

УДК 542.06543

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2021 г. И. В. Кубракова^а, *, Д. В. Пряжников^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kubrakova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 06.06.2020 г.

Принята к публикации 22.07.2020 г.

Рассмотрены возможности микроволнового (МВ) синтеза для получения наноразмерных магнитных материалов со структурой ядро–оболочка. Обобщены данные авторов по способам получения функционализированных частиц магнетита путем МВ-синтеза, их свойствам и применению. Показана перспективность использования магнитных сорбционных материалов при решении экоаналитических, технологических и биомедицинских задач.

Ключевые слова: микроволновый синтез, наноразмерные магнитные материалы, функционализация поверхности, сорбционные свойства.

DOI: 10.31857/S0044450221010047

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 оксидов железа, обладающих магнитными свойствами. Несмотря на разнообразие областей использования таких материалов [1, 2], их применение основано на сочетании сорбционных свойств поверхности получаемых частиц и возможности их перемещения под действием постоянного магнитного поля. В аналитической химии магнитные материалы активно используются, например, в качестве сорбентов для твердофазной экстракции. При этом их применение повышает экспрессность анализа за счет роста эффективности разделения на высокодисперсных частицах и замены этапов центрифугирования или фильтрации магнитной сепарацией.

Об актуальности разработки простых способов синтеза доступных новых сорбентов с воспроизводимыми свойствами свидетельствует рост числа оригинальных работ и обзоров, посвященных наноразмерным магнитным материалам и композициям, исследованию их свойств, способов и областей применения [2–5].

Для синтеза магнитных материалов со структурой ядро–оболочка в качестве носителя чаще всего используют наноразмерный магнетит, полученный соосаждением из растворов солей же-

леза(II, III). Поверхность магнетита модифицируют поверхностно-активными или полимерными веществами, биологически активными соединениями или металлами. Часто покрытие состоит из нескольких последовательно нанесенных слоев, выполняющих разные функции. Основные методы получения магнитных наночастиц, данные об их свойствах и особенностях магнетизма обобщены в ряде обзоров, в том числе [4, 5].

Не так давно в качестве инструмента, повышающего эффективность органического и неорганического синтеза за счет ускорения химических реакций и повышения их селективности, стали использовать микроволновое (МВ) излучение [6]. Показано, что МВ-нагрев обеспечивает возможность быстрого получения материалов различного строения с высокой степенью однородности физико-химических характеристик [7]. Весьма перспективным оказался этот подход и для синтеза наноматериалов.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

Микроволновая химия, основные принципы которой изложены в работах [6–8], основывается на способности материала (растворителя и/или реагентов) поглощать электромагнитное излучение МВ-диапазона и преобразовывать его энергию в тепловую. Способность к этому преобразованию

определяется диэлектрическими свойствами, а именно тангенсом диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), в соответствии с величиной которого растворители подразделяются на сильно ($\text{tg}\delta > 0.5$), средне и слабо поглощающие ($\text{tg}\delta < 0.1$) МВ-излучение. К первой группе относятся этиленгликоль, спирты ($\text{tg}\delta$ для этанола составляет 0.941), диметилформамид и др. [6]. Некоторые из сильно поглощающих энергию МВ-излучения растворителей (в частности, полиатомные спирты) успешно используют для получения наночастиц и в условиях обычного нагрева. Таким образом, МВ-синтез наночастиц позволяет сочетать оптимальные условия проведения реакции (т.е. состав реакционной среды) с эффективным способом подачи энергии в систему.

Помимо поглощения энергии излучения растворителем, увеличение скоростей реакций в условиях МВ-нагрева происходит благодаря нескольким факторам: селективному нагреву веществ с определенными диэлектрическими характеристиками (например, полярных частиц в среде, прозрачной для излучения), устранению пристеночных эффектов за счет обращенного температурного градиента, а также температурным эффектам (локальным перегревам) на границе раздела фаз. Эти особенности, рассмотренные на конкретных примерах в обзорах [9–12], имеют важное значение для оптимизации условий получения наноразмерных и мезопористых носителей и их модифицирования различными агентами. Определенную роль в этих процессах играет ориентирующее действие поля на молекулы с центрами заряда [13, 14].

Получение наноразмерных металлов и оксидов под действием микроволнового излучения. Наноразмерные металлы (чаще всего Au, Ag, Pd, Pt) обычно синтезируют в растворах, при этом МВ-нагрев способствует ускорению процесса [9, 11]. Размер частиц определяется соотношением скоростей реакций зародышеобразования и роста, которые, в свою очередь, зависят от температуры и ее градиента, концентраций реагентов, природы растворителя и стабилизирующих агентов и т.д. Для гомогенного зародышеобразования, обеспечивающего одновременное возникновение большого числа центров кристаллизации, наиболее важно быстрое достижение нужной температуры в начальный момент реакции, т.е. высокий временной градиент объемного нагрева реакционной смеси. Именно эта особенность является характерной для МВ-нагрева и реализуется в условиях МВ-синтеза. Кроме того, показано, что хотя МВ нагрев ускоряет как образование, так и рост частиц, его воздействие на стадии нуклеации более выражено, чем на стадии роста [11]. Таким образом, становится возможным разделить эти стадии, что является необходимым условием получения однородных частиц с узким распре-

лением по размерам. Форма частиц в значительной степени определяется стадией роста частицы и поэтому зависит от концентрации и природы стабилизирующего агента, например длины цепи используемого полимера. Так, сферические монодисперсные частицы золота различного размера были получены путем восстановления и стабилизации цитрат-ионом, а также природными полимерами [15, 16]. Одностадийный МВ-синтез позволил сократить время получения таких частиц до нескольких минут.

Выявленные закономерности МВ-синтеза частиц наноразмерных металлов справедливы также для получения наноразмерных оксидов, в частности, магнетита, функционализация поверхности которого предоставляет широкий спектр возможностей при получении материалов разнообразного назначения.

Микроволновый синтез сферических наночастиц магнетита описан в работах [17–19], посвященных наиболее распространенным методам получения магнитных наночастиц: соосаждению, гидротермальному, полиольному и золь–гель синтезу. Методы различаются по сложности, продолжительности, возможности регулирования формы частиц и их размера, характеру распределения частиц по размерам, выходу целевого продукта. Наиболее простым и доступным является способ, основанный на гидролизе и соосаждении из раствора солей железа(II, III). Существенным недостатком такого подхода в обычных условиях является образование частиц различной морфологии с широким распределением по размерам (от 5 до 100 нм). Результат синтеза сильно зависит от целого ряда параметров (типа используемых реагентов, соотношения количеств солей железа, рН, ионной силы раствора, типа реакционной среды, наличия инертной атмосферы, температуры, продолжительности синтеза и т.д.).

Модифицирование поверхности наноразмерного магнетита под действием микроволнового излучения. Придание материалам со структурой ядро–оболочка (core–shell) заданных свойств обеспечивается строением их оболочки. Ключевая роль в этом процессе принадлежит поверхностно-активным веществам (ПАВ). Особенностью сорбционного модифицирования неорганических оксидов молекулами ПАВ является формирование послойных упорядоченных структур. При увеличении содержания ПАВ на поверхности сначала формируются монослои (гемимицеллы), далее достраиваемые до бислоев (адмицелл). При дальнейшем введении дополнительных количеств ПАВ их избыток существует в растворе в виде мицелл. Важность моно- и бислоевых упорядоченных структур заключается в том, что поглощение (сорбция) такими структурами молекул соединенный из окружающего раствора по физическому

принципу подобно солюбилизации – поглощению соединений мицеллярными структурами. В случае с моно- и бислойными структурами на твердых носителях (ядрах) такой процесс получил название адсолюбилизации. Из-за амфифильных свойств молекул ПАВ адсолюбилизационное концентрирование возможно для веществ в большом диапазоне полярности, что очень перспективно для разработки широкого спектра применений магнитных модифицированных наноматериалов, в основе которых лежат явления сорбции.

Ориентирующее действие электромагнитного поля способствует образованию организованных (self-assembling) структур [20, 21] и оказывает положительное влияние на формирование упорядоченных слоев молекул модификатора, закрепленных на поверхности магнитного носителя. Помимо этого, благодаря своим диэлектрическим свойствам, некоторые фазы (в том числе магнетит) активно поглощают энергию излучения; на таких “горячих” поверхностях химические взаимодействия протекают с большей эффективностью. Эти особенности МВ-синтеза использованы нами [22–25] для получения наноразмерных магнитных сорбционных материалов путем модифицирования магнетита поверхностно-активными веществами. На примере олеиновой кислоты (ОК) (oleic acid, ОА) и бромиды цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (cetyltrimethylammonium bromide, СТАВ) установлено, что воздействие МВ-излучения позволяет получать на поверхности более упорядоченные (по сравнению с обычными условиями) структуры [24]. В настоящей работе приведены примеры получения материалов и более сложного строения, имеющих структуру “ядро–многослойная оболочка” и предназначенных для аналитического и биомедицинского применения.

Синтез мезопористых магнитных материалов под действием микроволнового излучения. По определению IUPAC материалы с размером пор 2–50 нм называют мезопористыми и относят к наноструктурам. Благодаря большой площади поверхности и уникальным свойствам, они находят широкое применение в различных областях [26], что обуславливает необходимость совершенствования способов их получения. Данные по способам МВ-синтеза мезопористых оксидов систематизированы в обзоре [10], откуда следует, что состав реакционных смесей для получения мезопористых веществ в условиях МВ-нагрева не отличается от условий обычного гидротермального синтеза, однако время протекания реакции меньше на порядок.

Для того чтобы унифицировать размер пор мезопористых материалов, используют темплаты, чаще всего мицеллы ПАВ (например, ЦТАБ [27]), формирующие и заполняющие поры силиката.

Эти вещества активно взаимодействуют с МВ-излучением, что, вероятно, влияет как на состояние и поведение мицелл, так и на упорядоченность их ориентации относительно поверхности носителя. После того, как поры сформированы, органическое вещество, заполняющее их, обычно удаляют путем отжига или с применением подходящего растворителя. Мы отказались от последней стадии и решили использовать заполненные ПАВ поверхностные поры в составе магнитных модифицированных материалов в качестве своеобразной твердофазной экстракционной ячейки. В нашей работе [28] изучены сорбционные возможности мезопористой силанированной оболочки с мицеллами ЦТАБ на поверхности магнетита для концентрирования аналитов как органической, так и неорганической природы (в том числе одновременно), а также свойства полученных материалов.

В целом предлагаемая статья посвящена обобщению экспериментальных данных авторов по изучению основных путей получения магнитных наноразмерных материалов путем МВ-синтеза, свойства этих материалов и способов их применения.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для получения наноразмерных частиц золота и оксидов железа (магнетита), а также модифицирования их поверхности органическими веществами различной природы (органическими кислотами, поверхностно-активными веществами, полимерными силанами, антибиотиками) использовали лабораторную микроволновую систему Discover SP-D (SEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2.45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт) и встроенным температурным ИК-датчиком для работы при атмосферном и повышенном давлении. Программное обеспечение позволяет контролировать температуру и скорость её подъема, давление, время, мощность.

Наноразмерное золото получали из соответствующего хлорида при 90–180°C и pH 5–7. Агентом, обеспечивающим восстановление и стабилизацию частиц в растворе, служил цитрат-ион. Условия синтеза некоторых магнитных материалов и результаты исследования их строения и свойств приведены в работах [23–25, 28–30]. Все материалы получали постадийным модифицированием поверхности магнетита, который синтезировали соосаждением солей железа(II, III) ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) аммиаком в инертной атмосфере в условиях МВ-нагрева (10 мин, 90°C). Полученный магнетит и последовательно выделенные продукты модифици-

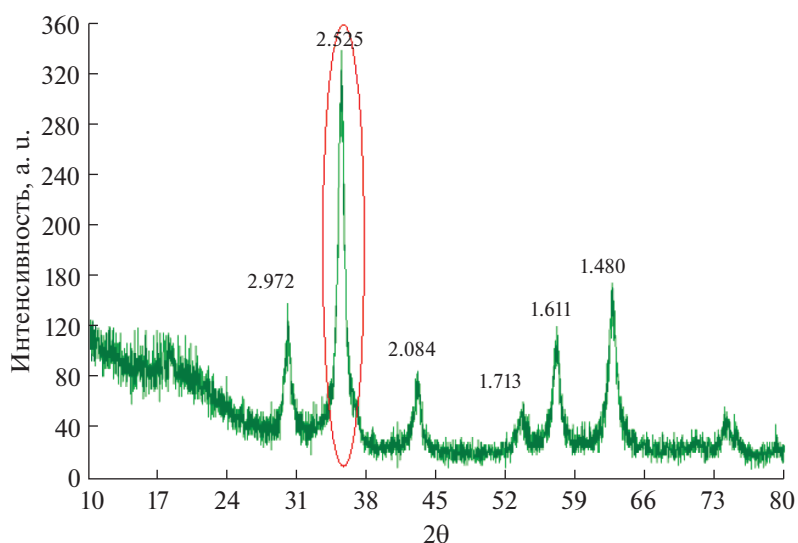


Рис. 1. Дифрактограмма полученного порошка магнетита [23]. Интенсивный пик отражения при $2\theta = 35.5^\circ$ соответствует фазе шпинели Fe_3O_4 .

ровали также под действием МВ-излучения (15 мин, 90°C). Синтезированные материалы использовали в виде суспензий в соответствующих растворителях.

Изображения наночастиц получали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония). Распределение частиц по размерам в растворах изучали методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размеров частиц APH-2 (Россия).

Для исследования состава и сорбционных свойств магнитных сорбентов, модифицированных различными агентами, применяли методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (IRIS-Intrepid Duo; Thermo Elemental, США), атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) (AA7000; Shimadzu, Япония), УФ-спектрофотометрии (UV-1700; Shimadzu, Япония), ИК-Фурье-спектроскопии (EQUINOX 55; Bruker, Германия), ВЭЖХ (LC-20 Prominence; Shimadzu, Япония), ионометрии (Эко-тест-120; Россия). Магнитную сепарацию проводили, используя постоянный Nd-Fe-B магнит с $(\text{BH})_{\text{макс}} = 40 \text{ МГсЭ}$. Рентгеновские дифрактограммы порошков исследуемых материалов получали при помощи дифрактометра XRD 6000 (Shimadzu, Япония). Для СННС-анализа веществ использовали анализатор CHNSO, модель 1108 (Carlo Erba, Италия). ζ -Потенциал модифицированных магнетитовых наночастиц измеряли на приборе Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Синтез наноразмерного носителя. Для получения наноразмерного магнетита предложены раз-

личные варианты МВ-синтеза [11, 17–19]. Наиболее простым из них является образование Fe_3O_4 при гидролитическом соосаждении из раствора соединений железа(II, III). Выше отмечено, что обычно этот способ приводит к получению частиц с широким распределением по размерам. Однако в условиях МВ-нагрева, обеспечивающего быстрый рост температуры и высокую температурную однородность реакционной смеси, происходит одновременное образование зародышей и их рост в одинаковых условиях по всему объему. В течение 10 мин при 80°C это приводит к формированию нанокристаллов магнетита (рис. 1) одинаковых размера и формы [23].

Материалы типа ядро-оболочка, описанные в настоящей работе, получали поэтапным модифицированием поверхности полученных частиц магнетита.

Материалы, модифицированные поверхностно-активными веществами. В качестве модифицирующего агента для магнетита часто используют небольшие органические молекулы и поверхностно-активные вещества. Так получают магнитные жидкости, дисперсной фазой которых является магнетит с размером частиц (агрегатов) 50–200 нм, а дисперсионной средой – неполярные жидкости (например, углеводороды) или вода. Условие седиментационной устойчивости таких дисперсий (устойчивости по отношению к силам гравитационного и магнитного полей) – преобладание скорости броуновского движения над скоростью оседания частиц. Агрегативная устойчивость дисперсий зависит от баланса сил, действующих между ферромагнитными частицами: силами притяжения (силы Ван-дер-Ваальса, силы диполь-дипольного взаимодействия и магнитные

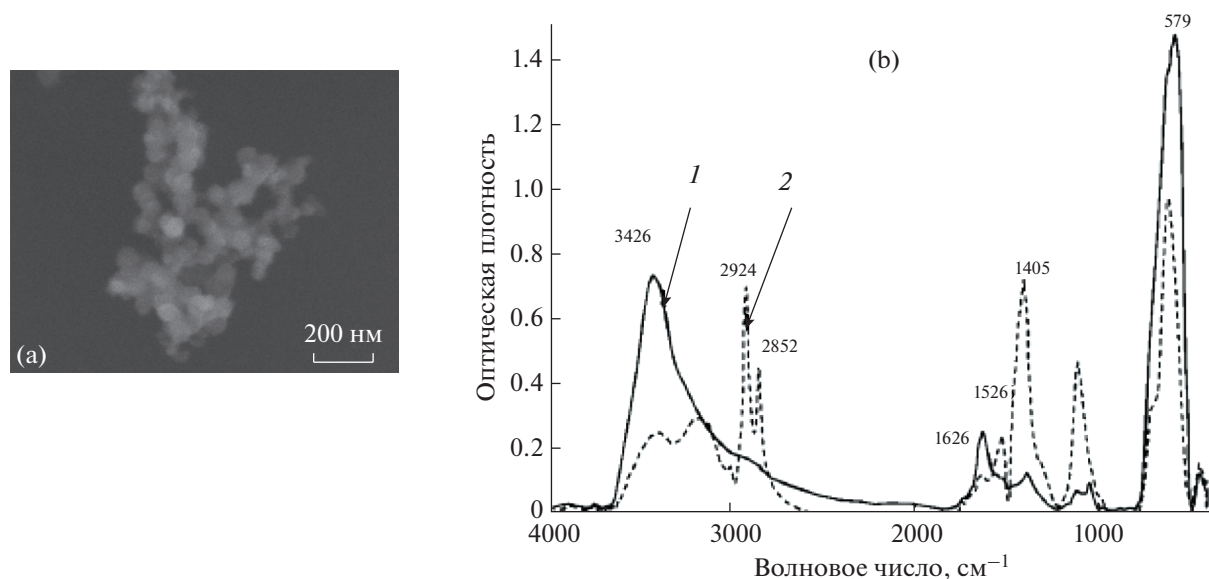


Рис. 2. Изображение (получено с помощью сканирующей электронной микроскопии) частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OK}$ (а) и инфракрасные спектры Fe_3O_4 (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OK}$ (2) (б).

силы) и силами отталкивания (силы электрической природы и стерические ограничения). Время, в течение которого сохраняется устойчивость такой коллоидной системы, будет зависеть, прежде всего, от размеров частиц дисперсной фазы, химического состава и физических характеристик коллоида, внешних условий (температуры, величины магнитного поля и др.) и может колебаться от нескольких секунд до нескольких лет [31].

Классическим примером гидрофобного стабилизатора дисперсий магнетита является ОК, образующая плотный защитный монослой на его поверхности. Процесс формирования слоев ОК и ЦТАБ на поверхности магнетита в условиях МВ-синтеза, структура частиц и слоев подробно рассмотрены в работе [24]. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2), динамического рассеяния света (ДРС), элементного анализа (СННС и АЭС-ИСП) и т.д. с точки зрения размера и формы частиц, знака и величины заряда поверхности, брутто-состава, структуры поверхности и сорбционных свойств [23].

Установлено, что в случае олеиновой кислоты ее предельно насыщенный монослой ковалентно закреплен (рис. 2б) на поверхности магнетита и представляет собой гемимицеллы. Последующее образование адмицелл происходит за счет гидрофобных взаимодействий неполярных фрагментов молекул первого и второго слоев; при этом происходит изменение знака заряда поверхности частицы. Показано, что при помощи экспериментальных изотерм адсорбции веществ-модифика-

торов на поверхности и данных об изменении электрокинетического потенциала образующихся частиц (рис. 3) можно однозначно охарактеризовать структуру модифицирующего слоя на поверхности магнетита. Экспериментальные данные о структуре поверхностного слоя сорбентов подтверждены расчетом степени заполнения поверхности молекулами вещества-модификатора. Установлено, что выбранный способ МВ-синтеза и модифицирования наноразмерных твердофазных экстрагентов (ТФЭ), помимо сокращения времени синтеза и достижения однородности размеров получаемых частиц, обеспечивает большую упорядоченность структуры модифицирующих слоев. Исследованы седиментационные свойства сорбентов, оценена прочность удерживания модифицирующего слоя носителем и устойчивость материала в различных средах.

Функционализации поверхности оксидов поверхностно-активными веществами посвящено большое число теоретических работ [32–34], поскольку такие материалы служат удобной моделью для исследования. Они могут быть использованы также в практических целях: для концентрирования аналитов из органических и неорганических (водных) сред. Например, материалы с гидрофобной поверхностью применяют для извлечения металлов, связанных в комплексы с органическими реагентами или природными лигандами [35, 36].

Для получения материалов, пригодных для работы в водных средах, гидрофобный слой на поверхности частиц должен быть “достроен” до гидрофильного; второй слой может быть заменен путем обмена лигандов. Если в качестве второго

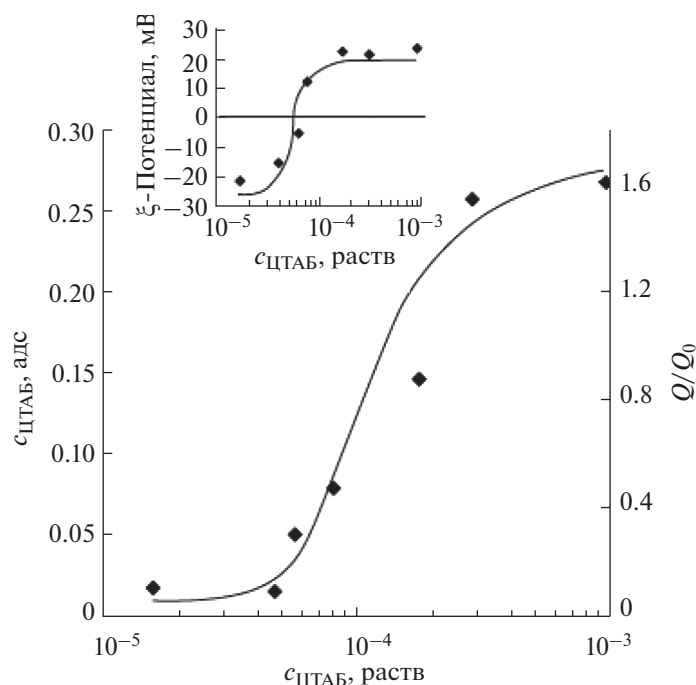


Рис. 3. Изотерма сорбции бромидоа цетилтриметиламмония (ЦТАБ) на магнетите [24]. На вставке приведена зависимость электрокинетического потенциала магнетита, модифицированного ЦТАБ, от концентрации ЦТАБ в фазе раствора.

лиганда использовать меркаптопропионовую кислоту, можно синтезировать сорбент, эффективно извлекающий из водных растворов тяжелые металлы. Сорбент на основе магнетита, модифицированного олеиновой и меркаптопропионовой кислотами, пригодный для концентрирования и элюирования Pb, Cd и Cu, был получен и исследован в работе [23]. Детально изучены возможности его использования для определения тяжелых металлов в природных водах различного состава. Установлено, что Pb(II) с концентрацией на уровне 2–10 мкг/л количественно извлекается в течение 10 мин в диапазоне pH от 3.0 до 8.0 из объема 50–1000 мл при навеске сорбента 30–50 мг. Коэффициент распределения K_d свинца составляет 1×10^7 мл/г ($V/m = 10000$), что выше соответствующих значений для известных ТФЭ. Азотная кислота с концентрацией 0.05 М позволяет в течение 10 мин количественно десорбировать аналит в объем 5–7 мл. Магнитная сепарация обеспечивает отделение сорбента от раствора в течение нескольких (в зависимости от объема) минут. Сорбент можно использовать многократно (более 5 циклов). К его недостаткам следует отнести невысокую устойчивость.

Магнетит, функционализированный ЦТАБ по типу “ядро–многослойная оболочка” ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}$, где ТЭОС – тетраэтоксилан), описан ниже.

Материалы, модифицированные органическими полимерами. Оксиды железа, модифицированные природными полимерами (хитозан, желатин), находят применение в биомедицинских исследованиях [37]. Частицы, модифицированные гуминовыми веществами, служат моделью природных органоминеральных коллоидов при изучении миграции элементов [16, 38]. В биомедицине и в наноаналитике применяют оксиды железа, функционализированные синтетическими полимерами с молекулярными отпечатками [3, 39–42]. Оригинальный способ косвенного определения полигексаметиленгуанидина, основанный на совместной агрегации двух типов наночастиц в присутствии этого полимера, предложен в работе [43].

Для модифицирования поверхности наночастиц различной природы широко используют поливинилпирролидон (ПВП) (polyvinylpyrrolidone, PVP). Будучи донорами электронов, его молекулы легко взаимодействуют с поверхностью магнетита. Материал, полученный нами путем МВ-модифицирования наноразмерного магнетита поливинилпирролидоном ($M = 40000$) с образованием ассоциатов размером порядка 100 нм (СЭМ, ДРС), использован для концентрирования микрокомпонентов из водных растворов. Данные по концентрированию свинца и кадмия и их количественному определению методом ЭТААС свидетельствуют о возможности применения нового материала для анализа водных сред, в том числе

природных вод. Наряду с близостью сорбционных свойств этого материала и других сорбентов на основе магнетита, порошкообразный материал состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПВП}$ отличается наибольшей эффективностью при количественном отделении от раствора методом магнитной сепарации.

Сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПВП}$ проявляет сорбционные свойства не только в водных, но и в органических средах. Его выраженная сорбционная способность по отношению к некоторым алифатическим и ароматическим соединениям в гептане и толуоле исследована в работе [30].

Материалы, модифицированные кремнийорганическими полимерами. Распространенным (и наиболее эффективным) способом защиты наноразмерного магнетита от окисления является гидролитическая полимеризация на его поверхности кремнийорганических веществ. Еще одно преимущество силанирования заключается в высокой плотности концевых функциональных групп, образующихся на поверхности, и легкости их последующего модифицирования различными агентами. Данные работы [25] показали, что заряд силанированной поверхности магнетита вдвое выше заряда его немодифицированной поверхности. Важными свойствами кремнийсодержащих модифицирующих слоев, которые определяют широкие возможности применения функционализированных частиц, являются простота регулирования толщины слоя, биосовместимость и устойчивость в различных средах при сохранении магнитных свойств носителя. На основе магнетита, модифицированного полимерными силанами, нами синтезирован ряд сорбентов, пригодных для решения различных задач.

Материалы состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$. С целью разработки новых подходов к выбору, получению и использованию материалов, предназначенных для развития технологий облагораживания углеводородного сырья, синтезирован и исследован сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$, перспективный для сорбционного извлечения асфальтенов из органических сред. Изучению физико-химических свойств этого материала (размерность, седиментационная устойчивость, величина удельной поверхности, размер пор, элементный состав) и его сорбционной способности по отношению к соединениям, моделирующим основные ароматические и алифатические структурные компоненты молекул асфальтенов, посвящена работа [30]. Отмечено, что в присутствии нафталина, антрацена, 4-нонилфенола и олеиновой кислоты изначально гидрофильный $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$ хорошо диспергируется в используемых органических растворителях, что важно для практического применения сорбента.

Исследование кинетики сорбции соединений в статических условиях при различной температуре позволило установить, что при 45°C моно-

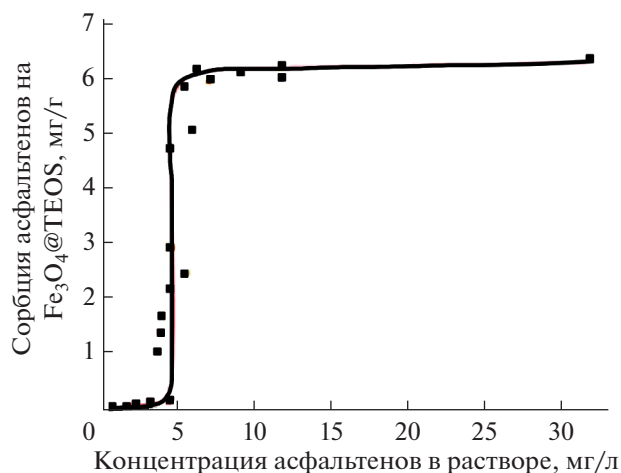


Рис. 4. Изотерма сорбции асфальтенов на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$ [30].

слой на поверхности сорбента образуется в течение 10–20 мин. Экспериментально получена и исследована изотерма сорбции природных асфальтенов из толуольных растворов. Ее характер аналогичен зависимости, полученной для наноразмерных Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$, типичной для сорбции ионных ПАВ на поверхности неорганических оксидов [24] в водных растворах и отражает процесс самопроизвольного формирования гели- и адмицелл (рис. 4) [30]. Полученные данные о сорбционных свойствах $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$ по отношению к асфальтенам показывают, что при 45°C сорбционная емкость этого материала, так же как и степень извлечения асфальтенов, максимальна.

Дальнейшая сорбция асфальтенов происходит, вероятно, путем взаимодействия с поверхностью сорбента асфальтенов в агрегированном состоянии (данные о формировании надмолекулярных асфальтеновых агрегатов нанометровых размеров в природных условиях приведены, например, в работе [44]). В модельных экспериментах по кинетике сорбции установлено, что предельная сорбционная емкость для асфальтенов, выделенных из нефти, при их начальных концентрациях 3000 мг/л составляет при 45°C 550 мг/г. Это указывает на сорбцию асфальтенов в виде ассоциатов, что значительно повышает сорбционную способность материала. Полученные данные открывают возможность практического использования сорбентов с модифицированной поверхностью для разработки технологий деасфальтизации, повышающих качество нефтяного сырья.

Поскольку $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}$ и его аналог $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@МПТЭОС$ (МПТЭОС — меркаптопропилтетраэтоксисилан) обладают гидрофильной поверхностью, они могут быть использованы для концентрирования из водных сред. На примере $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@МПТЭОС$ исследова-

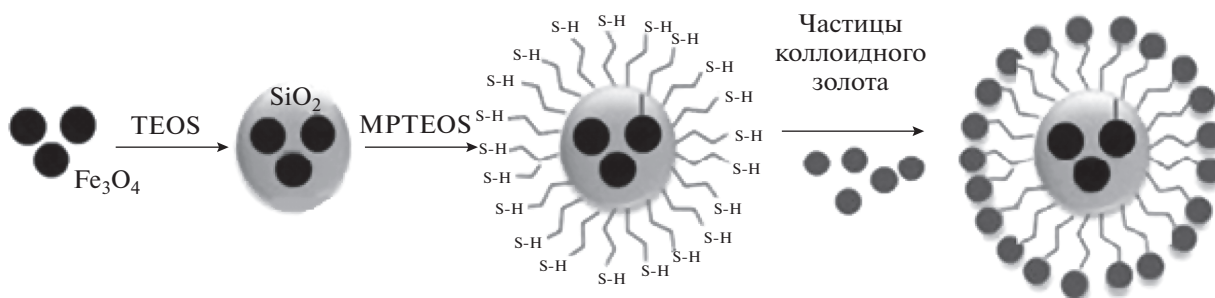


Рис. 5. Схема синтеза наночастиц магнетит–золото с использованием силанов [29].

на и реализована принципиальная возможность использования магнитных сорбентов в проточном режиме. В работе [16] описана сорбция и десорбция тяжелых металлов с использованием двух вариантов удерживания слоя сорбента $Fe_3O_4@TЭОС@МПТЭОС$ в сорбционной ячейке: в поле кольцеобразных постоянных магнитов и путем формирования сорбционного слоя на пористой мембране. Приведены также результаты извлечения $Cd(II)$, $Pb(II)$ и $Cu(II)$ из природных вод при прокачивании растворов через слой сорбента. Эти данные демонстрируют применимость полученных материалов для работы в динамических условиях и могут представлять интерес для серийного анализа.

Материалы состава $Fe_3O_4@TЭОС/МПТЭОС@Au^0@DOX$. На примере частиц состава $Fe_3O_4@TЭОС/МПТЭОС@Au^0@DOX$ (DOX – антибиотик доксорубин) показана перспективность МВ-синтеза для быстрого и простого получения наноразмерных композитов биомедицинского назначения. Особенно интересны для этих целей материалы, обладающие несколькими функциями [45]. Для гибридных частиц такого рода каждый тип оболочки (покрытия) играет определенную роль, в результате чего эти частицы потенциально способны выступать в качестве новых полифункциональных материалов для МРТ-диагностики, локальной гипертермии и целевой доставки лекарств. В нашей работе [29] для послышной модификации магнетитового ядра, обеспечивающего перемещение частиц под действием магнитного поля, применяли смесь полимерных силанов ($TЭОС + МПТЭОС$) и коллоидное золото, которое, в свою очередь, функционализировали противоопухолевым препаратом доксорубицином (рис. 5). Исследованы также сорбция этого препарата на поверхности золота и условия его последующего контролируемого высвобождения внутри клетки [29].

Наноразмерное золото (~30 нм), входящее в состав сорбента $Fe_3O_4@TЭОС/МПТЭОС@Au^0@DOX$, получено в условиях МВ-синтеза по реакции Турке-

вича и охарактеризовано по спектрам плазмонного резонанса и данным электронной микроскопии. Инструментальными методами элементного анализа исследован состав полученного функционализированного материала, определены размеры частиц, синтезированных при разных температурах и соотношениях реагентов. Оптимизация условий синтеза позволила получить частицы размером в несколько сотен нанометров, потенциально пригодные для биомедицинских исследований. Изучение сорбционных процессов с участием доксорубина и силанированного магнитного носителя при разных временах контакта фаз, концентрациях антибиотика и рН среды позволило установить условия нековалентного закрепления доксорубина на поверхности. Продемонстрирована возможность контролируемого высвобождения доксорубина с поверхности наночастиц при изменении рН клеточной среды, характерного для опухолевых клеток, что имеет принципиальное значение для практического использования этого материала.

В качестве альтернативного средства (контейнера) для целевой доставки лекарств синтезированы магнетосомы (магнитные керасомы), которые с точки зрения строения можно рассматривать как липидную оболочку-везикулу вокруг частиц наноразмерного магнетита, функционализированного цитрат-ионом [46].

Материалы состава $Fe_3O_4@TЭОС@ЦТАБ$. С целью создания сорбционных материалов для концентрирования и последующего определения следов гидрофобных загрязнителей в водах синтезирован ряд материалов с различным строением многослойной оболочки. Для концентрирования 4-нонилфенола (принадлежащего к одному из основных типов антропогенных загрязнителей биосферы, оказывающего влияние на эндокринную систему человека) предложен сорбент состава $Fe_3O_4@TЭОС@ЦТАБ$ с неполностью сформированным молекулярным бислоем [25]. Сорбент образован отдельными сферическими частицами диаметром около 140 нм, а также их ассоциатами

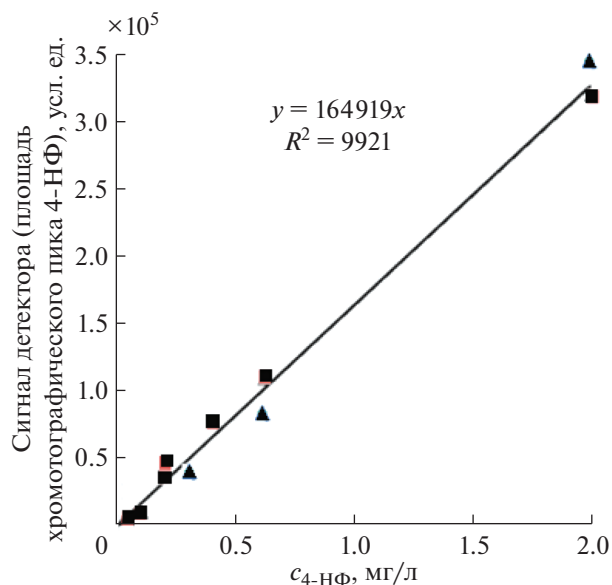


Рис. 6. Градуировочная зависимость [25], построенная для сорбентов с различным содержанием поверхностного модификатора (ЦТАБ): (▲) – 30 мг/200 мг Fe_3O_4 ; (■) – 120 мг/200 мг Fe_3O_4 .

размером 300–600 нм. На основании изотерм сорбции охарактеризована структура поверхностного слоя и установлено, что он представляет собой нековалентно закрепленный упорядоченный бислой из молекул ЦТАБ, который, благодаря своему строению, обеспечивает лучшую сорбцию (адсорбизацию) молекул органических аналитов (в данном случае 4-нонилфенола). Сорбционные свойства полученных образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ$ хорошо воспроизводятся независимо от времени хранения и условий получения, в частности, от количества вводимого модификатора (рис. 6). Коэффициент распределения K_d 4-нонилфенола между водной фазой и сорбентом составил 10^6 мл/г. Сорбент пригоден для анализа высоко-солевых растворов и цветных поверхностных вод.

На рис. 7 показан анализируемый раствор с суспендированным сорбентом и этот же раствор после магнитной сепарации концентрата. Время, необходимое для полного отделения магнитом навески сорбента 10–50 мг из 100 мл водного образца, не превышает 1 мин.

Разработана методика определения 4-нонилфенола [25] в природных водах различного состава с пределом обнаружения (ВЭЖХ) 2 мкг/л (ПДК для культурно-бытовых и хозяйственно-питьевых водоемов для изононилфенолов в РФ составляет 10 мкг/л [47]). Для единичного анализа водного образца объемом 50–100 мл требуется 20–30 мг сорбента, вся процедура в выбранных условиях занимает 35–40 мин, включая стадии сорбции (20 мин), десорбции (4 мин) и ВЭЖХ-анализа (6–8 мин).

Материалы с мезопористой оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$. Изменение условий модифицирования поверхности магнетитового ядра бромидом цетилтриметиламмония (увеличение концентрации ПАВ-модификатора по сравнению с использованной для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ$) позволяет использовать мицеллы ЦТАБ в качестве структурообразующего агента (темплата) и получать материалы с мезопористой оболочкой, обладающей большой площадью поверхности пор [28].

В процессе получения сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$ магнетитовое ядро сначала покрывали тонким слоем сшитого непористого силикагеля, формирующего частицы, обеспечивающего их устойчивость и создающего основу для адсорбции мицелл ЦТАБ (диаметром 2 нм). Затем добавляли силаны ($\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$) совместно с ЦТАБ; итоговая концентрация последнего в растворе была выше критической концентрации мицеллообразования (328 мг/л). Гидролитическая полимеризация силанов в водной среде в присутствии мицелл ЦТАБ обеспечила формирование мезопористой

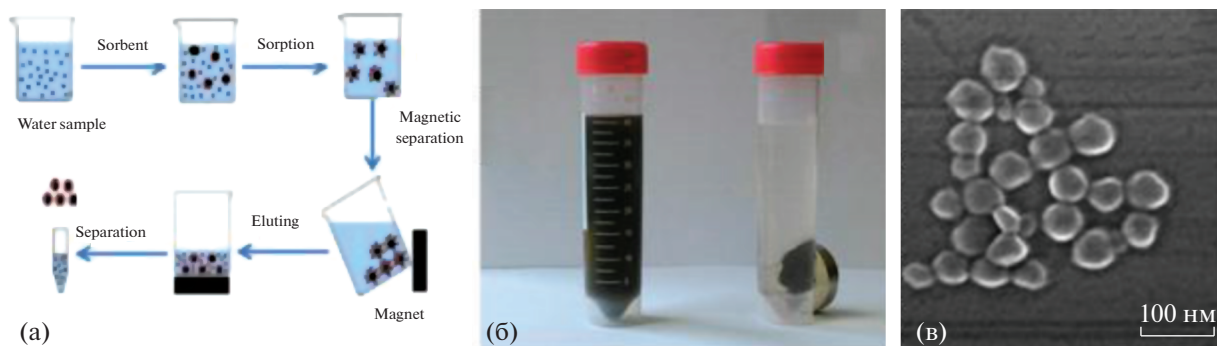


Рис. 7. Принцип использования магнитных сорбентов в статическом режиме (а), (б) и изображение материала $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ$ (в) [16].

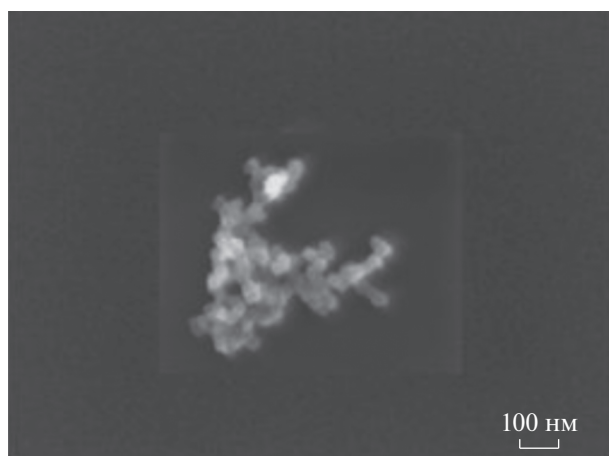


Рис. 8. Полифункциональный сорбент состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$.

структуры внешнего силикагелевого слоя. Образовавшиеся поры, заполненные ЦТАБ, служили нанореактором для концентрирования органических веществ, а добавленный в реакцию смесь серосодержащий полимер (МПТЭОС) обеспечил извлечение тяжелых металлов. При этом полученный материал приобретает свойство полифункциональности за счет наличия сорбционных центров, способных к эффективному взаимодействию с молекулами соединений различной химической природы. Появляется практическая возможность использовать один и тот же сорбционный материал для одновременного (или последовательного) извлечения экотоксикантов разных типов. Данное обстоятельство актуально для обеспечения возможности оперативного получения всесторонней информации о содержании токсикантов в объектах современной окружающей среды, которые, как правило, имеют высокую загрязненность разнообразными отходами антропогенного происхождения. Мы распространили описанный подход на нормируемые вещества из двух групп приоритетных загрязнителей: фенолы (фенол, 4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол, бисфенол А) и ионы тяжелых металлов

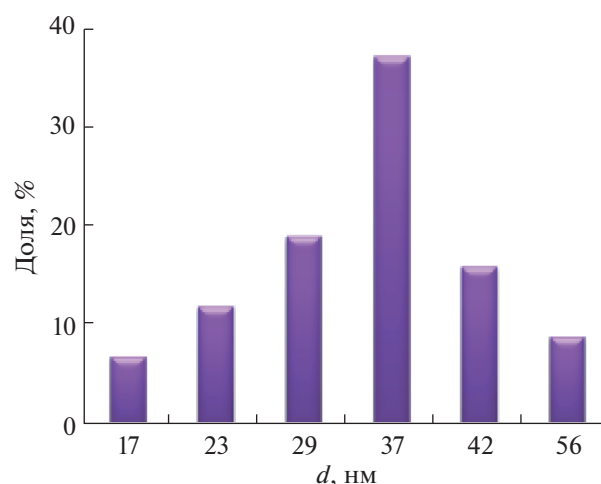


Рис. 9. Гистограмма распределения частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$ по размерам.

(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , а также Hg^{2+} и Zn^{2+}). Данные, полученные методами ВЭЖХ и ЭТААС для отдельных веществ, подтвердили возможность количественного определения различных типов загрязнителей в природных водах с использованием одного сорбционного материала [16]. Вид полученных частиц и их распределение по размерам представлены на рис. 8, 9.

В табл. 1, 2 приведены некоторые данные об аналитических возможностях сорбентов с мезопористой оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ@\text{TЭОС} + \text{МПТЭОС}$.

Данные, полученные в условиях отдельного и совместного извлечения аналитов различной природы, подтвердили возможность количественного определения различных типов загрязнителей природных вод на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала. При использовании методов ВЭЖХ и ЭТААС время полного анализа одной пробы занимает 40–50 мин, серии проб – 2–3 ч; можно применять и более простые методы определения, например атомно-абсорбционную

Таблица 1. Данные по извлечению (сорбция + десорбция) Pb(II) из некоторых водных объектов ($n = 3$, $P = 0.95$) [28]

Образец	Степень извлечения, %
Дистиллированная вода	93 ± 1
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $c_{\text{NaCl}} = 100$ мг/л	99.0 ± 0.7
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $c_{\text{NaCl}} = 500$ мг/л	100.0 ± 0.5
Водопроводная вода (Москва)	97 ± 1
Минеральная вода “Нарзан” (общая минерализация ≈ 2200 мг/л)	80 ± 1
Речная вода с высокой цветностью	85.3 ± 0.7

Таблица 2. Одновременное извлечение фенолов и металлов из модельных растворов на основе природной воды с рН 8.0–8.3 (по данным ВЭЖХ и ЭТААС; $n = 3$, $P = 0.95$) [28]

Аналит	Степень извлечения, %
4-Нонилфенол	94 ± 1
2,4-Динитрофенол	83 ± 1
Pb(II)	93 ± 1
Cd(II)	95 ± 1

Примечание. При рН 5 степени извлечения Pb(II) и 2,4-динитрофенола увеличиваются до 97–98%.

спектрометрию с пламенной атомизацией (ПААС) и спектрофотометрию. Такие характеристики в сочетании с простотой получения материала делают его перспективным для массовых рутинных аналитических исследований.

* * *

Таким образом, на примере сорбентов со структурой ядро–оболочка ($\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС/МПТЭОС@Au^0@DOX$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@CTAB$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@CTAB@TЭОС$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@CTAB@TЭОС + МПТЭОС$) показана перспективность использования МВ-излучения для синтеза и модифицирования поверхности частиц магнетита с целью получения магнитных материалов с заданными свойствами. В условиях МВ-нагрева сокращается время получения наноразмерных материалов, в том числе с мезопористой поверхностью, получаемая поверхность имеет более упорядоченное строение и воспроизводимые свойства. Разнообразие строения получаемых веществ, воспроизводимость их сорбционных свойств в сочетании с технологичностью применения за счет управляемого перемещения сорбента под действием магнитного поля обеспечивают возможность их широкого использования в аналитических, технологических и биомедицинских приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Проблемы аналитической химии. Т. 20 / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука, 2015. 431 с.
2. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 674. P. 157.
3. Толмачева В.В., Аяри 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.
4. Wu W., He Q., Jiang Ch. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies // *Nanoscale Res. Lett.* 2008. V. 3. P. 397.
5. Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
6. Hayes B.L. *Microwave Chemistry.* Matthews, NC, USA: CEM Publishing, 2002. 299 p.
7. Kingston H.M., Haswell S.J. *Microwave-Enhanced Chemistry.* Washington, DC: ACS, 2005.
8. Mingos D.M.P., Baghurst D.R. *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications* / Eds. Kingston H.M., Haswell S.J. Washington: ACS, 1997. Ch. 1. P. 3.
9. Tsuji M., Hasimoto M., Nishizawa Yu., Kubokawa M., Tsuji T. Microwave-assisted synthesis of metallic nanoparticles in solution // *Chem. Eur. J.* 2005. № 11. P. 440.
10. Tompsett G.A., Conner W.C., Ingveesson K.S. Microwave synthesis of nanoporous materials // *Chem. Phys. Chem.* 2006. № 7. P. 296.
11. Bilechka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // *Nanoscale.* 2010. № 2. P. 1358.
12. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 4. С. 327.
13. Perreux L., Loupy A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations // *Tetrahedron.* 2001. V. 57. № 45. P. 9199. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00905-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00905-X)
14. de la Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal effects // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 164
15. Seol S.K., Kim D., Jung S., Hwu Y. Microwave synthesis of gold nanoparticles: Effect of applied microwave power and solution pH // *Mater. Chem. Phys.* 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.50>
16. Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Application to geochemical research // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1261.
17. Komarneni S., Roy R., Li Q.H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders // *Mater. Res. Bull.* 1992. V. 27. P. 1393.
18. Hong R.Y., Pan T.T., Li H.Z. Microwave synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 303. P. 60.
19. Milosevic I., Guenin E., Lalatonne Y., Benyettou F., de Montferrand C., Geinguenaud, Motte L. Input of microwaves for nanocrystal synthesis and surface functionalization. Focus on iron oxide nanoparticles / *Microwaves in Nanoparticle Synthesis.* Ch. 9. 1st Ed. / Eds. Horikoshi S., Serpone N. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. P. 207. <https://doi.org/10.1002/9783527648122.ch9>
20. Maoz R., Cohen H., Sagiv J. Specific nonthermal chemical structural transformation induced by microwaves in a single amphiphilic bilayer self-assembled on Silicon // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 21. P. 5989.

21. Collins J.M., Leadbeater N.E. Microwave energy: A versatile tool for the biosciences // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. P. 1141.
22. Кощеева И.Я., Мартынов Л.Ю., Тютюнник О.А., Гецина М.Л., Кубракова И.В. Наноразмерные сорбционные материалы с магнитными свойствами и их применение в анализе / *Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии.* Краснодар. 23–29 сентября, 2012. С. 61.
23. Кубракова И.В., Кощеева 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.
24. 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 // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. № 2. P. 130.
25. 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.
26. Moritz M., Geszke-Moritz M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and application // *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. V. 49. P. 114.
27. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
28. 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.
29. Пряжников Д.В., Ефанова О.О., Киселева М.С., Кубракова И.В. Микроволновый синтез наноразмерных материалов “ядро-оболочка” на основе магнетита, функционализированного золотом и доксорубицином // *Российские нанотехнологии.* 2017. Т. 12. № 3–4. С. 69.
30. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Grebneva-Balyuk O.N., Maryutina T.A. Magnetite-based highly dispersed materials for the sorption of asphaltenes // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 5. P. 675.
31. Berkovski B., Bashtovoy V. *Magnetic Fluids and Applications Handbook.* N.Y.: Beggel House, Inc., 1996. P. 350.
32. 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. V. 103. № 3. P. 219.
33. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Зайченко Л.П. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
34. 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. V. 205. № 1–2. P. 85.
35. Aliakbari A., Amini M.M., Mehrani Kh., Zadeh H.R.M. Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the preconcentration of vanadium(IV) ions // *Microchim. Acta.* 2014. V. 181. P. 1931. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1279-5>
36. Karatapanis A.E., Fiamegos Y., Stalikas C.D. Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline // *Talanta.* 2011. V. 84. № 3. P. 834.
37. Genc S., Derin B. Synthesis and rheology of ferrofluids: A review // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2014. V. 3. P. 118.
38. Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. P. 2093.
39. Li Zh., Cheng W., Li Y., Liu Zh., Chen X., Huang Ch. A novel superparamagnetic surface molecularly imprinted nanoparticle adopting dummy template: An efficient solid-phase extraction adsorbent for bisphenol A // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 720. P. 71.
40. El Khoury J.M., Caruntu D., O'Connor Ch.J., Jeong K.-U., Cheng S.Z.D., Hu J. Poly(allylamine) stabilized iron oxide magnetic nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2007. № 9. P. 959.
41. Yu Ch.-Ju, Lin Ch.-Yu, Liu Ch.-H., Cheng T.-L., Tseng W.-L. Synthesis of poly(diallyldimethylammonium chloride)-coated Fe₃O₄ nanoparticles for colorimetric sensing of glucose and selective extraction of thiol // *Biosens. Bioelectron.* 2010. V. 26. P. 913.
42. Wang Sh., Wang R., Wu X., Wang Y., Xue Ch., Wu J., Hong J., Liu J., Zhou X. Magnetic molecularly imprinted nanoparticles based on dendritic-grafting modification for determination of estrogens in plasma samples // *J. Chromatogr. B.* 2012. V. 905. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.08.009>
43. Likhachev K.V., Ovcharenko E.O., Dityuk A.I., Abramchuk S.S., Efimov K.M., Beklemishev M.K. Fluorescent determination of poly(hexamethylene guanidine) via the aggregates it forms with quantum dots and magnetic nanoparticles // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. P. 1079.
44. Adams J.J. Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 2831. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
45. Брусенцов Н.А., Полянский В.А., Жуков А.В., Голубева И.С., Анисимов Н.В., Гуляев М.В., Пирогов Ю.А., Хохлов А.Р., Тищенко Д.А., Петухов В.Б., Никитин П.И., Никитин М.П., Кseneвич Т.И., Брусенцова Т.Н., Кузнецов В.Д., Бочарова О.А., Барышников А.Ю. Ферримагнитогидродинамическая термохимиотерапия злокачественных опухолей магнитоуправляемыми нанопрепаратами / 16-я Межд. Плесская науч. конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес, 2014. С. 293.
46. Pryazhnikov D.V., Efanova O.O., Kubrakova I.V. Ceramics containing magnetic nanoparticles: Synthesis and gel-filtration chromatographic characterization // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 5. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.038>
47. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. 74 с.