

УДК 542.06;543

МАГНИТНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ

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

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

*e-mail: pryaznikov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Модифицированные магнитные наночастицы (МНЧ) типа “ядро–оболочка” имеют потенциально широкий спектр применений в различных областях научной деятельности, в частности, в аналитической химии. В основе этих применений лежат сорбционные свойства МНЧ, определяемые поверхностной структурой наночастицы. Таким образом, комплексное исследование состава и структуры МНЧ на наноуровне является залогом успешного получения МНЧ с заданной структурой и свойствами. В обзоре рассмотрены основные типы МНЧ, имеющие структуру “ядро–оболочка”, приведены методы их синтеза и пути последующего модифицирования поверхности для придания наноматериалу необходимых свойств. Обсуждены инструментальные методы изучения состава и структуры ядра и оболочек. Рассмотрены современные представления о механизме модифицирования наночастиц молекулами поверхностно-активных веществ с самопроизвольным послойным образованием упорядоченных поверхностных структур как пример получения поверхностно-модифицированных сорбционных наноразмерных материалов с необходимой поверхностной структурой и свойствами с использованием “bottom-up” технологии.

Ключевые слова: модифицированные магнитные наночастицы типа “ядро–оболочка”, мезопористые молекулярные сита, упорядоченные монослои, функционализация поверхности, сорбционные свойства.

DOI: 10.31857/S0044450221060098

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

Магнитные наночастицы (МНЧ) занимают особое место среди нанобъектов. Они представляют собой тип наночастиц (НЧ), которыми можно управлять, используя внешнее магнитное поле, что позволяет использовать МНЧ для эффективного решения различных практических задач [3–6]. МНЧ могут использоваться в форме исходных частиц (без дополнительной функционализации) либо после дальнейшего модифицирования (модифицированные МНЧ). Модифицирование может протекать по различным схемам: внедрение НЧ в инертный носитель (композиты)

или формированием структур “ядро–оболочка” или “ядро–многослойная оболочка” за счет дополнительного поверхностного связывания необходимых соединений с НЧ посредством физической сорбции или ковалентного связывания. МНЧ со структурой “ядро–оболочка” (имеющие в своем составе различные компоненты-модификаторы) популярны у исследователей по причине относительной простоты их синтеза и многообразия получаемых при этом поверхностных структур (и, соответственно, свойств) [7–9].

В основе принципов функционирования наноматериалов лежат ультрамалые размеры частиц и, как следствие, весьма большая удельная площадь поверхности и избыточная поверхностная энергия частицы. Один из путей снижения этой энергии — самопроизвольное протекание сорбционных процессов на поверхности наночастиц. Именно эти процессы лежат в основе многих современных применений МНЧ: сорбционно-аналитических [10–17], для иммобилизации и (или) разделения биологически активных веществ (эн-

зимов, нуклеиновых кислот, лекарственных препаратов) [10, 18], в иммуноферментном анализе [19], при решении экологических, технологических, экспериментальных задач [18, 20–23]. Отдельно следует выделить примеры применения МНЧ в медицине, что открывает большие возможности для использования таких наноматериалов в диагностических и терапевтических процедурах *in vivo* [24–28]. Представляются весьма перспективными варианты применения в биомедицинских направлениях везикулярных упорядоченных наноструктур (керасом и магнитосом), которые тоже могут быть отнесены к МНЧ [29, 30] и также будут рассмотрены в этом обзоре. Однако существующее многообразие форм и потенциальных применений МНЧ диктует особые требования к достоверным знаниям о поверхностной структуре частиц и о методах ее воспроизводимого получения.

Целью данного обзора является обобщение данных о способах получения МНЧ, методах и подходах к изучению строения и характеристик их поверхности, путях выявления связи “структура–свойство”. Объективность и полнота этих знаний напрямую определяют возможность получения исследователем МНЧ с конкретными заданными характеристиками. В случае, когда рассматриваемый метод исследования либо процедура синтеза не являются специфическими для НЧ с магнитными свойствами, приводятся ссылки на работы, рассматривающие немагнитные НЧ или частицы более крупного размера. В обзоре не рассмотрены особенности и конкретные примеры применений МНЧ, информацию об этом можно найти в цитированных работах.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ТИПА “ЯДРО–ОБОЛОЧКА”

Причина чрезвычайно большого числа практических приложений МНЧ заключается в сочетании в их составе магнитных и сорбционных свойств. При этом магнитные характеристики определяются параметрами ядра, сорбционные (емкость, селективность, кинетические характеристики) регулируются в широких пределах числом, составом и структурой оболочек за счет варьирования условий модифицирования. Таким образом, ключевыми моментами в исследовании МНЧ являются выявление связи строения поверхности МНЧ и ее свойств, а также типа взаимодействия поверхности с аналитом; выяснение факторов, влияющих на сорбционно-десорбционное равновесие; изучение селективности взаимодействия.

Магнитные наночастицы с оболочкой из молекул поверхностно-активных веществ (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 солюбилизует 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 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 эффективных и универсальных сорбентов для извлечения аналитов различной химической природы из водных сред [11, 14, 34–36].

Магнитные наночастицы с оболочкой из силикагеля активно изучаются в качестве сорбентов из водных сред, поскольку они 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, МНЧ 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 [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].

Магнитные наночастицы 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 золотой поверхности к веществам, содержащим группу $-SH$, созданы МНЧ для селективной и эффективной твердофазной экстракции Hg^{2+} путем дополнительной функционализации развитой поверхности нанозолота тиолами [49].

Наноразмерные везикулярные структуры (липосомы, керасомы и магнитосомы). Липосомы 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 [50]. Дополнительное химическое модифицирование липосом приводит к получению более стабильных, многофункциональных и биосовместимых везикул (керасом) [51], путем включения МНЧ во внутреннюю структуру липосом образуются магнитоуправляемые везикулы (магнитосомы) [52], 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. Это явление очень актуально для создания липосомальных препаратов для направленной доставки лекарств [51, 53]. Таким образом, липосомальные структуры также выступают в роли своеобразных “сорбентов” для аналитов из водных растворов.

Как видно, термин “модифицированные МНЧ” может включать в себя большое количество разнообразных по составу и структуре типов НЧ. Это связано с большим числом соединений, перспективных для получения поверхностно-модифицированных МНЧ; кроме перечисленных к ним могут быть отнесены полимерные полиэлектролиты, ферменты, антитела, биологически активные соединения, лекарственные препараты и т.п. Однако поскольку объем обзора ограничен, для некоторых типов соединений-модификато-

ров, потенциально пригодных к формированию оболочек МНЧ, ниже приведены ссылки на статьи, посвященные детальным исследованиям МНЧ с соответствующими типами модифицирующих оболочек.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для синтеза наноразмерных магнитных оксидов (ядер МНЧ) наиболее часто применяют методы соосаждения, высокотемпературного разложения органических прекурсоров, гидротермальный 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].

Как правило, процесс получения МНЧ 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) дополнительная функционализация поверхности (возможно, многостадийная). В результате на поверхности МНЧ 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]. Ниже будут рассмотрены стадии модифицирования и функционализации как определяющие для получения МНЧ с необходимыми характеристиками.

Получение магнитных наночастиц типа “ядро–оболочка” и “ядро–многослойная оболочка”. Синтез МНЧ с оболочкой из молекул ПАВ, как отмечено выше, идет самопроизвольно при создании необходимых условий (концентрации компонентов, рН, температура) (рис. 1). Более подробно смысл употребляемых на рис. 1 терминов (адмицеллы, гемимицеллы, смешанные гемимицеллы) будет рассмотрен ниже.

В некоторых случаях для сорбционно-аналитических целей такие МНЧ синтезировали одновременно с твердофазным извлечением (для ускорения и упрощения процесса концентрирования аналита). При этом в водный образец вносят расчетное количество ПАВ и МНЧ (в виде водной суспензии), при необходимости корректируют рН; в результате синхронно происходит как самосборка оболочки, так и магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) аналита [55–57]. В то же время ряд исследователей (в том числе ав-

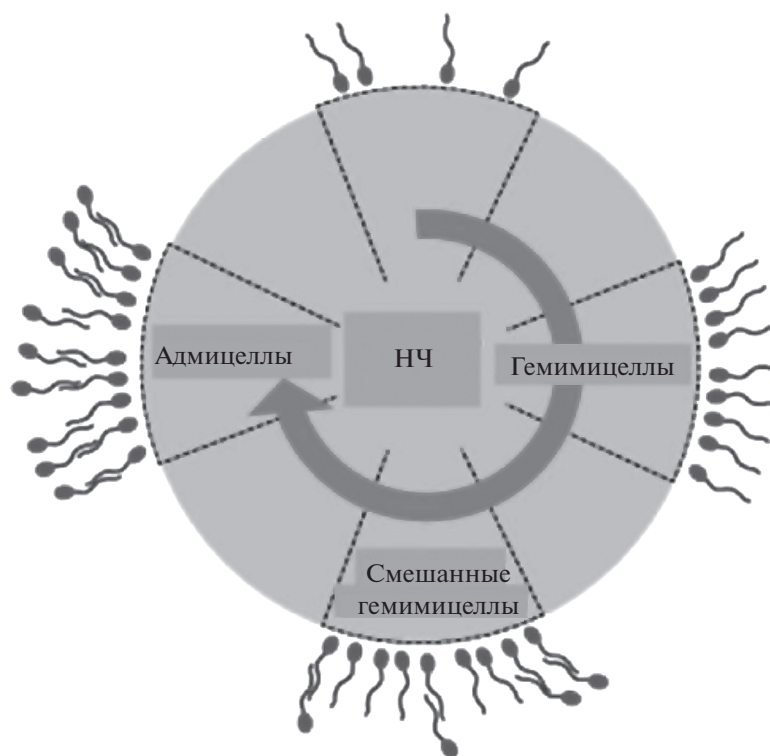


Рис. 1. Схематическое изображение процесса сорбции ПАВ на поверхности минеральных оксидов. Стрелка указывает на возрастание концентрации ПАВ [13].

торы данного обзора) процессы модифицирования и МТФЭ проводили отдельно [34–36, 58].

Показано, что с использованием умеренного нагрева (до 100°C) при модифицировании протекает хемосорбция молекул ПАВ, обеспечивающая более прочную и долговременную фиксацию оболочки МНЧ. Так, покрытие магнетитовых НЧ монослоем из молекул олеиновой кислоты (ОК) проводили при 90°C (240 мин) [59] либо при 80°C за 10 мин (в условиях микроволнового (МВ) нагрева) [34, 60]. Схожие условия (65–80°C, 30–120 мин) использовали для модифицирования магнетитовых НЧ бислоем из молекул ОК и насыщенных жирных кислот (ЖК) [61–63]. В последнем случае бислоем получали в две стадии с использованием реагентов с разной длиной углеводородной цепочки.

МНЧ типа “ядро–оболочка из молекул ПАВ” можно получать также методом термического разложения. Суть метода заключается в нагреве до 250–300°C металлоорганических соединений (прекурсоров) в высококипящих органических растворителях в присутствии длинноцепочечных ПАВ (ЖК, гексадециламин) [64]. В этом случае за одну стадию получают гидрофобные МНЧ. В качестве прекурсоров используют 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, причем порядок осуществления указанных процессов может быть разным. Так, полученные сольвотермальным методом гидрофобные НЧ магнетита (покрытые монослоем молекул ОК) переводили в гидрофильные путем адсорбции второго слоя ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ)). Затем гидрофильные МНЧ покрывали внешней силикагелевой оболочкой [65]. В работах [35, 66], наоборот, первичную SiO₂-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 используют синтез Штобера [35, 67–69] и микроэмульсионный метод [70].

Синтез Штобера заключается в гидролизе и последующей конденсации тетразамещенных эфиров кремниевой кислоты (наиболее часто используют тетраэтоксисилан (ТЭОС)) в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака в каче-

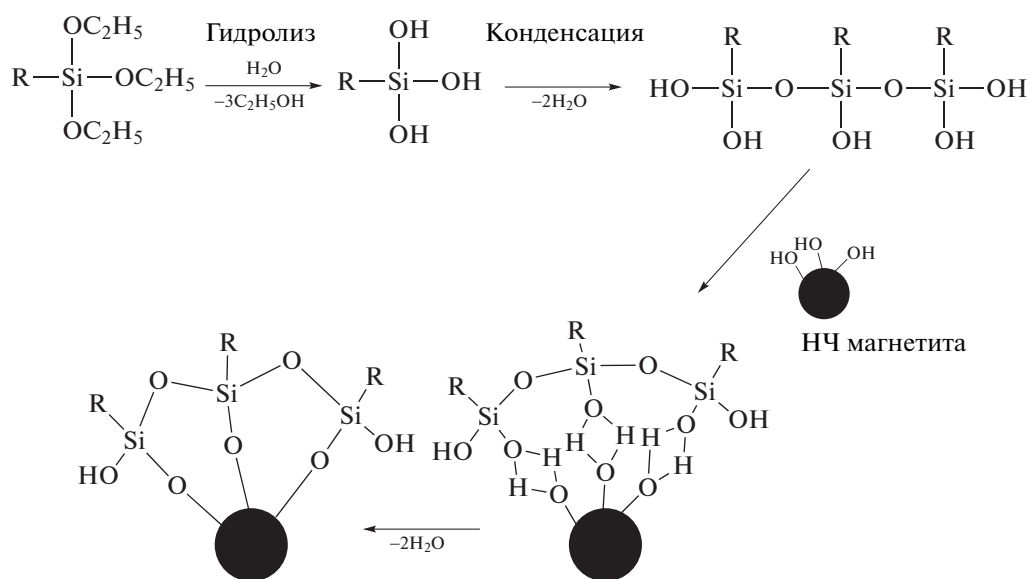


Рис. 2. Постадийный синтез Si-содержащей оболочки на магнетитовом ядре из монозамещенных триалкоксисиланов в результате золь–гель процесса [37].

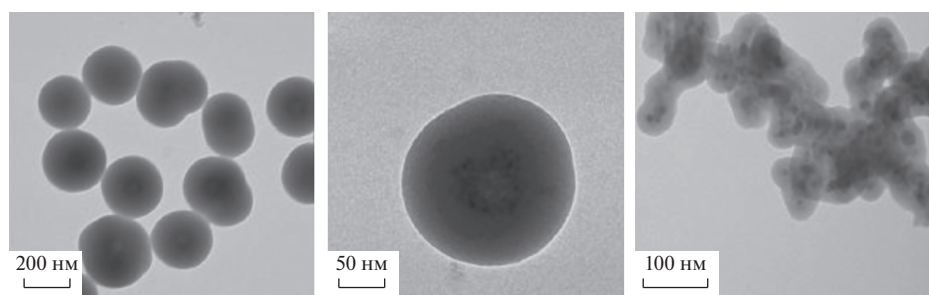


Рис. 3. Магнитные наночастицы с различной толщиной Si-оболочки на магнитном ядре, полученные золь–гель методом [71, 72].

стве катализатора. Синтез протекает при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 4–12 ч. Кроме того, при использовании монозамещенных триэтоксисиланов $\text{R}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 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 продолжительность процесса, можно в широких пределах изменять 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 МНЧ с

различной толщиной Si-покрытия – на рис. 3. Благодаря доступности реагентов, простоте проведения процесса и возможности получения различных по структуре МНЧ данный синтез получил большое распространение для получения Si-содержащих МНЧ.

В микроэмульсионном методе используют 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

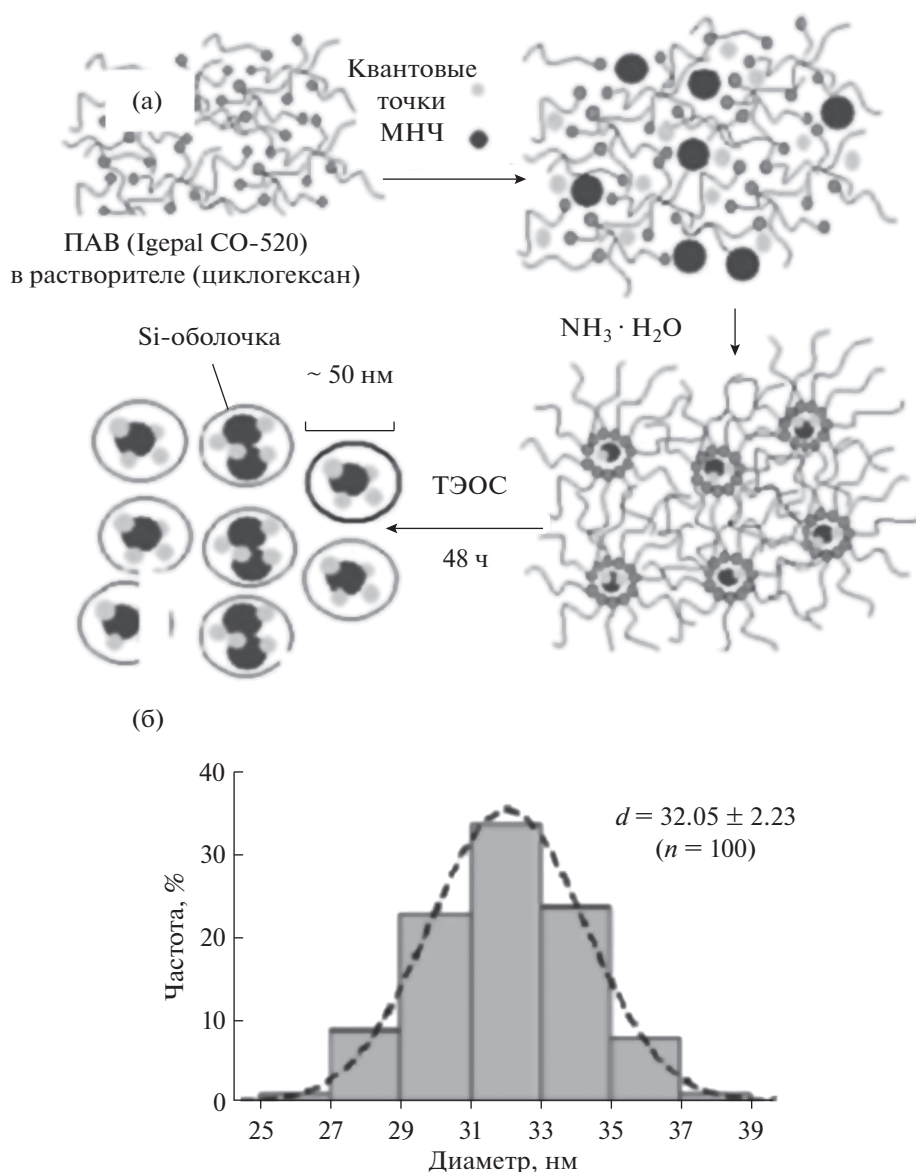


Рис. 4. Использование для получения магнитных наночастиц микроэмульсионного метода: (а) – схема проведения инкапсулирования магнитных НЧ в Si-оболочку [73]; (б) – гистограмма распределения полученных МНЧ по размерам [74].

10–100 нм, каждая такая частица представляет собой “нанореактор”, внутри которого происходит синтез отдельной МНЧ. Данный метод широко применяют 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 наноконкомпозитов медицинского назначения [73].

Для получения МНЧ с гидрофильной силикагелевой оболочкой используют предварительно

полученные ядра, стабилизированные за счет покрытия гидрофобными лигандами и диспергированные в углеводородной среде. Затем при добавлении ПАВ (обычно используют 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 покрытия НЧ золотой оболочкой используют реакцию восстановления HAuCl_4 различными

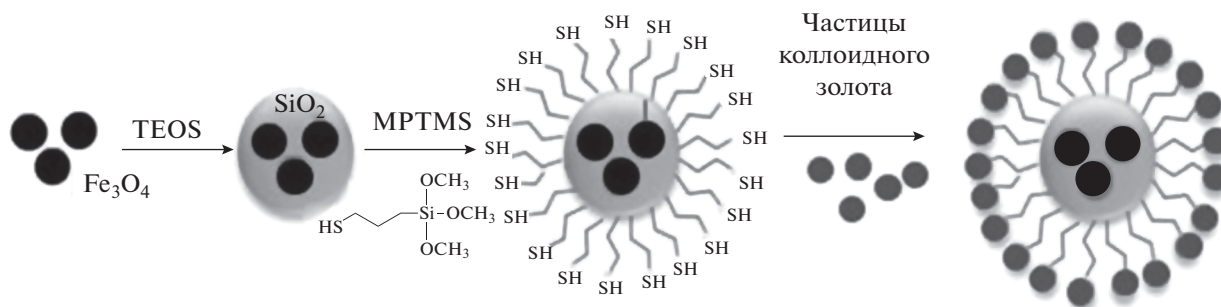


Рис. 5. Схема получения наночастиц магнетит–золото с промежуточной Si-содержащей оболочкой [77].

ми реагентами, например гидросиламином, 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, 78]. В качестве промежуточной оболочки служила Si-содержащая, предварительно синтезированная золь-гель методом с применением тетраэтоксисилана (ТЭОС, TEOS) и 3-(меркаптопропил)триметоксисилана (МПТМС, MPTMS) (рис. 5).

Получение магнитных наночастиц с Si-содержащей оболочкой с упорядоченными мезопорами. К числу новых перспективных наноматериалов, привлекающих в последнее время повышенное внимание химиков различных направлений, относятся мезопористые силикагели [79–81]. Наличие в структуре таких наноматериалов строго упорядоченных мезопор (т.е. пор с диаметром 2–50 нм), позволяет отнести мезопористые силикагели (равно как и МНЧ с Si-оболочками, содержащими упорядоченные мезопоры) к представителям отдельного класса наноматериалов – мезопористым молекулярным ситам (ММС) [40]. Главное отличие ММС от пористых силикагелей нерегулярного строения (подробно изученных и применяемых в качестве сорбентов, катализаторов, в хроматографии, аналитической пробоподготовке и т.п.) состоит в наличии у материалов данного типа высокопористой структуры с регулируемым размером пор (который определяется применяемыми реагентами и условиями синтеза), располагающихся в строгом геометрическом порядке.

Высокопористые материалы на основе SiO₂ (получившие обозначение МСМ, т.е. Mobile Crystalline Material), обладающие высокоупорядоченным расположением пор строго контролируемого размера и с развитой удельной поверхностью (до 1000 м²/г и более), 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 определялись характерной процедурой шаблонного синтеза. Типичный синтез ММС по данному методу включает три основные стадии: 1) первичное осаждение 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 кислотного 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 Å и толщиной стенки между порами порядка 8 Å. В дальнейшем были предложены варианты шаблонных синтезов для получения ММС с другими структурными характеристиками [40, 79, 81].

Важным преимуществом описанного пути синтеза является отсутствие необходимости создавать столь большие концентрации ПАВ (десятки массовых процентов) для образования соответствующих мезофаз, как это следует из данных рис. 6. Практика показала, что для запуска золь-гель синтеза мезопористого каркаса вполне

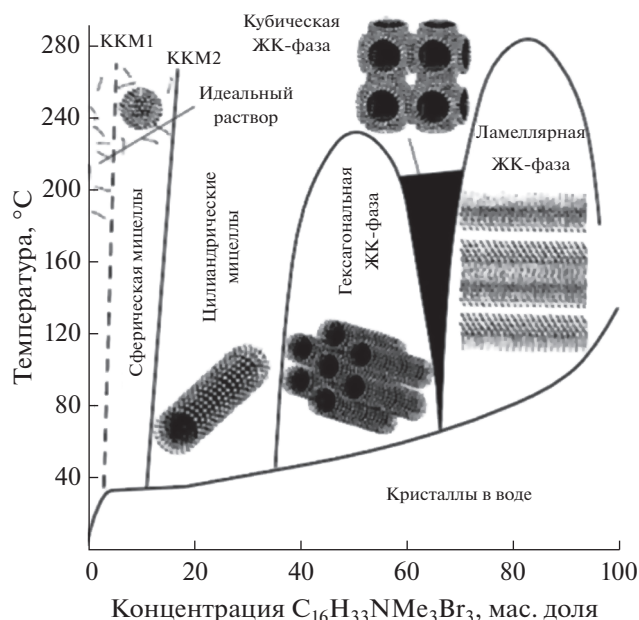


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы цетилтриметиламмоний бромид ($C_{16}H_{33}NMe_3Br$)– H_2O [40].

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 организируются в органо-минеральную упорядоченную

жидкокристаллическую фазу (рис. 7; описанный “кооперативный” механизм формирования мезофазы показан на рис. 7б) [85]. Формирование нужной мезофазной структуры определяется также мольным соотношением ЦТАБ/Si и длительностью золь–гель процесса [86].

Таким же путем возможно “нанесение” оболочки с мезопорами на магнитную основу и получение в результате НЧ, сочетающих упорядоченные мезопоры и структуру “ядро–многослойная 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. Этот подход был использован, в частности, в нашей работе [44]. 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 обзорах [79–82].

При необходимости применяют химическую обработку поверхности НЧ с использованием монозамещенных аналогов ТЭОС (чаще всего алкилтриэтоксисиланов [87, 88], аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭОС) [89] и МПТМС [41]). В двух последних случаях по поверхностным группам (NH_2 - и SH - соответственно) при помощи методов органического синтеза возможно дополнительное введение необходимых функциональных групп (например, карбоксильной [42],

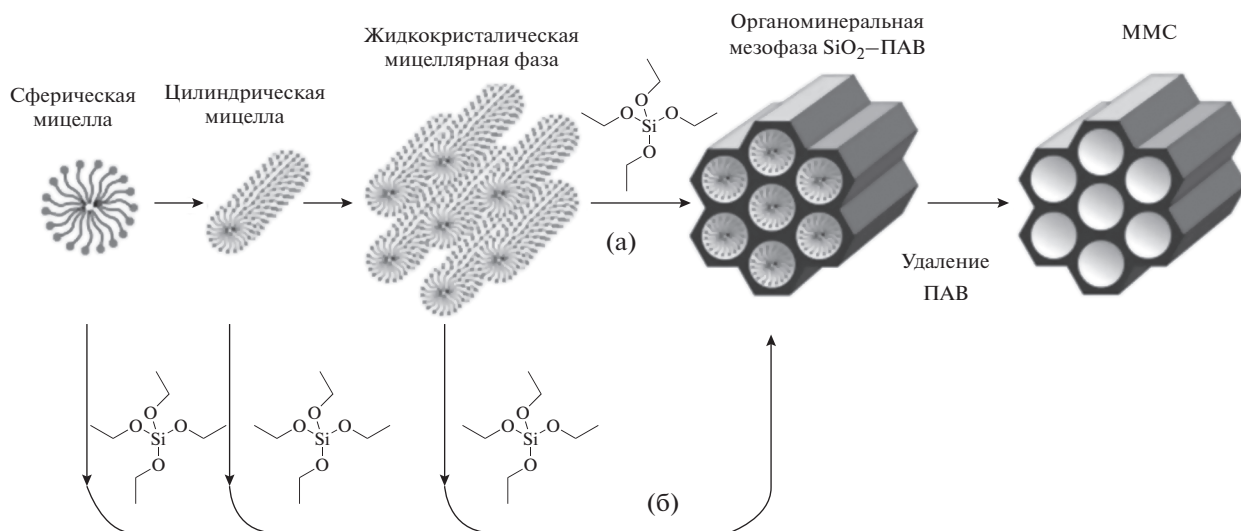


Рис. 7. Основные стадии формирования ММС на примере получения сорбента МСМ-41 с гексагональной упаковкой мезопор: (а) – “истинный”, (б) – “кооперативный” механизм формирования упорядоченной мезофазы.

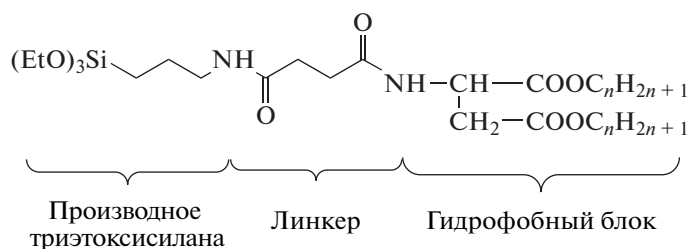


Рис. 8. Структура молекулы керасомобразующего липида.

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 (МСМ-41, SBA-15 и т.д.) в дальнейшем стали широко применяться другими авторами для обозначения новых типов магнитных мезопористых силикагелей ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15@C}_{18}$ [90], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МСМ-41}@\text{АПТЭОС}@\text{Au}$ [91], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МСМ-41}$ [92–94]). Это также косвенно говорит о популярности и перспективности шаблонного способа получения МНЧ с применением мезофаз на основе ПАВ.

Для получения **наноразмерных липидных везикул (липосом, керасом и магнитосом)** используют свойство молекул фосфолипидов за счет своих поверхностно-активных свойств самопроизвольно образовывать в водной среде бислои, которые, в свою очередь, склонны к дальнейшему образованию полых пузырьковых структур (липосом). Размеры липосом в зависимости от конкретного метода их изготовления могут составлять от нескольких микрометров [50] до десятков нанометров (наносомы) [95]. В зависимости от вида дальнейшей обработки (воздействие ультразвука, замораживание–оттаивание, экструзия через пористые фильтры) получают липосомы требуемого размера и с более узким распределением по размерам. Финальную очистку липосом от низкомолекулярных примесей проводят диализом, ультрафильтрацией, центрифугированием или эксклюзионной хроматографией. Основные способы получения и дополнительной обработки липосом, а также их характеристики приведены в обзорных работах [96–98].

Существующие недостатки в применении липосомальных форм во многом связаны с лабильностью образующейся бислойной мембраны. Это приводит к низким срокам жизни липосом из-за их коалесценции или разрушения как при хранении, так и при применении *in vivo*. На сегодняшний день разрабатывается усовершенствованный вид липосомальных наноносителей – керасомы, представляющих собой липосомы, поверхностно функционализированные мономолекулярным

слоем силикагеля. Главное новшество этого варианта наноматериалов – направленное усовершенствование химической структуры липидных соединений с получением в итоге так называемого “керасомобразующего липида” (КОЛ).

Один из вариантов структуры КОЛ изображен на рис. 8. В структуру молекулы липида вводится дополнительная триэтоксисилильная группа. При самосборке везикул в водной среде происходит гидролиз этих групп (аналогично описанному процессу образования силикагелевой оболочки при гидролизе ТЭОС), в результате на поверхности бислойной мембраны образуется монослой из сетчатых структур $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ [29, 51, 53], за счет этого везикулы приобретают большую устойчивость и биосовместимость как при хранении, так и при использовании *in vivo*. При этом сохраняются неизменными поверхностно-активные свойства КОЛ, их биосовместимость и нетоксичность.

Еще один представитель семейства модифицированных везикул – магнитосомы. Это – липосомы с дополнительно встроенными в свою структуру МНЧ. За счет приобретенной мобильности во внешнем магнитном поле они позволяют контролировать свое распределение *in vivo* при помощи средств магнитно-резонансной визуализации, а также применяются в качестве магнитно-управляемого доставщика лекарств [52], т.е. в качестве многоцелевого наноматериала медицинского назначения. Таким образом, и липосомы, и керасомы также могут рассматриваться как своеобразные модифицирующие упорядоченные оболочки для МНЧ.

Другие подходы, используемые для получения магнитных модифицированных сорбционных материалов. Кроме подробно рассмотренных и, на наш взгляд, наиболее перспективных методов получения МНЧ типа “ядро–оболочка”, описаны и другие подходы. Так, достаточно часто применяется жесткая стабилизация магнитных ядер в твердых полимерных (или полимеризуемых) матрицах [7, 99, 100]. Такие композитные наноматериалы являются альтернативой материалам типа “ядро–оболочка”. В результате НЧ включаются за счет межчастичных взаимодействий в структу-

ру полимера [101, 102]. Таким образом, происходит не только необходимая функционализация итоговых нанокompозитов, но и пространственная стабилизация НЧ.

Сочетание магнитных наноядер с поверхностным модифицированием полимерами (сополимерами) из-за разнообразия составов, структур и свойств последних приводит к очень широкому диапазону конечных наноматериалов. По этой причине детальное рассмотрение полимер-модифицированных МНЧ выходит за рамки данного обзора; более детально методы получения, области применения, влияние условий синтеза на свойства конечных продуктов обобщены, например, в обзоре [103].

Упомянутый принцип используется также в получении так называемых “магнитных молекулярно-импринтированных полимерных сорбентов” [4, 7] 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.

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 [104], квантовые точки [105], 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 [106], в то же время очень небольшое число исследований посвящено описанию закономерностей и результатов поверхностного МВ-модифицирования наноматериалов. Описаны примеры поверхностного МВ-модифицирования наноматериалов для последующей процедуры сорбционного извлечения [107, 108], получения магнитных жидкостей на основе гидрофобных МНЧ, модифицированных ОК [109], МВ-излучение применяется также для получения мезопористых катализаторов [110, 111]. В наших работах [22, 23, 34, 44, 60] были оптимизированы параметры МВ-синтеза и изучены свойства полученных наноматериалов, включая

синтез магнитных “ядер”, их последующее модифицирование диоксидом кремния и/или молекулами ПАВ; разработаны способы получения наноразмерных частиц благородных металлов для биомедицинских и геохимических исследований. Результаты этих работ обобщены и детально обсуждены в обзоре [112].

Таким образом, химиками-исследователями, работающими в области создания и исследования наноматериалов, к настоящему времени наработан ряд синтетических процедур, которые с успехом могут использоваться для относительно несложного, доступного и эффективного получения и последующего поверхностного модифицирования НЧ. Это – золь–гель синтез для получения МНЧ со структурой “ядро–оболочка”, формирование НЧ в микроэмульсиях, синтез темплатированных МНЧ, получение композитных наноматериалов за счет нековалентных межчастичных взаимодействий, использование МВ-излучения для синтеза и последующего поверхностного модифицирования НЧ. Такие приемы для более эффективного получения наноматериалов с воспроизводимыми характеристиками поверхности интенсивно исследуются в последнее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Для характеристики НЧ крайне важно соответствие показателей фактически полученных частиц заявленным значениям по брутто-составу; в ином случае можно говорить о невозможности 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 рутинными инструментальные методы – пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия [113] и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой [53, 114] благодаря возможности определения широкого перечня элементов, высокой чувствительности и производительности. Особенно перспективным при исследовании НЧ является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС–ИСП), который, обладая отмеченными ха-

рактиками, имеет дополнительные преимущества, касающиеся именно анализа НЧ. Метод МС–ИСП может быть использован в двух вариантах: путем онлайн сопряжения МС–ИСП с подходящей системой сепарирования НЧ в потоке (капиллярный электрофорез, ВЭЖХ, проточное фракционирование в поперечном силовом поле) либо в режиме измерения отдельных НЧ (single particle (SP)–ICP–MS). Оба подхода в настоящее время интенсивно изучаются для возможности одновременного получения данных о структуре, размерах НЧ и данных по их брутто-составу [115].

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 применением соответствующего программного обеспечения и градуировки прибора по стандартному образцу НЧ [116, 117]. Возможность в этом режиме проводить корректные многоэлементные измерения во многом определяется типом используемых масс-анализаторов: более информативным является время-пролетный масс-анализатор [118].

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (вариант рентгеноспектрального анализа) базируется на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра исследуемого вещества. ЭДРС может применяться при исследовании объектов с использованием сканирующего или просвечивающего электронного микроскопа, где объект исследуют с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов. Под действием 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 [119–121].

Методы характеризации структуры ядра и оболочки магнитных наночастиц. Всесторонняя характеризация получаемых наноструктур — важнейшее условие последующего эффективного практического применения наноматериалов, поскольку их уникальные макроскопические харак-

теристики непосредственно зависят от структурных изменений на наноуровне, от конкретных размеров НЧ, степени их полидисперсности и морфологии (геометрии НЧ, размеров ядра и оболочки). В табл. 1 охарактеризованы основные современные физико-химические методы, применяемые для получения данных по размерам и геометрическим характеристикам ядра и оболочки МНЧ.

Рассмотренные ниже исследовательские методы нацелены главным образом на получение данных о геометрии, морфологии и структуре ядра и оболочки (оболочек) готовых МНЧ [122–126], включая возможность оперативного мониторинга искомым параметров МНЧ в процессе их синтеза, что очень важно, например, при поиске оптимальных путей модифицирования [127, 128]. Так, метод динамического рассеяния света (ДРС) предоставляет исследователю информацию о размере НЧ и их распределению по размерам (дисперсности) непосредственно в дисперсионной среде [124]. Это позволяет, с одной стороны, избежать дополнительных стадий подготовки МНЧ к измерениям, однако 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 оболочек отдельных МНЧ и их кластеров на *субнанометровом* уровне [41]. Однако необходимо учитывать, что в процессе сушки и вакуумирования препарата может произойти агрегация наночастиц и повреждение поверхностных органических структур (оболочек). Кроме того, область микроскопирования (а это незначительная часть от всего массива частиц) выбирается исследователем субъективно. Все это может существенно влиять на корректность конечного результата, поэтому ЭМ- и ДРС-исследования часто используют в комбинации, их результаты дополняют друг друга. Для образцов, чувствительных к процессам сушки (в частности, для липосомальных структур) может применяться криоэлектронная разновидность ЭМ [129]).

Альтернативой изучению распределения по размерам НЧ могут служить многочисленные варианты разделения частиц в потоке. Сюда можно отнести хроматографические и электрофоретические методики [130–132], а также методы проточного фракционирования. Возможность хроматографического разделения НЧ основана на эксклюзионном эффекте — отличии для исследуемых объектов разного размера (простых молекул, надмолекулярных образований, НЧ) скоростей диффузии внутри пор стационарной фазы, имеющих

Таблица 1. Преимущества и недостатки методов, применяемых для характеристики размеров, полидисперсности и геометрических характеристик магнитных наночастиц [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 соляватной 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 прямую информацию о размерах и структуре НЧ; – Дает количественный результат по распределению НЧ по размерам; – Разрешение метода в целом выше, чем у сканирующей микроскопии 	<ul style="list-style-type: none"> – Количественный результат измерений размеров НЧ зависит от объема выборки; – 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 проще в применении в сравнении с ПЭМ; – Можно получить трехмерное изображение МНЧ; – Изображения обладают хорошей глубиной резкости; – С прибором СЭМ возможно соединение онлайн 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

Таблица 1. Окончание

Метод измерений	Диапазон размеров НЧ, с которыми работает метод	Преимущества	Недостатки
Термоманнитные измерения	10–50 нм	– Метод показывает размеры исследуемых НЧ	– 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	5–200 нм	– Возможность прямого визуального наблюдения оптического сигнала, эмитируемого НЧ	– Требуется дополнительное покрытие НЧ одним из благородных металлов из-за наличия явления поверхностного плазмонного резонанса в видимой области; – 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	– 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	– Конечное изображение генерируется из единичного скана; – На единичное сканирование требуется несколько минут; – Возможность артефактных изображений
Акустическая спектроскопия	1 нм–1 мкм	– Метод пригоден для исследований дисперсий НЧ с высокой полидисперсностью	– Сильное поглощение акустических волн водой; – Температурная зависимость; – Перекрытие полос поглощения; – Слабое поглощение при коротких длинах волн

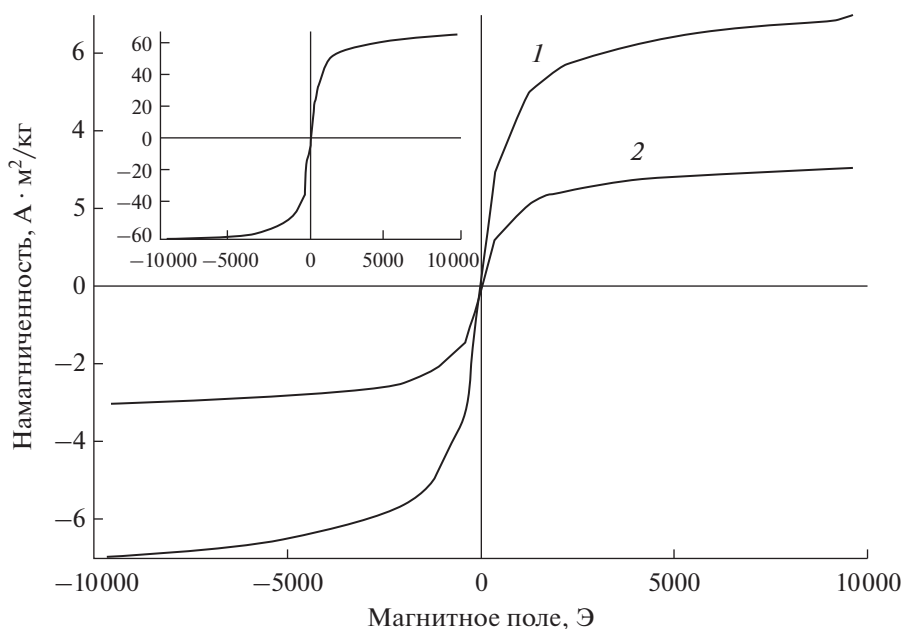


Рис. 9. Кривая намагничивания для магнетитовых наночастиц, модифицированных силикагелем (1); для наночастиц состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, дополнительно покрытых хитозаном (плотность поперечных сшивок 2.5%) (2). Вставка: кривая намагничивания исходных магнетитовых НЧ в тех же координатах; петли гистерезиса не наблюдается [69].

строго определенные размеры. Широкие возможности варьирования типов и характеристик стационарной и подвижной фаз, использования различных вариантов детектирования, а также сбора интересующих фракций для дополнительного изучения позволяют считать современную ВЭЖХ перспективным методом как для сепарирования различных НЧ по их размерам, так и для изучения свойств отдельных фракций [133]. Стоит отметить, что примеры использования эксклюзионного варианта ВЭЖХ для сепарации МНЧ в литературе не обнаружены. Особенностью эксклюзионного варианта также является необходимость (за счет подбора условий разделения) свести до минимума все возможные взаимодействия между частицами, чтобы основной движущей силой разделения являлся эксклюзионный эффект. Из-за большой поверхности (и большой избыточной энергии) НЧ это может представлять проблему и требует для каждого 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. применение ВЭЖХ для разделения НЧ должно сочетаться с другими методами определения размеров частиц.

Метод проточного фракционирования частиц с применением поперечного силового поля (ПФП) обладает уникальными возможностями

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 [134]. Для фракционирования МНЧ в методе ПФП используется градиент внешнего магнитного поля [135, 136].

Разрабатываемый в ГЕОХИ РАН вариант ПФП с использованием вращающихся спиральных колонок различного объема [137, 138] позволяет выделять фракции частиц в узких размерных диапазонах как микро-, так и наночастиц применительно к объектам различной природы; для МНЧ данный подход не применялся.

Рентгеновскую порошковую дифракцию используют для подтверждения предполагаемой кристаллической структуры ядра МНЧ по характерным пикам дифрактограммы [34]. Кроме того, по полученным 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.

Магнитные свойства МНЧ оценивают 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)

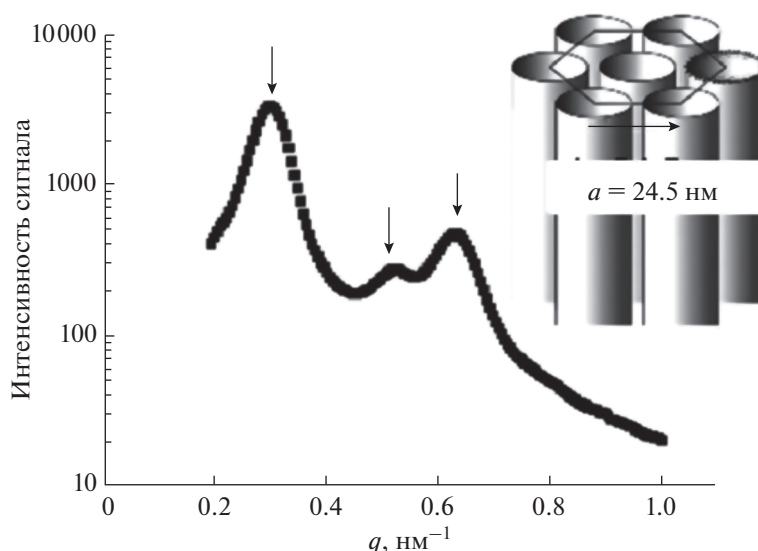


Рис. 10. Типичная для метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения дифрактограмма для структур с гексагонально расположенными мезопорами (параметр q рассчитывается по формуле $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) [142].

можно сделать вывод о том, являются ли исследуемые МНЧ суперпарамагнитными [42, 57, 69] (рис. 9). Метод широко используется и для оценки снижения намагниченности насыщения после процедур поверхностного модифицирования.

Экспериментальное получение температурных зависимостей намагниченности образца (термомагнитные измерения) позволяет косвенным (расчетным) путем рассчитать кривую распределения НЧ по размерам, а также определить температурную точку, ниже которой суперпарамагнетизм НЧ исчезает (температуру блокировки) [139].

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 информативным при разработке путей синтеза и изучения 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 соответствует 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 изотермы сорбции соблюдается как для ММС типа МСМ-41 [140], так и для МНЧ с оболочкой из силикагеля с упорядоченными мезопорами [141]. Рассчитанная по сорбционным данным дифференциальная зависимость распределения пор по размерам демонстрирует заявленную высокую степень монодисперсности мезопор с четким максимумом в нанометровом диапазоне.

Для расчета количественных характеристик упорядоченной мезопористой структуры используют метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ). При наличии, к примеру, гексагонально упорядоченных пор рентгеновская дифрактограмма будет иметь характерный вид (см. рис. 10). Абсциссы трех 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 можно напрямую определить расстояние a между центрами соседних цилиндрических пор по формуле: $a = (2/3^{1/2})(2\pi/q_0)$, из отношения абсцисс второго и третьего пиков можно рассчитать размер пор [143]. Следует отметить, что природа материала, заполняющего пустоты между мезопорами, не имеет принципиального значения, необязательно также наличие у него кристаллической структуры (так, в результате золь-гель синтеза, очень часто применяемого для получения ММС, получают частицы аморфно-

го силикагеля). В случае МРРИ наличие дифракционной картины имеет место именно за счет надатомного дальнего порядка из-за наличия упорядоченных однородных мезопор.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СОСТАВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Одним из ключевых подходов в области синтеза НЧ является использование так называемых “bottom-up” (снизу вверх) технологий для направленного, воспроизводимого и контролируемого получения наноматериалов с заданными свойствами [144, 145]. В данной технологии реализуется принцип самопроизвольного образования НЧ из атомов и молекул, т.е. укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера в противоположность подходу “top-down” (сверху вниз), 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 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 представляют научный интерес [146–149], поскольку данные процессы имеют важное значение при получении различных материалов: керамик, фармацевтических композиций, для стабилизации суспензий, в производствах, связанных с минеральной флотацией. Начиная с 1990-х годов, становятся актуальными исследования по модифицированию ПАВ минеральных сорбентов с целью получения дешевого, универсального и эффективного инструмента для удаления из водных природных объектов *in situ* разнообразных антропогенных токсиантов [150–152]. Кроме того, подобные материалы рассматриваются в качестве новых

твердофазных экстрагентов для аналитического применения [153–155].

Изотермы сорбции поверхностно-активных веществ на минеральных сорбентах. К настоящему времени опубликовано большое число оригинальных работ по равновесной сорбции ионных ПАВ на неорганических коллоидных суспензиях различной природы (таких как оксид алюминия [156, 157], силикагель [158, 159], селенид цинка и гематит [160], магнетит [161] и др.). На основе обобщения полученных данных 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) [162]. Основными движущими силами сорбции в обоих случаях являются электростатические и гидрофобные взаимодействия.

Согласно “четырёхступенчатой” модели [156, 163] в полностью логарифмических координатах на графике изотермы можно выделить четыре основных линейных участка (рис. 11). 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 (SAM – self-assembled monolayers). 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.

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 бислоем формируется путем гидрофобных взаимодействий располагающихся рядом “хвостов” внутреннего и внешнего слоев, полярные группы внешнего слоя ориентированы в фазу раствора [162, 163].

Достаточно близка к описанной “четырёхступенчатой” “двухступенчатая” модель, согласно которой изотерма имеет две области плато (соответствующие области II и IV рис. 11), указывающие, по мнению авторов, на полностью раздельное формирование геми- и адмицелл. Однако обе модели значительно упрощают описание поверхностных структур [162]. В реальности молекулярные упаковки поверхностных мицеллярных структур могут обладать более сложным строением, которое соответствует минимальным энергетическим затратам на их формирование [164, с. 171–173]. Безусловно, более ясное представление о строении поверхностных функциональных слоев в каждом конкретном случае может дать сочетание сорбционных опытов с дополнительными исследованиями полученных наноматериалов. В качестве таких дополнительных методов с успехом используют термогравиметрию, 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.

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 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 \AA^2 /молекулу, что очень близко к плотности сплошного

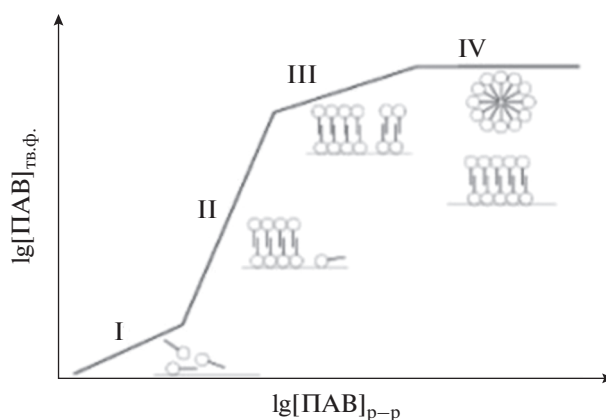


Рис. 11. Схематическое изображение типичной изотермы сорбции ПАВ на минеральных сорбентах (“четырёхступенчатая” модель) [163].

мономолекулярного слоя ЖК для раздела фаз вода–воздух (20–22 \AA^2 /молекулу). Весьма близкие результаты были получены для маггемитовых НЧ (модификатор – ОК и олеиламин) [165]. 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, 166–171]. На рис. 12 показана типичная зависимость потенциала НЧ от добавленного количества модификатора (т.е. фактически от степени модифицирования поверхности НЧ), которая качественно подтверждает приведенные выше выводы, касающиеся “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.

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 [167, 170], что при $\zeta \rightarrow 0$ резко увеличивается размер получившихся частиц (с 120 до ~3500 нм) и их полидисперсность. Таким образом, за счет пол-

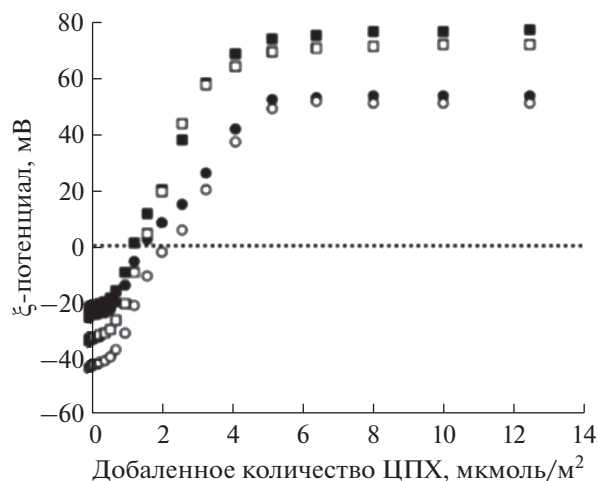


Рис. 12. Зависимость ζ -потенциала частиц керамической глазури от количества модификатора (цетилпиридиний хлорида, ЦПХ): (●) — pH 7, 0.1 M NaCl; (○) — pH 9, 0.1 M NaCl; (■) — pH 7, 0.001 M NaCl; (□) — pH 9, 0.001 M NaCl [166].

ной 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 [170], что угол смачивания для исходных НЧ близок к 0 (практически полное смачивание поверхности водой), затем он резко возрастает, достигая максимума ($\sim 86^\circ$) 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 солиubilизации. Таким образом, метод можно использовать при изучении процессов самосборки молекул ПАВ и структуры ассоциатов, образующихся при этом. На примере систем катионы алкилтриме-

тиламмония—оксид алюминия (молекулярный зонд — пирен) [156] и додецилсульфат натрия—оксид алюминия (молекулярные зонды — пирен и динафтилпропан) [172] 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 [172].

Возможность напрямую визуализировать поверхностные агрегаты на твердых субстратах появилась с развитием атомно-силовой микроскопии. Так, были изучены [162, 173] системы катионы алкилтриметиламмония—гидрофильная поверхность (слода, силикагель и целлюлоза). Показано, что в области, отвечающей формированию адмицелл (бислойных образований), формируются дискретные упорядоченно расположенные мицеллоподобные поверхностные структуры, сферические либо палочковидные в зависимости от конкретного модификатора и его поверхностной концентрации.

Количественно процесс сорбции ПАВ наиболее просто можно охарактеризовать безразмерной величиной θ , численно равной отношению 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 приведенной выше модели сорбции ПАВ, величина θ при выходе изотермы на плато теоретически должна асимптотически стремиться к 2 [174] (рис. 13а). Таким образом, появляется возможность количественно оценить, насколько модель сорбции, основанная на самосборке 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 практически отсутствуют данные по использованию данного подхода на практике. Так, в работе [175] сопоставлены величины равновесной сорбции ОК на железных НЧ и соответствующие значения θ . При анализе экспериментальной зависимости (рис. 13б) можно отметить наличие промежуточного плато при $\theta \rightarrow 2$,

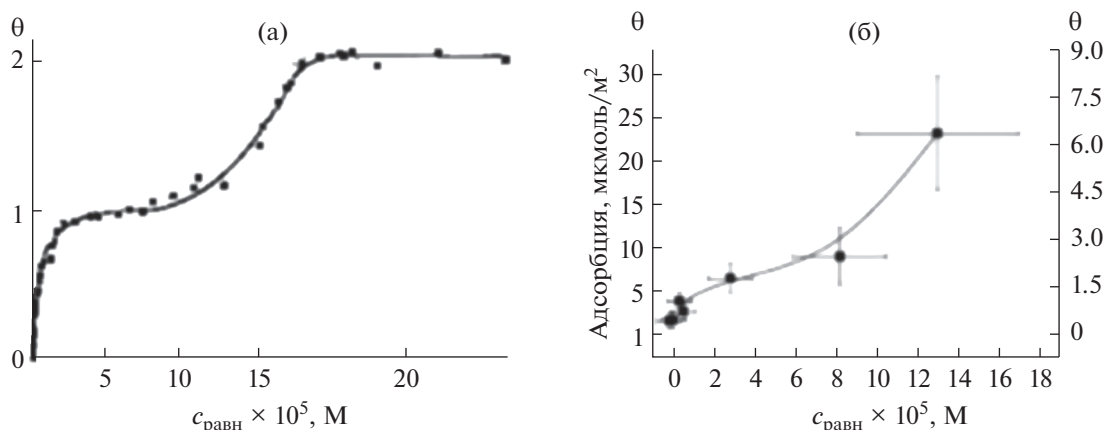


Рис. 13. Примеры изотерм сорбции ПАВ в координатах θ – $c_{\text{равн}}$ для систем биотит–хлорид тетрадецилammония (а) [174] и ОК–порошок железа (б) [175].

что соответствует приведенным выше теоретическим представлениям, однако далее сорбция возрастает, θ достигает значения 6–7. При этом, как видно из рис. 13б, существенно возрастает погрешность определения равновесных параметров сорбции. В данном случае это может быть связано с дальнейшей сорбцией на НЧ агрегатов ОК различного размера.

Указанный подход использован нами для исследования модифицирования наноразмерного магнетита (модификаторы – ЦТАБ, ОК) в условиях МВ-нагрева. МВ-синтез НЧ в растворе имеет преимущества в виде быстрого объемного нагрева, более высокой скорости реакции, уменьшения времени процесса и увеличения производительности по сравнению с традиционными методами нагрева. В результате количественной оценки степени модифицирования показано [60] формирование при МВ-нагреве более плотных оболочек (с предельными параметрами θ , равными 1.6 (ЦТАБ) и 1.4 (ОК)), тогда как вычисленные для сравнения значения θ для описанных в литературе процедур модифицирования в тех же условиях (без МВ-нагрева) составляли от 0.7 до 1.3. В результате количественно подтверждены предположения о большей степени упорядоченности SAM, полученных в условиях МВ-нагрева за счет ориентирующего (нетеплового) воздействия МВ-поля на молекулы реагентов [112]. Таким образом, в сочетании с инструментальными методами количественные расчеты оказались достаточно полезными для оценки состояния упорядоченных слоев на поверхности МНЧ.

* * *

Растущая в последние годы популярность магнитных материалов и применение их в различных областях, в том числе в аналитической химии, на-

шли отражение в многочисленных обобщающих [4–7, 9–18, 26–28, 37, 39, 46, 54, 73, 75, 120–123, 125, 126] и оригинальных [3, 8, 19–24, 32, 34–36, 41–45, 48, 52, 53, 55–60, 65, 66, 68, 87–95, 99–105, 108, 141, 153–155, 168] публикациях. Эта тенденция, обусловленная возможностью направленного получения новых материалов с заданными свойствами, в качестве приоритета предопределяет необходимость выявления связи структура–свойство. Реализация этой задачи возможна лишь на основе систематизации данных о наиболее перспективных видах МНЧ, методах исследования их состава, структуры и свойств, выявления закономерностей формирования поверхностных упорядоченных структур в составе МНЧ и их изучения экспериментальными и расчетными методами. Анализ литературы свидетельствует о несомненной перспективности МНЧ в качестве полифункциональных сорбентов, прежде всего вследствие простоты получения и потенциально-го разнообразия материалов для создания функциональных оболочек. За счет комбинирования оболочек возможно направленное сочетание нескольких важных качеств в одной МНЧ. Однако задача воспроизводимого получения наноматериалов различного назначения пока до конца не решена. Существующие методы исследования состава и строения НЧ в комплексе вполне способны дать исчерпывающую информацию о структуре полученного нанопродукта. Главный вопрос состоит в правильности интерпретации всего массива результатов и корректности выводов, сделанных исследователями на основании собственных и литературных данных. В числе приоритетных задач, стоящих перед нанотехнологами и наноаналитиками – поиск и развитие подходов к получению и применению МНЧ, эффективных для сорбции примесей в технологических процессах, создания новых полифункцио-

нальных средств диагностики и терапии, при решении экологических и аналитических задач.

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. Кузнецов М.В., Мафина М.-К., Белоусова О.В., Вакин Н.А., Щипакин С.Ю., Морозов Ю.Г. Каталитически активные магнитные наночастицы в системе Cu–O // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 359.
4. Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // Изв. Саратов. ун-та. Новая сер. Сер. Химия. Биол. 2014. Т. 14. № 4. С. 21.
5. Аконджанов 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.
6. Вайтулович 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.
7. 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. (Tolmacheva V.V., Ayrari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds // J. Anal. Chem. 2016. Т. 71. № 4. С. 321.)
8. Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhendloda 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. V. 27. № 5. P. 485.
9. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Поверхностно-модифицированные оксидные наночастицы. получение и применение // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101.
10. Chen L., Wang T., Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // Trends Anal. Chem. 2011. V. 30. № 7. P. 1095.
11. Lin J.-H., Wu Z.-H., Tseng W.-L. Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials // Anal. Methods. 2010. V. 2. № 12. P. 1874.
12. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 674. № 2. P. 157.
13. Lucena R., Simonet B.M., Cardenas S., Valcarcel M. Potential of nanoparticles in sample preparation // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 4. P. 620.
14. Rubio S., Perrez-Bendito D. Recent Advances in Environmental Analysis // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 12. P. 4601.
15. Rios A., Zougagh M. Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes // Trends Anal. Chem. 2016. V. 84A. P. 72.
16. Rubio S., Perrez-Bendito D. Supramolecular assemblies for extracting organic compounds // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 7. P. 470.
17. Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Ayrari 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. V. 850. P. 6.
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. V. 60. № 7. P. 976.
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. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 6. С. 372.
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. V. 192. № 1. P. 277.
21. Wang Sh., Wang K., Dai C., Shi H., Li J. Adsorption of Pb²⁺ on amino-functionalized core–shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite // Chem. Eng. J. 2015. V. 262. P. 897.
22. 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.
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. V. 30. № 6. P. 815.
24. Mandal S., Chaudhuri K. Engineered magnetic core shell nanoprobe: Synthesis and applications to cancer imaging and therapeutics // World J. Biol. Chem. 2016. V. 7. № 1. P. 158.
25. Yu M.K., Park J., Jon S. Targeting strategies for multifunctional nanoparticles in cancer imaging and therapy // Theranostics. 2012. V. 2. № 1. P. 3.
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. V. 104. № 5. P. 1285.
27. Mohammed L., Goma H. G., Raga D., Zhu J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review // Particuology. 2017. V. 30. P. 1.
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. V. 63. № 1–2. P. 24.
29. Yue X., Dai Z. Recent advances in liposomal nanohybrid cerasomes as promising drug nanocarriers // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. P. 32.
30. Cao Z., Zhu W., Wang W., Zhang C., Xu M., Liu J. Stable cerasomes for simultaneous drug delivery and magnetic resonance imaging // Int. J. Nanomed. 2014. V. 9. № 1. P. 5103.

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. V. 81. № 21. P. 9012.
33. Gangula S., Suen S.-Y., Conte E.D. Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes // *Microchem. J.* 2010. V. 95. № 1. P. 2.
34. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Прыажников 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. (Kubrakova I.V., Koshcheeva I.Ya., Pryazhnikov D.V., Martynov L.Yu., Kiseleva M.S., Tyutyunnik O.A. Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite-based nanoscale sorption materials // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69. № 4. P. 336.)
35. Прыажников 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.
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. (Egunova O.R., Reshetnikova I.S., Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Magnetic solid-phase extraction and fluorimetric determination of some fluoroquinolones // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 1. P. 24.)
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. V. 4. № 85. P. 45354.
38. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 2. P. 377.
39. Faraji M., Yamini, Y., Rezaee, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. V. 7. № 1. P. 1.
40. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных наноконструкций на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
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. V. 424. P. 124.
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. V. 139. № 1–3. P. 8.
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. V. 115. P. 427.
44. Киселева М.С., Прыажников Д.В., Кубракова И.В. Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 1. С. 10. (Kiseleva M.S., Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V. Magnetic Sorbent with a Mesoporous Shell for the Simultaneous Preconcentration of Ecotoxicants of Different Nature // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 1. P. 10.)
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. V. 10. P. 6899.
46. Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: A review of recent advances // *Nanotechnology.* 2019. V. 30. № 50. Article 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. V. 4. № 9. P. 858.
48. Elbiaily 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. V. 554. P. 256.
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. V. 162. P. 523.
50. 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. V. 8. № 5. P. 660.
51. Cao Z., Yue X., Li X., Dai Z. Stabilized magnetic cerasomes for drug delivery // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 48. P. 14976.
52. Bixner O., Reimhult E. Controlled magnetosomes: Embedding of magnetic nanoparticles into membranes of monodisperse lipid vesicles // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 466. P. 62.
53. Pryazhnikov D.V., Efanova O.O., Kubrakova I.V. Cerasomes containing magnetic nanoparticles: synthesis and gel-filtration chromatographic characterization // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 2. P. 226.
54. Kudr J., Haddad Y., Richtera L., Heger Z., Cernak M., Adam V., Zitka O. Magnetic nanoparticles: From de-

- sign and synthesis to real world applications // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. № 9. 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. V. 692. № 1–2. P. 80.
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. V. 270. № 1–3. P. 160.
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. V. 77. № 10. P. 1306.
58. *Толмачева В.В., Аяри 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. (*Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Ibragimova B.N., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A.* A polymeric magnetic adsorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hypercrosslinked polystyrene for the preconcentration of tetracycline antibiotics // *J. Anal. Chem*. 2015. V. 70. № 11. С. 1313.)
59. *Saber O., Mohamed N.H., Aljaafari A.* Synthesis of magnetic nanoparticles and nanosheets for oil spill removal // *Nanosci. Nanotechnol.-Asia*. 2015. V. 5. № 1. P. 32.
60. *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.
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. V. 1166. № 1–2. P. 79.
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. V. 310. № 1. P. 260.
63. *Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A.* Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 2. P. 447.
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. V. 44. № 2. P. 722.
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. V. 1218. № 16. P. 2276.
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. V. 34. № 12. P. 1463.
67. *Hui C., Shen C., Tian J., Bao L., Ding H., Li C., Tian Y., Shia X., Gao H.-J.* Core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe₃O₄ seeds // *Nanoscale*. 2011. V. 3. № 2. P. 701.
68. *Khosroshahi M. E., Ghazanfari L., Tahriri M.* Characterisation of binary (Fe₃O₄/SiO₂) biocompatible nanocomposites as magnetic fluid // *J. Exp. Nanosci*. V. 6. № 6. P. 580.
69. *Lei Z., Pang X., Li N., Lin L., Li Y.* A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres // *J. Mater. Process. Technol*. 2009. V. 209. № 7. P. 3218.
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. V. 20. № 5. P. 2646.
71. *Park J.C., Gilbert D.A., Liu K., Louie A.Y.* Microwave enhanced silica encapsulation of magnetic nanoparticles // *J. Mater. Chem*. 2012. V. 22. № 17. P. 8449.
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. V. 9. № 4. P. 361.
73. *Selvan S.T.* Silica-coated quantum dots and magnetic nanoparticles for bioimaging applications. Mini-review // *Biointerphases*. V. 5. № 3. FA110.
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. V. 8. Article 11122.
75. *Agotegaray M.A., Lassalle V.L.* Silica-coated Magnetic Nanoparticles. An Insight into Targeted Drug Delivery and Toxicology. Cham, Switzerland: 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. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2015. Т. 56. № 3. С. 181.
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. V. 5. P. 10729.
78. *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.
79. *Zhao L., Qin H., Wu R., Zou H.* Recent advances of mesoporous materials in sample preparation // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1228. P. 193.

80. *Alothman Z.A.* A Review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials // *Materials // Materials*. 2012. V. 5. № 12. P. 2874.
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.
82. *Murcia Á. B.* Ordered porous nanomaterials: The merit of small // *ISRN Nanotechnology*. V. 2013. Article 257047.
83. *Kirik S.D., Parfenov V.A., Zharkov S.M.* Monitoring MCM-41 synthesis by X-ray mesostructure analysis // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 195. P. 21.
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. V. 217. P. 219.
85. *Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M.* Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 20. P. 3216.
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. V. 13. P. 404.
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. V. 106. P. 321.
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. V. 448. P. 189.
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. V. 218. P. 101.
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. V. 40. P. 275.
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. V. 1364. P. 20.
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. V. 6. P. 8785.
93. *Azizi P., Golshekan M., Shariati S., Rahchamani J.* Solid phase extraction of Cu²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺ ions by a new magnetic nano-composite: excellent reactivity combined with facile extraction and determination // *Environ. Monit. Assess.* 2015. V. 187. № 4. 185.
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. V. 395. P. 213.
95. *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. V. 11. № 4. C. 1664.
96. *Bozzuto G., Molinari A.* Liposomes as nanomedical devices // *Int. J. Nanomed.* 2015. V. 10. P. 975.
97. *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 / *Cancer Treatment-Conventional and Innovative Approaches* / Ed. Rangel L. London, UK: IntechOpen, 2013. P. 85.
98. *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.
99. *Казмирова К.О., Штыков С.Н.* Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18. № 2. С. 126.
100. *Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furlotov 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. V. 152. P. 203.
101. *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. V. 53. № 2. P. 418.
102. *Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскуракова Е.Д.* Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 10. С. 1431.
103. *Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Прокопов Н.И.* Синтез магнитсодержащих полимерных микросфер // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 3. С. 249.
104. *Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н., Митина А.А., Колесникова А.М.* Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 11. С. 1642. (*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. V. 91. № 11. P. 1849.)
105. *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. V. 183. № 3. P. 1079.

106. *Bilecka I., Niederberger M.* Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 1358.
107. *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. V. 49. Special Issue G. P. 237.
108. *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. V. 258. P. 217.
109. *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. V. 144. № 2. P. 329.
110. *Park S.-E., Chang J.-S., Hwang Y.K., Kim D.S., Jhung S.H., Hwang J.S.* Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials // *Catal. Surv. Asia*. 2004. V. 8. № 2. P. 91.
111. *Tompsett G.A., Conner W.C., Yngvesson K.S.* Microwave Synthesis of nanoporous materials // *ChemPhysChem*. 2006. V. 7. № 2. P. 296.
112. *Кубракова И.В., Пряжников Д.В.* Микроволновый синтез наноразмерных магнитных сорбентов // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 1. С. 20. (*Kubrakova I.V., Pryazhnikov D.V.* Microwave synthesis of nano-sized magnetic sorbents // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 1. P. 15.)
113. *Brandt A., Leopold K.* Investigation of the atomization mechanism of gold nanoparticles in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2018. V. 150. P. 26.
114. *Greib L., Karanassios V.* Particle sample introduction system for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2006. V. 61. № 2. P. 164.
115. *Тимербаев А.Р.* Роль масс-спектрометрии в разработке и внедрении в медицину металлосодержащих наночастиц // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 9. С. 899. (*Timerbaev A.R.* Role of mass spectrometry in the development and medicinal implementation of metal-based nanoparticles // *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. № 9. P. 1031.)
116. *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. V. 35. P. 1740.
117. *Montaño 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. V. 408. P. 5053.
118. *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. V. 33. №. 5. P. 835.
119. *Binandeh M.* High-performance level of magnetic nanoparticles core-shell mid stabilization of biomolecules by the electrophoretic detection // *Insights Anal. Electrochem.* 2018. V. 4. № 1. 5.
120. *García R.S., Stafford S., Gun'ko Y.K.* Recent progress in synthesis and functionalization of multimodal fluorescent-magnetic nanoparticles for biological applications // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 2. 172.
121. *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. V. 18. № 7. P. 7533.
122. *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. Aerosp. Technol. Manag.* 2015. V. 7. № 3. P. 267.
123. *Biehl P., von der Lühe M., Dutz S., Schacher F.H.* Synthesis, characterization, and applications of magnetic nanoparticles featuring polyzwitterionic coatings // *Polymers*. 2018. V. 10. № 1. 91.
124. *Lim J.K., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C.* Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering // *Nanoscale Res. Lett.* V. 8. № 1. P. 381.
125. *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. V. 108. № 6. P. 2064.
126. *Majid A., Patil-Sen Y., Ahmed W., Sen T.* Synthesis and Characterisation of magnetic nanoparticles in medicine / *Micro and Nanomanufacturing*. V. II. / Eds. Jackson M., Ahmed W. Cham, Switzerland: Springer, 2018. P. 413.
127. *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. V. 361. № 1. P. 16.
128. *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. V. 21. P. 513.
129. *Strijkers G.J., Mulder W.J.M., van Heeswijk R.B., Frederik P.M.* Relaxivity of liposomal paramagnetic MRI contrast agents // *Magn. Reson. Mater. Phys., Biol. Med.* 2005. V. 18. № 4. P. 186.
130. *Liu F.-K.* Analysis and applications of nanoparticles in the separation sciences: A case of gold nanoparticles // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 52. P. 9034.
131. *Siebrands T., Giersig M., Mulvaney P., Fischer C.-H.* Steric exclusion chromatography of nanometer-sized gold particles // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 9. P. 2297.
132. *Liu F.-K.* A high-efficiency capillary electrophoresis-based method for characterizing the sizes of Au nanoparticles // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1167. № 2. P. 231.
133. *Pitkänen, L., Striegel A.M.* Size-exclusion chromatography of metal nanoparticles and quantum dots // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 80. P. 311.
134. *Катасонова О.Н., Федотов П.С.* Методы проточного фракционирования микрочастиц: перспек-

- тивы и области применения // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 228. (*Katasonova O.N., Fedotov P.S.* Methods for continuous flow fractionation of microparticles: Outlooks and fields of application // *J. Anal. Chem.* 2009. V. 64. № 3. P. 212.)
135. *Lowa N., Radon P., Gutkelch D., August R., Wiekhorst F.* Hyphenation of field-flow fractionation and magnetic particle spectroscopy // *Chromatography.* 2015. V. 2. № 4. P. 655.
136. *Latham A.H., Freitas R.S., Schiffer P., Williams M.E.* Capillary magnetic field flow fractionation and analysis of magnetic nanoparticles // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 15. P. 5055.
137. *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. (*Katasonova O.N., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya., Filipov M.N.* Behavior of solid microparticles in their fractionation on a rotating coiled column // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. № 5. P. 473.)
138. *Катасонова О.Н., Федотов П.С., Кронрод В.А., Спиваков Б.Я.* Фракционирование содержащихся в воде твердых частиц во вращающихся спиральных колонках // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 733. (*Katasonova O.N., Fedotov P.S., Kronrod V.A., Spivakov B.Ya.* Fractionation of solid particles present in water in rotating coiled columns // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. № 7. P. 653.)
139. *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. V. 7. № 9. P. 3313.
140. *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. V. 11. № 3. P. 3135.
141. *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.
142. *Dutt S., Siril P.F., Remita S.* Swollen liquid crystals (SLCs): A versatile template for the synthesis of nanostructured materials // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 5733.
143. *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. B.* 2017. V. 411. P. 72.
144. *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.* V. 76. № 6. Article 066501.
145. *Pareek V., Bhargava A., Gupta R., Jain N., Panwar J.* Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: A review // *Adv. Sci. Eng. Med.* 2017. V. 9. № 7. P. 527.
146. *Ball B., Fuerstenau D.W.* Thermodynamics and adsorption behaviour in the quartz/aqueous surfactant system // *Discuss. Faraday Soc.* 1971. V. 52. P. 361.
147. *Gao Y., Du J., Gu T.* Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel–water interface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1988. V. 84. № 12. P. 4471.
148. *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. V. 6. № 5. P. 1031.
149. *Wang W., Kwak J.C.T.* Adsorption at the alumina–water interface from mixed surfactant solutions // *Colloids Surf. A.* 1999. V. 156. № 1–3. P. 95.
150. *West C.C., Harwell J.H.* Surfactants and subsurface remediation // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. № 12. P. 2324.
151. *Adak A., Pal A., Bandyopadhyay M.* Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsolubilization // *Colloids. Surf. A.* 2006. V. 277. № 1–3. P. 63.
152. *Pal P., Pal A.* Enhanced Pb²⁺ removal by anionic surfactant bilayer anchored on chitosan bead surface // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 248. P. 713.
153. *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 дикаationными ПАВ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 430.
154. *Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н.* Концентрирование пищевых азокрасителей Е110 и Е124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // Изв. Саратов. ун-та. Новая сер. Сер. Химия. Биол. 2017. Т. 17. № 2. С. 138.
155. *Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzheloda R., Spivakov B.* Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 248. P. 117049.
156. *Fan A., Somasundaran P., Turro N.J.* Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 3. P. 506.
157. *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. V. 182. № 2. P. 348.
158. *Goloub T.P., Koopal L.K.* Adsorption of cationic surfactants on silica. Comparison of experiment and theory // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 4. P. 67.
159. *Lu S., Kunjappu J. T., Somasundaran P., Zhang L.* Adsorption of a double-chain surfactant on an oxide // *Colloids Surf. A.* 2008. V. 324. № 1–3. P. 65.
160. *Gao X., Chorover J.* Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and a-Fe₂O₃ surfaces: Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 348. № 1. P. 167.
161. *Shen L., Stachowiak A., Fateen S.K., Laibinis P.E., Hatton T.A.* Structure of alkanolic acid stabilized magnetic fluids. A small-angle neutron and light scattering analysis // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 2. P. 288.
162. *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.

163. *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. V. 11. № 1. P. 61.
164. *Ланге К.П.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2004. 240 с.
165. *Vidal-Vidal J., Rivas J., López-Quintela M.A.* Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Colloids Surf. A.* 2006. V. 288. № 1–3. P. 44.
166. *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. V. 279. № 1. P. 23.
167. *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. V. 108. № 45. P. 17477.
168. *Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S.* Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 4. P. 1201.
169. *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. V. 1172. № 2. P. 113.
170. *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.* 2007. V. 302. № 1–3. P. 126.
171. *Fuerstenau D.W., Jia R.* The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz // *Colloids Surf. A.* 2004. V. 250. № 1–3. P. 223.
172. *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. V. 117. № 1. P. 31.
173. *Notley S.M.* Direct visualization of cationic surfactant aggregates at a cellulose-water interface // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 42. P. 13895.
174. *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.* 2002. V. 205. № 1–2. P. 85.
175. *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. V. 16. № 4–5. P. 215.