiang G.-B. Coating Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. № 18. P. 6949–6954.
23. Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. Noble metal nanoparticles functionalized by natural asphaltenes as model phases for geochemical research // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. № 6. P. 815–816.
24. Mandal S., Chaudhuri K. Engineered magnetic core shell nanoprobe: Synthesis and applications to cancer imaging and therapeutics // *World J. Biol. Chem.* 2016. Vol. 7. № 1. P. 158–167.
25. Yu M.K., Park J., Jon S. Targeting Strategies for Multifunctional Nanoparticles in Cancer Imaging and Therapy // *Theranostics.* 2012. Vol. 2. № 1. P. 3–44.
26. Li X., Wei J., Aifantis K.E., Fan Y., Feng Q., Cui F.-Z., Watari F. Current investigations into magnetic nanoparticles for biomedical applications // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2016. Vol. 104. № 5. P. 1285–1296.
27. Mohammed L., Goma H.G., Raga D., Zhu J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review // *Particuology.* 2017. Vol. 30. P. 1–14.
28. Mahmoudi M., Sant Sh., Wang B., Laurent S., Sen T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2011. Vol. 63. № 1–2. P. 24–46.

29. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. Vol. 7. P. 144.
30. Lu Y., He B., Shen J., Li J., Yang W., Yin M. Multifunctional magnetic and fluorescent core-shell nanoparticles for bioimaging // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 1606–1609.
31. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
32. Ballesteros-Gómez A., Rubio S. Hemimicelles of Alkyl Carboxylates Chemisorbed onto Magnetic Nanoparticles: Study and Application to the Extraction of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water Samples // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. № 21. P. 9012–9020.
33. Gangula S., Suen S.-Y., Conte E.D. Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes // *Microchem. J.* 2010. Vol. 95. № 1. P. 2–4.
34. Augusto F., Hantao L.W., Mogollón N. Braga S. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction // *Trends Analyt. Chem.* 2013. Vol. 43. P. 14–23.
35. Saitoh T., Itoh H., Hiraide M. Admicelle-enhanced synchronous fluorescence spectrometry for the selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water // *Talanta*. 2009. Vol. 79. № 2. P. 177–182.
36. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казимирова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 1. С. 31–42.
37. Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., Kharissova O.V., Vazquez A., Pena Y., Gomez I. Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. № 85. P. 45354–45381.
38. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406. № 2. P. 377–399.
39. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. Vol. 7. № 1. P. 1–37.
40. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 9. С. 974–998.
41. Li G., Liu M., Zhang Z., Geng C., Wu Z., Zhao X. Extraction of methylmercury and ethylmercury from aqueous solution using surface sulfhydryl-functionalized magnetic mesoporous silica nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 424. P. 124–131.
42. Fu X., Chen X., Wang J., Liu J. Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water // *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. Vol. 139. № 1–3. P. 8–15.

43. Huang D., Sha Y., Zheng S., Liu B., Deng C. Preparation of phenyl group-functionalized magnetic mesoporous silica microspheres for fast extraction and analysis of acetaldehyde in mainstream cigarettes smoke by gas chromatography– mass spectrometry // *Talanta*. 2013. Vol. 115. P. 427–434.
44. Qi L., Dong T., Jiang X., Li J., Di B., Yan F. Preparation of polydopamine-functionalized mesoporous silica-coated core/shell magnetic nanocomposite for efficiently extracting five amphetamine-type stimulants from wastewater followed by UPLC-MS/MS determination // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 426. P. 128082.
45. Gorin D.A., Portnov S.A., Inozemtseva O.A., Luklinska Z., Yashchenok A.M., Pavlov A.M., Skirtach A.G., Möhwald H., Sukhorukov G.B. Magnetic/gold nanoparticle functionalized biocompatible microcapsules with sensitivity to laser irradiation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. Vol. 10. P. 6899–6905.
46. Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: a review of recent advances // *Nanotechnology*. 2019. Vol. 30. № 50. P. 502003.
47. Jing L., Liang X., Li X., Lin L., Yang Y.-B., Yue X., Dai Z. Mn-porphyrin conjugated Au nanoshells encapsulating doxorubicin for potential magnetic resonance imaging and light triggered synergistic therapy of cancer // *Theranostics*. 2014. Vol. 4. № 9. P. 858–871.
48. Elbially N.S., Fathy M.M., Al-Wafi R., Darwesh R., Abdel-dayem U.A., Aldahri M., Noorwalie A., Al-ghamdi A.A. Multifunctional magnetic-gold nanoparticles for efficient combined targeted drug delivery and interstitial photothermal therapy // *Int. J. Pharm.* 2019. Vol. 554, P. 256–263.
49. Hsu K.-C., Hsu P.-F., Hung C.-C., Chiang C.-H., Jiang S.-J., Lin C.-C., Huang Y.-L. Microfluidic desorption-free magnetic solid phase extraction of Hg²⁺ from biological samples using cysteine-coated gold-magnetite core-shell nanoparticles prior to its quantitation by ICP-MS // *Talanta*. 2017. Vol. 162. P. 523–529.
50. Rawal R., Chawla S., Pundir C.S. An electrochemical sulfite biosensor based on gold coated magnetic nanoparticles modified gold electrode // *Biosensors and Bioelectronics*. 2012. V. 31. P. 144–150.
51. Chauhan N., Pundir C.S. Amperometric determination of acetylcholine – A neurotransmitter, by chitosan/gold-coated ferric oxide nanoparticles modified gold electrode // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 61. P. 1–8.
52. Minati L., Antonini V., Dalbosco L., Benetti F., Migliaresi C., Serra M., Speranza G. One-step synthesis of magnetic gold nanostars for bioimaging applications // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 103343–103349.
53. Jokerst J.V., Lobovkina T., Zare R.N. Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy // *Nanomedicine*. 2011. Vol. 6. № 4. P. 715–728.
54. Kudr J., Haddad Y., Richtera L., Heger Z., Cernak M., Adam V., Zitka O. Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications // *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7. № 9. P. 243.

55. Bagheri H., Zandi O., Aghakhani A. Extraction of fluoxetine from aquatic and urine samples using sodium dodecyl sulfate-coated iron oxide magnetic nanoparticles followed by spectrofluorimetric determination // *Anal. Chim. Acta*. 2011. Vol. 692. № 1–2. P. 80–84.
56. Shariati S., Faraji M., Yamini Y., Rajabi A.A. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions // *Desalination*. 2011. Vol. 270. № 1–3. P. 160–165.
57. Sun L., Chen L., Sun X., Du X., Yue Y., He D., Xu H., Zeng Q., Wang H., Ding L. Analysis of sulfonamides in environmental water samples based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction coupled with HPLC–UV detection // *Chemosphere*. 2009. Vol. 77. № 10. P. 1306–1312.
58. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149–1158.
59. Saber O., Mohamed N.H., Aljaafari A. Synthesis of Magnetic Nanoparticles and Nanosheets for Oil Spill Removal // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2015. Vol. 5. № 1. P. 32–43.
60. Soares P., Laia C., Carvalho A., Pereira L., Coutinho J.T., Ferreira I., Novo C., Borges J. P. Iron oxide nanoparticles stabilized with a bilayer of oleic acid for magnetic hyperthermia and MRI applications // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 383. P. 240–247.
61. Song Y., Zhao S., Tchounwou P., Liu Y.-M. A nanoparticle-based solid-phase extraction method for liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometric analysis // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1166. № 1–2. P. 79–84.
62. Lan Q., Liu C., Yang F., Liu S., Xu J., Sun D. Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 310. № 1. P. 260–269.
63. Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces // *Langmuir*. 1999. Vol. 15. № 2. P. 447–453.
64. Majidi S., Sehrig F.Z., Farkhani S.M., Goloujeh M.S., Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2016. Vol. 44. № 2. P. 722–734.
65. Moliner-Martinez Y., Ribera A., Coronado E., Campins-Falco P. Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. № 16. P. 2276–2283.
66. Ding J., Zhao Q., Sun L., Ding L., Ren N. Magnetic mixed hemimicelles solidphase extraction of xanthohumol in beer coupled with high-performance liquid chromatography determination // *J. Sep. Sci.* 2011. Vol. 34. № 12. P. 1463–1468.

67. Hui C., Shen C., Tian J., Bao L., Ding H., Li C., Tian Y., Shia X., Gao H.-J. Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. № 2. P. 701–705.
68. Khosroshahi M.E., Ghazanfari L., Tahriri M. Characterisation of binary ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) biocompatible nanocomposites as magnetic fluid // *J. Exp. Nanosci*. Vol. 6. № 6. P. 580–595.
69. Lei Z., Pang X., Li N., Lin L., Li Y. A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ microspheres // *J. Mater. Process. Technol*. 2009. Vol. 209. № 7. P. 3218–3225.
70. Rho W.Y., Kim H.M., Kyeong S., Kang Y.L., Kim D.H., Kang H., Jeong C., Kim D.-E., Lee Y.-S., Jun B.-H. Facile synthesis of monodispersed silica-coated magnetic nanoparticles // *J. Ind. Eng. Chem*. 2014. Vol. 20. № 5. P. 2646–2649.
71. Park J.C., Gilbert D.A., Liu K., Louie A.Y. Microwave enhanced silica encapsulation of magnetic nanoparticles // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 22. № 17. P. 8449–8454.
72. Han Q., Zhang H., Sun J., Liu Z., Huang W., Xue C., Mao X. Immobilization of Phospholipase D on Silica-Coated Magnetic Nanoparticles for the Synthesis of Functional Phosphatidylserine // *Catalysts*. 2019. Vol. 9. № 4. P. 361–373.
73. Selvan S.T. Silica-coated quantum dots and magnetic nanoparticles for bioimaging applications. Mini-Review // *Biointerphases*. Vol. 5. № 3. P. FA110–FA115.
74. Lee C., Kim G.R., Yoon J., Kim S.E., Yoo J.S., Piao Y. In vivo delineation of glioblastoma by targeting tumor-associated macrophages with near-infrared fluorescent silica coated iron oxide nanoparticles in orthotopic xenografts for surgical guidance // *Sci. Rep*. 2018. Vol. 8. P. 11122.
75. Agotegaray M.A., Lassalle V.L. Silica-coated Magnetic Nanoparticles: An Insight into Targeted Drug Delivery and Toxicology. Cham: Springer, 2017. 93 p.
76. Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., Зык Н.В. Синтез наночастиц магнетит - золото, имеющих структуру типа “ядро – оболочка” // *Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия*. 2015. Т. 56. № 3. С. 181–189.
77. Turcheniuk K., Tarasevych A.V., Kukhar V.P., Boukherroub R., Szunerits S. Recent advances in surface chemistry strategies for the fabrication of functional iron oxide based magnetic nanoparticles // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 10729–10752.
78. Casado N., Pérez-Quintanilla D., Morante-Zarcelero S., Sierra I. Current development and applications of ordered mesoporous silicas and other sol–gel silica-based materials in food sample preparation for xenobiotics analysis // *Trends Analyt. Chem*. 2017. Vol. 88. P. 167–184.
79. Zhao L., Qin H., Wu R., Zou H. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation // *J. Chromatogr. A*. 2012. Vol. 1228. P. 193–204.

80. Alothman Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials* // *Materials*. 2012. V. 5. № 12. P. 2874-2902.
81. Moritz M., Geszke-Moritz M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications // *Mater. Sci. Eng., C*. 2015. V. 49. P. 114-151.
82. Murcia Á.B. Ordered Porous Nanomaterials: The Merit of Small // *ISRN Nanotechnology*. 2013. Vol. 2013. P. 257047.
83. Kirik S.D., Parfenov V.A., Zharkov S.M. Monitoring MCM-41 synthesis by X-ray mesostructure analysis // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. Vol. 195. P. 21–30.
84. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Mohave F. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. Vol. 217. P. 219–224.
85. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. № 20. P. 3216–3251.
86. Besson S., Gacoin T., Ricolleau C., Jacquiod C., Boilot J.-P. Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 404–409.
87. Liu X., Yu Y., Li Y., Ning S., Liu T., Li F., Duan G. Restricted access magnetic core-mesoporous shell microspheres with C₈-modified interior pore-walls for the determination of diazepam in rat plasma by LC-MS // *Talanta*. 2013. Vol. 106. P. 321–327.
88. Zhang X., Zeng T., Wang S., Niu H., Wang X., Cai Y. One-pot synthesis of C₁₈-functionalized core-shell magnetic mesoporous silica composite as efficient sorbent for organic dye // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 448. P. 189–196.
89. Araghi S.H., Entezari M.H., Chamsaz M. Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. Vol. 218. P. 101–111.
90. de Souza K.C., Andrade G.F., Vasconcelos I., de Oliveira Viana I.M., Fernandes C., de Sousa E.M.B. Magnetic solid-phase extraction based on mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles for analysis of oral antidiabetic drugs in human plasma // *Mater. Sci. Eng. C*. 2014. Vol. 40. P. 275–280.
91. Mehdinia A., Khojasteh E., Kayyal T.B., Jabbari A. Magnetic solid phase extraction using gold immobilized magnetic mesoporous silica nanoparticles coupled with dispersive liquid–liquid microextraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr. A*. 2014. Vol. 1364. P. 20–27.
92. Behbahani M., Akbari A.A., Amini M.M., Bagheri A. Synthesis and characterization of pyridine functionalized magnetic mesoporous silica and its application for preconcentration and trace detection of lead and copper ions in fuel products // *Anal. Methods*. 2014. Vol. 6. P. 8785–8792.

93. Azizi P., Golshekan M., Shariati S., Rahchamani J. Solid phase extraction of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} ions by a new magnetic nano-composite: excellent reactivity combined with facile extraction and determination // *Environ. Monit. Assess.* 2015. Vol. 187. № 4. 185–196.
94. Omidi F., Behbahani M., Bojdi M.K., Shahtaheri S.J. Solid phase extraction and trace monitoring of cadmium ions in environmental water and food samples based on modified magnetic nanoporous silica // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 395. P. 213–220.
95. Казими́рова К.О., Шты́ков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18. № 2. С. 126–133.
96. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination // *Talanta.* 2016. Vol. 152. P. 203–210.
97. Souza K.C., Mohallem N.D.S., Sousa E.M.B. Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. Vol. 53. № 2. P. 418–427.
98. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe_3O_4 и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1431–1440.
99. Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Синтез магнитсодержащих полимерных микрофер // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. № 3. С. 249–260.
100. Bangham A.D., Horne R.W. Negative staining of phospholipids and their structural modification by surface-active agents as observed in the electron microscope // *J. Mol. Biol.* 1964. Vol. 8. № 5. P. 660–668.
101. Amstad E., Kohlbrecher J., Müller E., Schweizer T., Textor M., Reimhult E. Triggered Release from Liposomes through Magnetic Actuation of Iron Oxide Nanoparticle Containing Membranes // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. № 4. С. 1664–1670.
102. Bozzuto G., Molinari A. Liposomes as nanomedical devices // *Int. J. Nanomed.* 2015. Vol. 10. P. 975–999.
103. de Araújo Lopes S.C., dos Santos Giuberti C., Rocha T.G.R., dos Santos Ferreira D., Leite E.A., Oliveira M.C. Liposomes as Carriers of Anticancer Drugs // In: *Cancer Treatment - Conventional and Innovative Approaches* / London: IntechOpen, 2013. pp. 85-124.
104. Новикова А.А., Кезимана П., Станишевский Я.М. Методы получения липосом, используемых в качестве носителей лекарственных средств (обзор) // *Разработка и регистрация лекарственных средств.* 2017. № 2. С. 134–138.

105. Cao Z., Yue X., Li X., Dai Z. Stabilized Magnetic Cerasomes for Drug Delivery // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. № 48. P. 14976–14983.
106. Denieva Z.G., Budanova U.A., Sebyakin Y.L. Synthetic asymmetric lipid-like organosilanes for liposomal nanohybrid cerasomes toward potential medical applications // *Mend. Comm.* 2019. Vol. 29. № 1. P. 32–34.
107. Bixner O., Reimhult E. Controlled magnetosomes: Embedding of magnetic nanoparticles into membranes of monodisperse lipid vesicles // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 466. P. 62–71.
108. Grazhulene S.S., Zolotareva N.I., Redkin A.N., Shilkina N.N., Mitina A.A., Kolesnikova A.M. Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for extraction of some toxic elements // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. Vol. 91. № 11. P. 1849–1855.
109. Likhachev K.V., Beklemishev M.K., Abramchuk S.S., Ovcharenko E.O., Dityuk A.I., Efimov K.M. Fluorescent determination of poly(hexamethylene guanidine) via the aggregates it forms with quantum dots and magnetic nanoparticles // *Microchim. Acta.* 2016. Vol. 183. № 3. P. 1079–1087.
110. Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // *Nanoscale*. 2010. Vol. 2. P. 1358–1374.
111. Sánchez D.H., Georgieva D.L., Kmetov V.J., Stefanova V.M. Microwave assisted carbon modification of magnetite nanoparticles, used for solid phase extraction of trace elements // *Bulgarian Chem. Commun.* 2017. Vol. 49. Special Issue G. P. 237–241.
112. Kenawy I.M.M., Abou El-Reash Y.G., Hassanien M.M., Alnagar N.R., Mortada W.I. Use of microwave irradiation for modification of mesoporous silica nanoparticles by thioglycolic acid for removal of cadmium and mercury // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 258. P. 217–227.
113. Hong R.Y., Feng B., Ren Z.Q., Xu B., Li H.Z., Zheng Y., Wei D.G. Preparation of kerosene-based magnetic fluid under microwave irradiation via phase-transfer method // *Chem. Eng. J.* 2008. Vol. 144. № 2. P. 329–335.
114. Park S.-E., Chang J.-S., Hwang Y.K., Kim D.S., Jung S.H., Hwang J.S. Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials // *Catalysis Surveys from Asia*. 2004. Vol. 8, № 2. P. 91–110.
115. Tompsett G.A., Conner W.C., Yngvesson K.S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // *ChemPhysChem*. 2006. Vol. 7. № 2. P. 296–319.
116. Rungsi A.N., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S., Chollacoop N., Chen S.-Y., Yoshimura Y. Influence of silica sources on structural property and activity of Pd-supported on mesoporous MCM-41 synthesized with an aid of microwave heating for partial hydrogenation of soybean methyl esters // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 563. P. 80–90.
117. Collins J.M., Leadbeater N.E. Microwave energy: a versatile tool for the biosciences // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007. Vol. 5. P. 1141–1150.

118. Brandt A., Leopold K. Investigation of the atomization mechanism of gold nanoparticles in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2018. Vol.150. P. 26–49.
119. Greib L., Karanassios V. Particle sample introduction system for inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2006. Vol. 61. № 2. P. 164–180.
120. Тимербаев А.Р. Роль масс-спектрометрии в разработке и внедрении в медицину металлсодержащих наночастиц // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 9. С. 899–915.
121. Mozhayeva D., Engelhard C. A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry – A step towards an ideal method for nanomaterial characterization // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. P. 1740–1783.
122. Montaña M.D., Olesik J.W., Barber A.G., Challis K., Ranville J.F. Single Particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. P. 5053–5074.
123. Naasz S., Weigel S., Borovinskaya O., Serva A., Cascio C., Undas A.K., Simeone F.C., Marvin H.J.P., Peters R.J.B. Multi-element analysis of single nanoparticles by ICP-MS using quadrupole and time-of-flight technologies // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. Vol. 33. № 5. P. 835–845.
124. Binandeh M. High-performance Level of Magnetic Nanoparticles Core-Shell Mid Stabilization of Biomolecules by the Electrophoretic Detection // *Insights in Analytical Electrochemistry.* 2018. Vol. 4. № 1. P. 5.
125. GarcíaR.S., Stafford S., Gun'ko Y.K. Recent Progress in Synthesis and Functionalization of Multimodal Fluorescent-Magnetic Nanoparticles for Biological Applications// *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8. № 2. 172–195.
126. Mahdavi M., Ahmad M.B., Haron M.J., Namvar F., Nadi B., Zaki Ab Rahman M., Amin J. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications// *Molecules.* 2013. Vol. 18. № 7. P. 7533–7548.
127. Campos E.A., Pinto D.V.B.S., de Oliveira J.I.S., da Costa Mattos E., de Cassia Lazzarini Dutra R. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review// *J. Aersp. Technol. Manag.* 2015. Vol.7. № 3. P. 267–276.
128. Biehl P., von der Lühe M., Dutz S., Schacher F.H. Synthesis, Characterization, and Applications of Magnetic Nanoparticles Featuring Polyzwitterionic Coatings// *Polymers.* 2018. Vol. 10. № 1. P. 91–119.

129. Lim J.K., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering // *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 8. № 1. P. 381.
130. 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 // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. № 6. P. 2064–2110.
131. Majid A., Patil-Sen Y., Ahmed W., Sen T. Synthesis and Characterisation of Magnetic Nanoparticles in Medicine. // In: *Micro and Nanomanufacturing*. Vol. II. / Sham: Springer, 2018. pp. 413–442.
132. Zhang J., Li X., Rosenholm J.M., Gu H. Synthesis and characterization of pore size-tunable magnetic mesoporous silica nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 361. № 1. P. 16–24.
133. Wang F., Li Z., Liu D., Wang G., Liu D. Synthesis of magnetic mesoporous silica composites via a modified Stöber approach // *J. Porous Mater.* 2014. Vol. 21. P. 513–519.
134. Liu F.-K. Analysis and applications of nanoparticles in the separation sciences: A case of gold nanoparticles // *J. Chromatogr. A.* 2009. Vol. 1216. № 52. P. 9034–9047.
135. Siebrands T., Giersig M., Mulvaney P., Fischer C.-H. Steric Exclusion Chromatography of Nanometer-Sized Gold Particles // *Langmuir*. 1993. Vol. 9. № 9. P. 2297–2300.
136. Liu F.-K. A high-efficiency capillary electrophoresis-based method for characterizing the sizes of Au nanoparticles // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1167. № 2. P. 231–235.
137. Pitkänen, L., Striegel A.M. Size-exclusion chromatography of metal nanoparticles and quantum dots // *Trends Analyt. Chem.* 2016. Vol. 80, P. 311–320.
138. Wei G.-T., Liu F.-K. Separation of nanometer gold particles by size exclusion chromatography // *J. Chromatogr.* 1999. Vol. 836. P. 253–260.
139. Latham A.H., Freitas R.S., Schiffer P., Williams M.E. Capillary magnetic field flow fractionation and analysis of magnetic nanoparticles // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. № 15. P. 5055–5062.
140. Катасонова О.Н., Федотов П.С. Методы проточного фракционирования микрочастиц: перспективы и области применения // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 3. С. 228–242.
141. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Спиваков Б.Я., Филиппов М.Н. Некоторые закономерности поведения твердых микрочастиц при их фракционировании во вращающейся спиральной колонке // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 5. С. 529–533.
142. Vargas J.M., Lima E., Socolovsky L.M., Knobel M., Zanchet D., Zysler R.D. Annealing Effects on 5 nm Iron Oxide Nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. Vol. 7. № 9. P. 3313–3317.

143. Wagner T., Krotzky S., Weiß A., Sauerwald T., Kohl C.-D., Roggenbuck J., Tiemann M.A. High Temperature Capacitive Humidity Sensor Based on Mesoporous Silica // *Sensors*. 2011. Vol. 11. № 3. P. 3135–3144.
144. Tao S., Wang C., Ma W., Wu S., Meng C. Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. Vol. 147. № 1. P. 295–301.
145. Dutt S., Siril P.F., Remita S. Swollen liquid crystals (SLCs): a versatile template for the synthesis of nano structured materials// *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 5733–5750.
146. Zienkiewicz-Strzałka M., Skibin'ska M., Pikus S. Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies of the structure of mesoporous silicas// *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2017. Vol. 411. P. 72–77.
147. Thiruvengadathan R., Korampally V., Ghosh A., Chanda N., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S. Nanomaterial Processing Using Self-Assembly - Bottom-Up Chemical and Biological Approaches // *Rep. Prog. Phys.* 2013. Vol. 76. № 6. P. 066501.
148. Pareek V., Bhargav A., Gupta R., Jain N., Panwar J. Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review // *Adv. Sci. Eng. Med.* 2017. Vol. 9. № 7. P. 527–544.
149. Ball B., Fuerstenau D.W. Thermodynamics and adsorption behaviour in the quartz/aqueous surfactant system // *Discuss. Faraday Soc.* 1971. Vol. 52. P. 361–371.
150. Gao Y., Du J., Gu T. Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel-water interface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1987. Vol. 83. P. 2671–2679.
151. Rennie A.R., Lee E.M., Simister E.A., Thomas R.K. Structure of a cationic surfactant layer at the silica-water interface // *Langmuir.* 1990. Vol. 6. № 5. P. 1031–1034.
152. Wang W., Kwak J.C.T. Adsorption at the alumina–water interface from mixed surfactant solutions // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 1999. Vol. 156, № 1–3. P. 95–110.
153. West C.C., Harwell J.H. Surfactants and subsurface remediation // *Environ. Sci. Technol.* 1992. Vol. 26. № 12. P. 2324–2330.
154. Adak A., Pal A., Bandyopadhyay M. Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsolubilization// *Colloids. Surf. A.* 2006. Vol. 277. № 1–3. P. 63–68.
155. Pal P., Pal A. Enhanced Pb^{2+} removal by anionic surfactant bilayer anchored on chitosan bead surface// *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 248. P. 713–724.
156. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Штыков С.Н., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных моно- и дикатионными ПАВ // *Сорбц. хромат. процессы.* 2016. Т. 16. № 4. С.430–438.

157. Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н. Концентрирование пищевых азокрасителей E110 и E124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // Изв. Сарат. ун-та. Новая сер. Сер. Химия. Биол. 2017. Т. 17. № 2. С. 138–142.
158. Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhendloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 248. P. 117049.
159. Fan A., Somasundaran P., Turro N.J. Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina // *Langmuir*. 1997. Vol. 13. № 3. P. 506–510.
160. Førland G.M., Rahman T., Høiland H., Børve K.J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate and butanol onto acidic and basic alumina // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. Vol. 182. № 2. P. 348–355.
161. Goloub T.P., Koopal L.K. Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory // *Langmuir*. 1997. Vol. 13. № 4. P. 673–681.
162. Lu S., Kunjappu J.T., Somasundaran P., Zhang L. Adsorption of a double-chain surfactant on an oxide // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2008. Vol. 324. № 1–3. P. 65–70.
163. Gao X., Chorover J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and α -Fe₂O₃ surfaces: Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 348. № 1. P. 167–176.
164. Shen L., Stachowiak A., Fateen S.K., Laibinis P.E., Hatton T.A. Structure of Alkanoic Acid Stabilized Magnetic Fluids. A Small-Angle Neutron and Light Scattering Analysis // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. № 2. P. 288–299.
165. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 103. № 3. P. 219–304.
166. Charoensaeng A., Sabatini D.A., Khaodhiar S. Styrene solubilization and adsolubilization on an aluminum oxide surface using linker molecules and extended surfactants // *J. Surfact. Deterg.* 2008. Vol. 11. № 1. P. 61–71.
167. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.
168. Vidal-Vidal J., Rivas J., López-Quintela M.A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2006. Vol. 288. №. 1–3. P. 44–51.
169. Panya P., Arquero O., Franks G.V., Wanless E.J. Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279. № 1. P. 23–35.
170. Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W.A. Adsorption and Structural Arrangement of Cetyltrimethylammonium Cations at the Silica Nanoparticle-Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. № 45. P. 17477–17483.

171. 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. Vol. 42. № 4. P. 1201–1206.
172. Niu H., Cai Y., Shi Y., Wei F., Mou S., Jiang G. Cetyltrimethylammonium bromide-coated titanate nanotubes for solid-phase extraction of phthalate esters from natural waters prior to high-performance liquid chromatography analysis // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1172. № 2. P. 113–120.
173. Lan Q., Yang F., Zhang S., Liu S., Xu J., Sun D. Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2007. Vol. 302. № 1–3. P. 126–135.
174. Fuerstenau D.W., Jia R. The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2004. Vol. 250. № 1–3. P.223–231.
175. Chandar P., Somasundaran P., Turro N.J. Fluorescence Probe Studies on the Structure of the Adsorbed Layer of Dodecyl Sulfate at the Alumina-Water Interface // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. Vol. 117. № 1. P. 31–47.
176. Notley S.M. Direct Visualization of Cationic Surfactant Aggregates at a Cellulose-Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113. № 42. P. 13895–13897.
177. Cases J.M., Villieras F., Michot L.J., Bersillon J.L. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2002. Vol. 205. №. 1–2. P. 85–99.
178. López-López M.T., Gómez-Ramírez A., Iglesias G.R., Durán J.D.G., González-Caballero F. Assessment of surfactant adsorption in oil-based magnetic colloids // *Adsorption.* 2010. Vol. 16. № 4–5. P. 215–221.
179. Qu Y., Carter J.D., Sutherland A., Guo T. Surface modification of gold nanotubules via microwave radiation, sonication and chemical etching // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 432. № 1–3. P. 195–199.
180. Grell T.A.J., Alabanza A.M., Gaskell K., Aslan K. Microwave-Accelerated Surface Modification of Plasmonic Gold Thin Films with Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols // *Langmuir.* 2013. Vol. 29, № 43. P. 13209–13216.
181. Lee A.W.H., Pilapil B.K., Ng H.W, Gates B.D. Microwave Assisted Formation of Monoreactive Perfluoroalkylsilane-based Self-Assembled Monolayers // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 11. P. 2060–2063.
182. Park T., Kang H., Ito E., Hara M., Noh J. Improved Structural Quality of Aromatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(III) by Microwave Irradiation // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. Vol. 33. № 8. P. 2479–2480.

183. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД. 2016. 480 с.
184. Yang F., Shen R., Long Y., Sun X., Tang F., Cai Q., Yao S. Magnetic microsphere confined ionic liquid as a novel sorbent for the determination of chlorophenols in environmental water samples by liquid chromatography // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13. № 2. P. 440–445.
185. Sha Y., Deng C., Liu B. Development of C₁₈-functionalized magnetic silica nanoparticles as sample preparation technique for the determination of ergosterol in cigarettes by microwave-assisted derivatization and gas chromatography/mass spectrometry// *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1198–1199. P. 27–33.
186. Yu P., Wang Q., Zhang X., Zhang X., Shen S., Wang Y. Development of superparamagnetic high-magnetization C₁₈-functionalized magnetic silica nanoparticles as sorbents for enrichment and determination of methylprednisolone in rat plasma by high performance liquid chromatography// *Analyt. Chim. Acta.* 2010. Vol. 678. P. 50–55.
187. Yang F., Long Y., Shen R., Chen C., Pan D., Zhang Q., Cai Q., Yao S. Ultrasonication extraction coupled with magnetic solid-phase clean-up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by high-performance liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2011. Vol. 34. P. 716–723.
188. Liu Y., Li H., Lin J.-M. Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography–mass spectrometry // *Talanta.* 2009. Vol. 77. P. 1037–1042.
189. 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// *Spectrochim. Acta B.* 2008. Vol. 63. P. 437–444.
190. 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. Vol. 84. P. 834–839.
191. Roman I.P., Chisvert A., Canals A. Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography–mass spectrometry for UV-filter determination in water samples // *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. P. 2467–2475.
192. Tavakoli M., Shemirani F., Hajimahmoodi M. Magnetic Mixed Hemimicelles Solid-Phase Extraction of Three Food Colorants from Real Samples // *Food Anal. Methods.* 2013. Vol. 7. № 1. P. 100–108.

193. Khoshhesab Z. M, Ayazi Z., Farrokhrouz Z. Ultrasound-assisted mixed hemimicelle magnetic solid phase extraction followed by high performance liquid chromatography for quantification of atorvastatin in biological and aquatic samples // *Anal. Methods*. 2016. Vol. 8. № 24. P. 4934–4940.
194. Zhang Q., Yang F., Tang F., Zeng K., Wu K., Cai Q., Yao S. Ionic liquid-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an adsorbent of mixed hemimicelles solid-phase extraction for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *Analyst*. 2010. Vol. 135. № 9. P. 2426–2433.
195. Shah J., Jan M.R., Iqbal M., Zeeshan M. Mixed hemimicelles silica-coated magnetic nanoparticles for solid-phase extraction of chlorophenols from different water samples // *Desalination and Water Treatment*. 2018. Vol. 112. P. 310–318.
196. Li J., Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S., Jiang G. Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe₃O₄ for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection // *J. Chromatogr. A*. 2008. Vol. 1180. P. 24–31.
197. 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. Vol. 715. P. 113–119.
198. Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution // *Desalination*. 2010. Vol. 263. № 1–3. P. 240–248.
199. Wang H., Keller A.A., Clark K.K. Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 194. P. 156–161.
200. Brigante M., Pecini E., Avena M. Magnetic mesoporous silica for water remediation: Synthesis, characterization and application as adsorbent of molecules and ions of environmental concern // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. Vol. 230. P. 1–10.
201. Hu H., Wang Z., Pan L. Synthesis of monodisperse Fe₃O₄@silica core–shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water // *Journ. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. № 1–2. P. 656–661.
202. Qiao K., Tian W., Bai J., Wang L., Zhao J., Du Z., Gong X. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. Vol. 97. P. 227–236.
203. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. Влияние наночастиц оксида железа на эффективность сольвентной деасфальтизации нефтяного остатка субкритическим пентаном // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2019. Т. 14. № 3. С. 56–63.

204. Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes // *Fuel*. 2012. Vol. 95. P. 257–262.
205. Kashefi S., Lotfollahi M.N., Shahrabadi A. Адсорбция асфальтенов наночастицами с различным химическим составом поверхности: исследование равновесных и термодинамических характеристик // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 6. Вып. 1. С. 645–651.
206. Zhang W., Zheng X., Shen S., Wang X. Doxorubicin-loaded magnetic nanoparticle clusters for chemophotothermal treatment of the prostate cancer cell line PC3 // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2015. Vol. 466. № 2. P. 278–282.
207. Mehta R.V. Synthesis of magnetic nanoparticles and their dispersions with special reference to applications in biomedicine and biotechnology// *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. Vol. 79. P. 901–916.
208. Nikzamir M., Akbarzadeh A., Panahi Y. An overview on nanoparticles used in biomedicine and their cytotoxicity // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2021. Vol. 61. P. 102316.
209. Israel L.L., Galstyan A., Holler E., Ljubimova J.Y. Magnetic iron oxide nanoparticles for imaging, targeting and treatment of primary and metastatic tumors of the brain // *J. Control. Release*. 2020. Vol. 320. P. 45–62.
210. Minchin R.F., Martin D.J. Minireview: Nanoparticles for Molecular Imaging - An Overview // *Endocrinology*. 2010. Vol. 151. № 2. P. 474–481.
211. 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.
212. Бычковский П.М., Кладиев А.А., Соломевич С.О., Щеголев С.Ю. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение // *Российский биотерапевтический журнал*. 2011. Т. 10. № 3. С. 37–46.
213. Jang J.H., Lim H.B. Characterization and analytical application of surface-modified magnetic nanoparticles // *Microchem. J.* 2010. Vol. 94. № 2. P. 148–158.
214. Li X.-S., Zhu G., Luo Y.-B., Yuan B., Feng Y. Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation // *Trends Analyt. Chem.* 2013. Vol. 45. P. 233–247.
215. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // *УФН*. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
216. Пивень Н.В., Бураковский А.И., Гончарик А.В., Стародуб Н.Ф., Орлова Е.Е. Нонилфенол как маркер загрязнения объектов окружающей среды и методы его иммунохимической детекции // *Иммунопатология, аллергология, инфектология*. 2005. № 4. С. 35–44.
217. Бураковский А.И., Пивень Н.В., Лухверчик Л.Н. Нонилфенол как повреждающий фактор регуляторных систем организма (обзор) // *Труды БГУ сер. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем*. 2010. Т. 5. С. 243–254.

218. Goloub T.P., Koopal L.K., Bijsterbosch B.H. Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Surface Charge Effects // *Langmuir*. 1996. Vol. 12. № 13. P. 3188–3194.
219. Xiao D., Zhang C., He J., Zeng R., Chen R., He H. Platform construction and extraction mechanism study of magnetic mixed hemimicelles solidphase extraction // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 38106.
220. Prieto A., Rodil R., Quintana J.B., Rodriguez I., Cela R., Möder M. Evaluation of low-cost disposable polymeric materials for sorptive extraction of organic pollutants in water samples // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 716. P. 119–127.
221. Alcudia-León M.C., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M. Magnetically confined hydrophobic nanoparticles for the microextraction of endocrine-disrupting phenols from environmental waters // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. Vol. 405. № 8. P. 2729–2734.
222. Wang P., Shi Q., Shi Y., Clark K.K., Stucky G.D., Keller A.A. Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays for Treating Hydrophobic Organic Compound Contamination// *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. № 1. P. 182–188.
223. Clark K.K., Keller A.A. Adsorption of perchlorate and other oxyanions onto magnetic permanently confined micelle arrays (Mag-PCMAs) // *Water Res.* 2012. Vol. 46. № 3. P. 635–644.
224. Clark K.K., Keller A.A. Investigation of Two Magnetic Permanently Confined Micelle Array Sorbents Using Nonionic and Cationic Surfactants for the Removal of PAHs and Pesticides from Aqueous Media// *Water Air Soil Pollut.* 2012. Vol. 223. P. 3647–3655.
225. 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.