

УДК 544.72;544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ, МЕТОДАМИ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

© 2022 г. С. А. Боровикова¹, *, А. Д. Шафигулина¹, А. А. Ревина¹, А. К. Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: borovikova7@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Методом масс-спектрометрии с активированной матрицей/поверхностью лазерной десорбции/ионизацией подтверждено формирование наночастиц при синтезе их в обратном-мицеллярных растворах вода/АОТ/изооктан. Были обнаружены масс-спектры серебра Ag_n и аддукты $Ag_n \cdot Na^+$ и $Ag_n \cdot Na \cdot H^+$, где n = от 1 до 20. Методом эксклюзионной хроматографии проведено исследование размерных характеристик наночастиц серебра в течение одного года. Было обнаружено, что синтезированные в обратном-мицеллярном растворе наночастицы серебра преимущественно представляют собой две фракции. Размеры одной составляют от 1 до 6 нм, и в течение длительного срока хранения они могут незначительно меняться. Образование же крупной фракции с размерами частиц от 15 до 32 нм является обратимым процессом, а размеры частиц изменяются в интервале ± 10 нм. На основании полученных данных сделано предположение, что обратном-мицеллярные растворы со значениями степени гидратации до 20 при сохранении остальных условий проведения синтеза являются стабильными системами, а частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, которые сохраняют при агрегировании стабилизирующую оболочку молекул поверхностно-активного вещества АОТ.

DOI: 10.31857/S0023291222600444

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) различной природы в настоящее время являются объектом научного и практического интереса, так как обладают уникальными свойствами. Основными причинами изменения физических и химических свойств наночастиц является увеличение доли “поверхностных” атомов, а с энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии [1, 2].

НЧ серебра представляют значительный интерес, благодаря их широкому использованию при приготовлении антимикробных и каталитически активных наноконструкций [3, 4], электрохимических сенсоров [5], полиэтиленовых нановолокон [6]. Благодаря антибактериальному действию наночастицы серебра активно применяются при производстве медицинского оборудования и инструментов [7]. Кроме того, активно ведутся исследования применения их в металлургии при производстве Ag-содержащей нержавеющей стали с уникальной микроструктурой [8].

При проведении синтеза НЧ в растворах одной из важных проблем является предотвращение их коагуляции. Для стабилизации НЧ в среде их синтеза добавляются различные поверхностно-активные вещества, их смеси, растворимые полимеры и другие стабилизирующие вещества. Варьирование условий синтеза позволяет регулировать размер и в некоторых случаях форму получаемых НЧ [9, 10].

Одним из популярных методов получения стабильных НЧ различного состава является синтез НЧ в обратных мицеллах, которые представляют сферические наноразмерные капли воды, стабилизированные в гидрофобной жидкой фазе молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) [11, 12]. Такой метод синтеза позволяет получать НЧ с небольшим распределением их по размерам и достаточно стабильные во времени, что определяет и, соответственно, расширяет возможности их практического применения [13, 14]. Вследствие этого, актуальным является вопрос о сроках стабильности синтезированных в обратных мицеллах различных наночастиц.

Большие возможности для исследования химического состава образовавшихся НЧ в мицелле и их размерные характеристики открывают методы жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, так как данные методы позволяют исследовать наночастицы в обратно-мицеллярных растворах (ОМР) без специальной трудоемкой пробоподготовки. Это существенно сокращает как время анализа, так и исключает возможности изменения структуры и свойств полученных НЧ [15]. Масс-спектрометрия является одним из методов, который позволяет определить наличие самих наночастиц, водного пула и стабилизирующей оболочки молекул ПАВ. Чтобы максимально исключить основную проблему применения метода, связанную с фрагментацией НЧ и потерей защитных лигандов при ионизации [16–18], используют мягкие методы ионизации [19].

С помощью метода эксклюзионной хроматографии (ЭХ) возможно определить размеры синтезированных НЧ и, соответственно, провести их препаративное разделение по размерным фракциям [13]. Кроме того, средние диаметры частиц, измеренные методом ЭХ, хорошо согласуются с данными, полученными методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, что делает данный метод перспективным и достоверным при определении размеров НЧ различных металлов и их изменении во времени [13, 20]. Целью данной работы является исследование размеров наночастиц серебра и изменение их во времени методами масс-спектрометрии и эксклюзионной хроматографии для оптимизации процессов проведения их синтеза и контроля за стабильностью при хранении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны 6 образцов НЧ серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах [21–23]. В качестве исходных реагентов использовали водный раствор 0.3 М комплексной соли $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ и 0.15 М раствор поверхностно-активного вещества АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Sigma-Aldrich USP (99%) в изоктане в соответствии со значениями степени гидратации ω , равными мольному отношению $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 2, 4, 8, 16, 20$. Приготовленные растворы хранились при комнатной температуре в темном месте в течение года.

Для подтверждения образования НЧ в обратно-мицеллярных растворах провели анализ методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). Обратном-мицеллярный раствор соли серебра $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$, который является прекурсором для синтеза НЧ, и сами НЧ Ag в ОМР были нанесены на инертную подложку в исходном виде и

высушивались на воздухе. Ранее в работах [15, 24] было показано, что высушивание и последующее растворение наночастиц не изменяют их состава и структуры. Исследование проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II, оснащенном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Частота импульсов варьировалась от 5 до 20 Гц, количество импульсов – от 25 до 100 и энергией лазерного импульса в 110 мкДж. Детектирование ионов проводилось в режиме рефлектрона с регистрацией положительных и отрицательных ионов.

Размеры наночастиц, их изменение, а также стабильность во времени определяли методом эксклюзионной хроматографии в течение года [13]. Частота проведения измерений с увеличением срока хранения ОМ растворов уменьшалась, так как предполагалось, что со временем в исследуемых растворах устанавливается равновесие.

Для эксперимента в варианте ЭХ использовали жидкостный хроматограф с насосом Knauer WellChrom K-12. В качестве подвижной фазы использовали растворитель тетрагидрофуран (Purgeac) со скоростью 0.65 см³/мин через колонку Waters UltraStyragel 10³ Å (размер пор 100 нм). Детектирование проводили спектрофотометрическим детектором Kratos с $\lambda = 420$ нм.

Через размеры полистирольных стандартов (ПСС), по которым была проведена градуировка, были пересчитаны размеры НЧ по эмпирической формуле [25].

$$d(\text{Å}) = 0.274M_w^{0.589},$$

где M_w – средневесовая молекулярная масса ПСС (Да), определенная по градуировочному графику, d – диаметр (Å) условно сферической частицы ПСС, имеющего соответствующую молекулярную массу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены масс-спектры НЧ Ag в ОМР ($\omega = 8$), зарегистрированные в диапазоне m/z 60–3600. Были обнаружены аддукты серебра Ag_n и аддукты Ag_nNa^+ , Ag_nNaN^+ , где $n =$ от 1 до 21, зарегистрирована масса $m/z = 553$ (12 пик), соответствующая молекуле АОТ, катионированной ионом Ag^+ .

Для сравнения на рис. 3 представлен масс-спектр соли серебра $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$, которая являлась исходным реагентом при синтезе НЧ.

В составе масс-спектра пики 1, 5, 6 соответствуют кластерам серебра с числом атомов до 3-х, пики 3, 4 – молекуле Na_2SO_3 , катионированной ионами Na^+ и K^+ соответственно, а пик 10 – молекуле ПАВ (АОТ), катионированной ионами Na^+ . Следует отметить, что в данном масс-спектре не

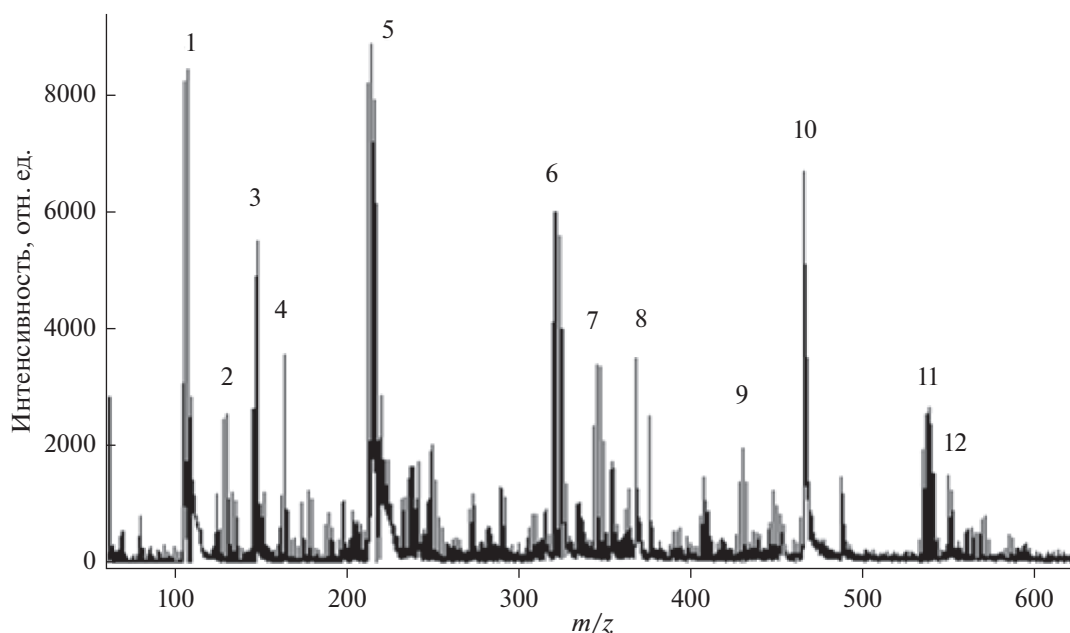


Рис. 1. Фрагмент масс-спектра ОМР НЧ Ag ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 60–600.

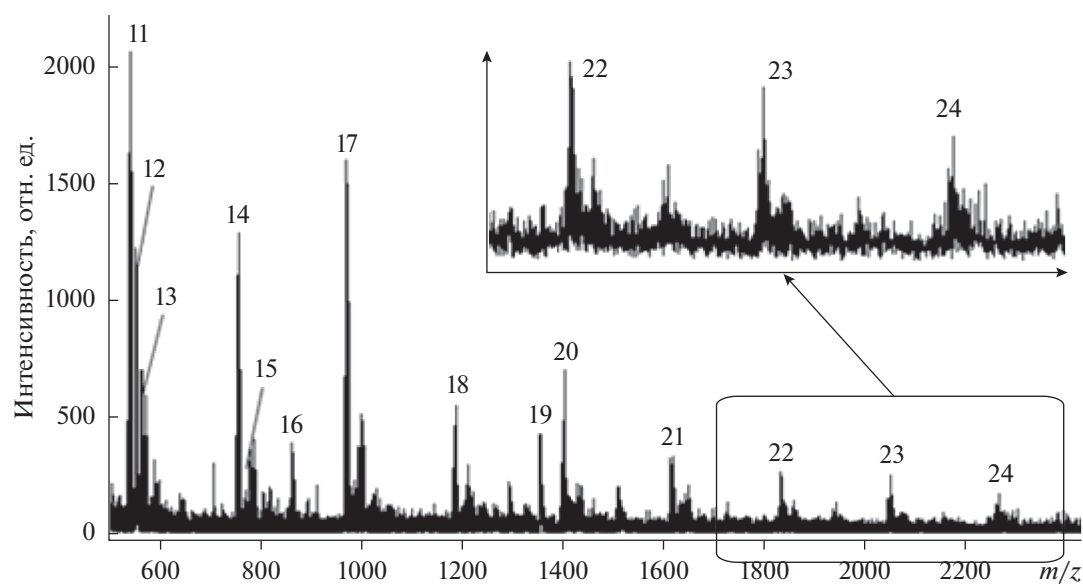


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра ОМР НЧ Ag ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 500–3600.

было зарегистрировано образование более крупных кластеров серебра с числом атомов больше 3-х.

Подробно состав обнаруженных продуктов в масс-спектрах соли серебра и ОМР НЧ Ag ($\omega = 8$) описан в табл. 1.

Из рис. 1 и 2 и табл. 1 видно, что при ионизации компонентов образца НЧ Ag в ОМР образуется широкий спектр кластерных ионов серебра и аддуктов с компонентами АОТ. Например, пик 19 с m/z 1356 соответствует тримеру молекулы АОТ,

катионированному ионом Na^+ . Возникновение кластеров серебра с числом атомов до 21, вероятно, является промежуточной стадией образования наноразмерных частиц Ag в процессе их синтеза. В работах [26, 27] были идентифицированы нанокластеры серебра методом масс-спектрометрии в качестве зародышей наночастиц при их синтезе и установлены механизмы их формирования. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения метода масс-спектрометрии для исследования процессов кластерообра-

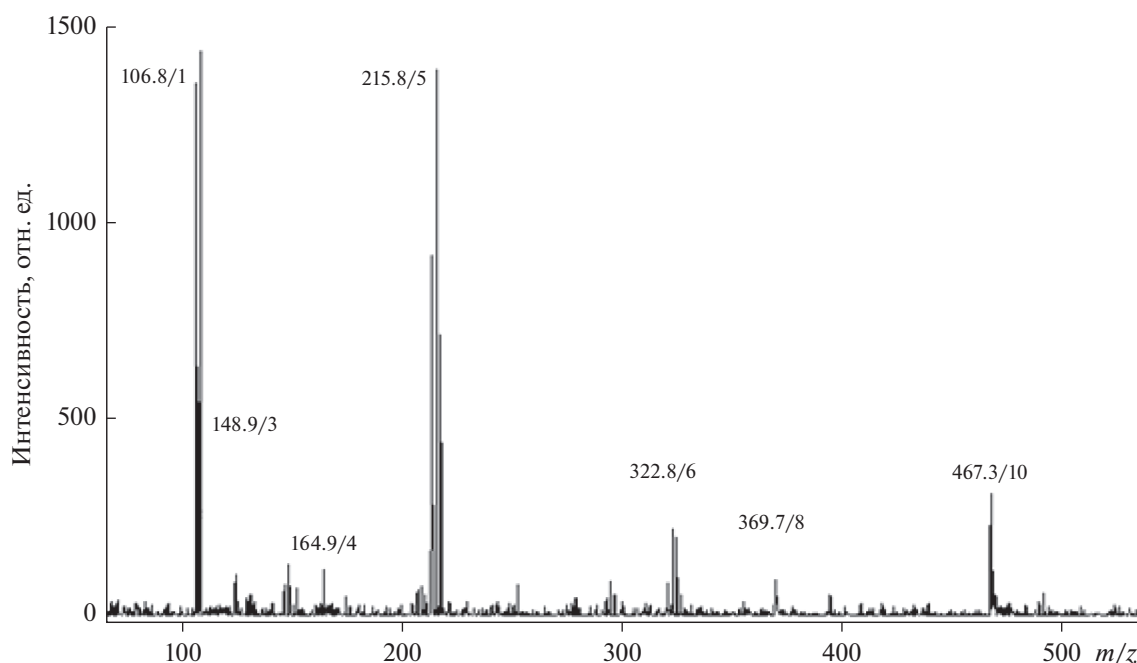


Рис. 3. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора соли $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ($\omega = 8$), зарегистрированного в диапазоне m/z 60–3600.

зования при ионизации НЧ Ag, синтезированных в ОМ растворах.

Работы по исследованию физико-химических свойств наночастиц серебра [9, 13] в ОМР показали, что они преимущественно имеют полосы поглощения в УФ-области ~ 250 нм и в видимой области ~ 420 нм. Также известно, что на длине волны 250 нм поглощает и ПАВ (АОТ) [13], поэтому, чтобы избежать сложного хроматографического профиля в варианте эксклюзионной хроматографии, для детектирования наночастиц серебра была выбрана длина волны 420 нм.

На рис. 4 показаны хроматограммы, полученные для НЧ серебра в ОМР со значением $\omega = 8$, в разные промежутки времени после их синтеза. Соответствующие значения размеров частиц в исследованных растворах приведены в табл. 2.

Как видно их хроматограммы НЧ серебра в ОМР, полученной через неделю после синтеза (рис. 4а), в растворе с $\omega = 8$ имеется только фракция мелких частиц. На 92-й день после синтеза (рис. 4б) наблюдается появление фракции крупных частиц с временем удерживания $t_R = 8.34$ мин и размером частиц $d_{\text{max}} = 19.5$ нм. На 364-й день (рис. 4в) происходит заметное снижение размеров частиц крупной фракции, следовательно, образование данной фракции частиц в ОМР с $\omega = 8$ является обратимым процессом.

По данным эксклюзионной хроматографии для всех образцов были построены кривые распре-

деления детектируемых частиц по размерам (графическая зависимость процентного содержания частиц от их размера). Примеры распределений детектируемых частиц по размерам для ОМ растворов приведены на рис. 5 (НЧ серебра в ОМР, содержащая одну фракцию частиц) и рис. 6, 7 (НЧ серебра в ОМР, содержащая 2 фракции частиц). В табл. 3 приведены некоторые обобщенные данные, а также диапазоны размеров частиц обеих фракций во всех исследованных образцах.

Как видно из данных табл. 3 во всех исследованных растворах, за исключением раствора с $\omega = 20$, происходит достаточно синхронное изменение размеров частиц во времени. Минимальные размеры наблюдаются в первые месяцы после синтеза, затем происходит некоторое укрупнение. В случае раствора со степенью гидратации $\omega = 20$ увеличение размеров наблюдается только на 245-й день синтеза. При этом, во всех исследованных образцах не наблюдалось какого-либо значительного увеличения размеров частиц мелкой фракции, что подтверждает их достаточную стабильность в течение длительного периода. Не во всех исследуемых растворах с течением времени было зафиксировано и образование крупной фракции частиц. Максимальные размеры частиц данной фракции имелись в растворе со значением $\omega = 20$. Но, как и для частиц мелкой фракции, здесь также не наблюдалось значительного увеличения их размеров во времени. Наоборот, как видно из табл. 3,

Таблица 1. Предполагаемые ионы и аддукты в составе масс-спектров соли $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ и НЧ Ag в ОМР в режиме регистрации положительных ионов

№ пика	m/z , Да	Брутто-формула	Предполагаемый ион (аддукт)
1	106.6	Ag_1	Ag^+
2	129.7	Ag_1Na_1	$\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$
3	148.7	$\text{O}_3\text{Na}_3\text{S}_1$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$
4	164.8	$\text{O}_3\text{Na}_2\text{S}_1\text{K}_1$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$
5	215.7	Ag_2	$\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$
6	322.7	Ag_3	$\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$
7	346.7	$\text{H}_1\text{Na}_1\text{Ag}_3$	$\text{Ag}_3 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$
8	369.6	—	Не идентифицирован
9	431.7	Ag_4	$\text{Ag}_3 \cdot \text{Ag}^+$
10	467.3	$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{Na}_2\text{S}_1$	<i>Бис</i> (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$
11	538.7	Ag_5	$\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$
12	553.3	$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{Na}_1\text{S}_1\text{Ag}_1$	<i>Бис</i> (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Ag}^+$
13	562.7	$\text{H}_1\text{Na}_1\text{Ag}_5$	$\text{Ag}_5 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$
14	754.6	Ag_7	$\text{Ag}_6 \cdot \text{Ag}^+$
15	778.6	$\text{H}_1\text{Na}_1\text{Ag}_7$	$\text{Ag}_7 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$
16	863.5	Ag_8	$\text{Ag}_7 \cdot \text{Ag}^+$
17	970.4	Ag_9	$\text{Ag}_8 \cdot \text{Ag}^+$
18	1186.3	Ag_{11}	$\text{Ag}_{10} \cdot \text{Ag}^+$
19	1356.0	$\text{C}_{60}\text{H}_{111}\text{O}_{21}\text{Na}_4\text{S}_3$	(<i>бис</i> (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) $_3 \cdot \text{Na}^+$
20	1402.2	Ag_{13}	$\text{Ag}_{12} \cdot \text{Ag}^+$
21	1618.1	Ag_{15}	$\text{Ag}_{14} \cdot \text{Ag}^+$
22	1833.9	Ag_{17}	$\text{Ag}_{16} \cdot \text{Ag}^+$
23	2051.7	Ag_{19}	$\text{Ag}_{18} \cdot \text{Ag}^+$
24	2265.7	Ag_{21}	$\text{Ag}_{20} \cdot \text{Ag}^+$

иногда происходит их растворение, и можно сделать вывод о том, что частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, и они сохраняют стабилизирующую оболочку молекул ПАВ (АОТ). Необходимо отметить, что обратимое образование фракции крупных частиц в большей степени характерно для НЧ в ОМР с большими значениями $\omega = 8, 16, 20$. Диапазон исходных концентраций ионов серебра (до проведения радиационно-химического восстановления) в этих ОМР составляет 6.5–16.2 мМ. Для НЧ в ОМР со значениями $\omega = 2$ и 4 исходная концен-

трация соли серебра была 1.6–3.2 мМ, и образование крупных частиц там почти не фиксировалось. Соответственно, при увеличении исходной концентрации соли серебра в ОМР, которая является прекурсором НЧ, увеличивается и конечная концентрация наночастиц в ОМР, что приводит к увеличению количества агрегатов, стабилизированных НЧ в растворе.

Таким образом, НЧ серебра в ОМР со степенью гидратации $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ до 20 могут содержать одну или две фракции частиц. Эти частицы

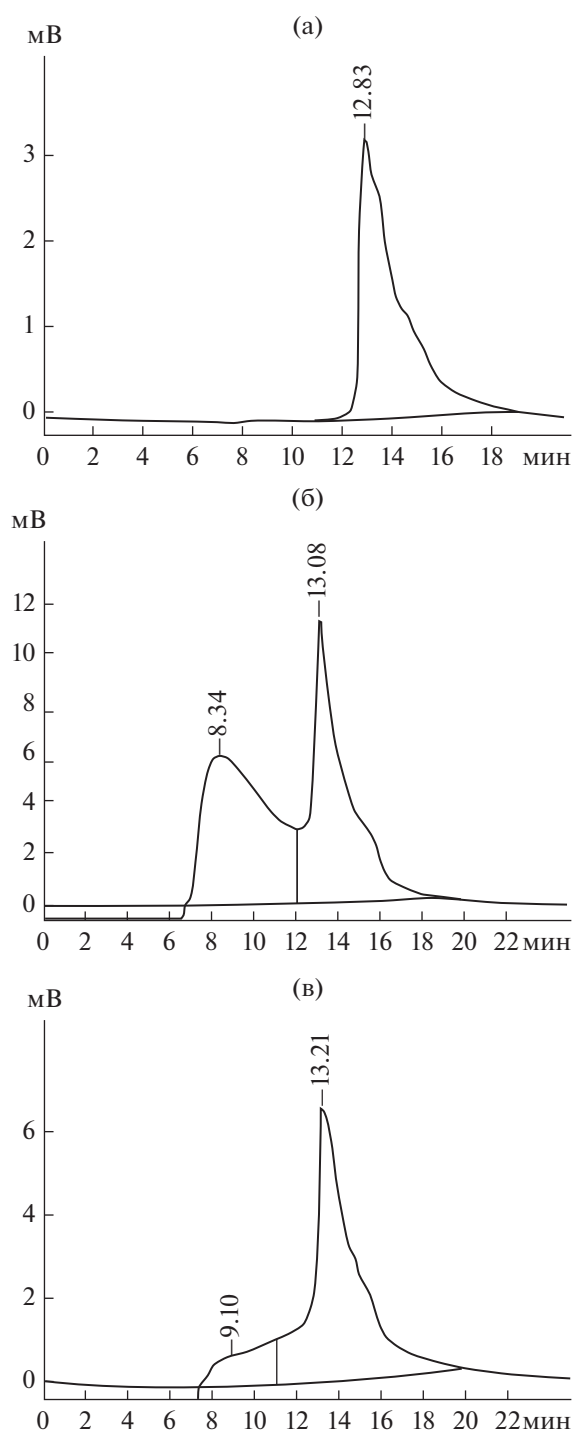


Рис. 4. Примеры эксклюзионных хроматограмм ОМР НЧ серебра ($\omega = 8$): (а) 8-й; (б) 92-й; (в) 364-й день после синтеза.

представляют собой обратные мицеллы, включающие НЧ Ag в водном пуле. Размеры частиц первой фракции находятся в диапазоне от 1 до 6 нм. Это стабильные системы, и они сохраняют свою устойчивость в течение длительного срока хранения.

Размеры частиц второй фракции находятся в диапазоне от 15 до 32 нм и изменяются обратимо в пределах 5–10 нм. Данные частицы являются агрегатами частиц мелкой фракции.

Для сравнения с данными о распределении кластеров наночастиц серебра, полученными в варианте ЛДИ, провели расчет количества атомов серебра в одной мицелле из ее размера по данным ЭХ. Расчет показал, что в 1 НЧ Ag должно содержаться до 100 атомов Ag, т.е. при ионизации происходит либо значительная фрагментация НЧ, либо можно предположить, что синтез наночастиц проходит не полностью, и в водном пуле содержатся более мелкие частицы. Другим вариантом обнаруженных масс-спектрометрическим методом низкомолекулярных кластеров серебра с числом атомов до 21 может быть их образование в процессе синтеза как промежуточных продуктов, из которых получают наноразмерные частицы Ag. Например, образование подобных нанокластеров с числом атомов до 25 в качестве промежуточного этапа синтеза было зафиксировано методом масс-спектрометрии с ЛДИ при синтезе НЧ золота [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эксклюзионной хроматографии определены размеры наночастиц серебра в обратных мицеллах в течение года после их синтеза. Было обнаружено, что данные частицы преимущественно представляют две фракции. Размеры первой фракции находятся в пределах от 1 до 6 нм, практически не изменяясь во времени, что указывает на их высокую стабильность. Крупная фракция имеет размеры частиц от 15 до 32 нм, которые обратимо изменяются в течение длительного срока хранения в интервале ± 10 нм. Образование фракции крупных частиц в большей степени характерно для НЧ в ОМР с большими значениями $\omega = 8, 16, 20$. В ОМР НЧ со значениями $\omega = 2$ и 4 образование крупных частиц почти не наблюдалось. На основании полученных размеров и изменения их во времени сделано предположение, что НЧ Ag в ОМР со значениями ω до 20 при сохранении остальных условий проведения синтеза НЧ являются стабильными системами, а частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, сохраняющие стабилизирующую оболочку молекул ПАВ (АОТ).

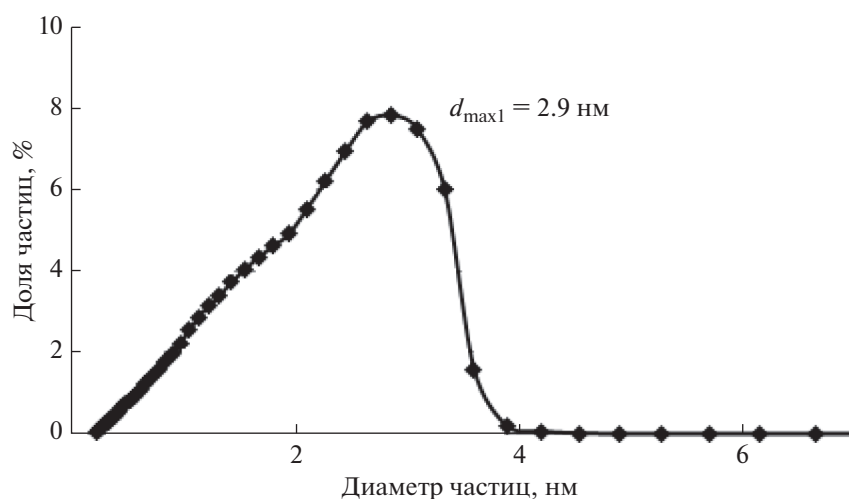
Если сопоставить количество атомов серебра, введенное в обратно-мицеллярную систему перед синтезом, и количество атомов серебра, наблюдаемых в масс-спектрах, можно предположить, что синтез проходит не до конца, либо при ионизации крупных наночастиц происходит их распад на более мелкие фрагменты.

Таблица 2. Диапазоны размеров исследованных НЧ Ag в ОМР по данным ЭХ

Срок хранения ОМР НЧ серебра, сутки		$\omega = 8$	
		d мелких частиц, нм	d крупных частиц, нм
8	Общий диапазон размеров	1.9–3.7	–
	Максимум	3.5	–
92	Общий диапазон размеров	1.9–28.6	
	Диапазон размеров частиц с содержанием $\geq 2\%$	2.0–3.3	9.8–24.5
	Максимум	3.1	19.5
364	Общий диапазон размеров	1.9–24.9	
	Диапазон размеров частиц с содержанием $\geq 1\%$	1.9–9.7	
	Максимум	2.9	

Таблица 3. Размеры детектируемых частиц серебра в ОМР по данным ЭХ

Срок хранения ОМ растворов, сутки		$\omega = 2$	$\omega = 4$	$\omega = 8$	$\omega = 16$	$\omega = 20$
6	d мелких частиц, нм	1.6–3.6	1.6–3.6	1.6–3.6	1.4–3.3	1.4–3.3
8	d мелких частиц, нм	1.6–3.6	1.6–3.6	1.9–3.7	1.6–3.6	1.5–3.6
14	d мелких частиц, нм	1.6–3.6	1.6–3.5	1.8–3.6	1.8–3.6	1.6–3.5
	d крупных частиц, нм	14.3–15.4	–	–	13.3–15.4	–
64	d мелких частиц, нм	1.7–3.5	1.8–3.8	2.2–29.7	1.6–3.5	1.8–3.6
	d крупных частиц, нм	–	–		19.5–30.8	22.7–26.5
92	d мелких частиц, нм	1.8–3.6	1.8–3.6	2.2–28.6	1.6–3.5	1.9–3.9
	d крупных частиц, нм	–	–		18.1–26.5	22.7–26.5
161	d мелких частиц, нм	2.0–7.8	1.9–4.8	2.3–29.7	1.6–3.5	2.0–4.4
	d крупных частиц, нм	–	–		16.1–29.7	23.6–32.0
364	d мелких частиц, нм	1.7–3.6	1.8–3.8	1.9–9.7	2.0–4.1	2.0–3.8
	d крупных частиц, нм	–	–	–	20.2–21.8	–
Ср. диапазон	d мелких частиц, нм	1.7–3.8	1.7–3.7	2.0–4.7	1.7–3.6	1.8–3.7
	d крупных частиц, нм	14.3–15.4	21.0–26.4	4.8–28.1	18.2–25.3	22.5–28.9

**Рис. 5.** Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 2$), 37-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).

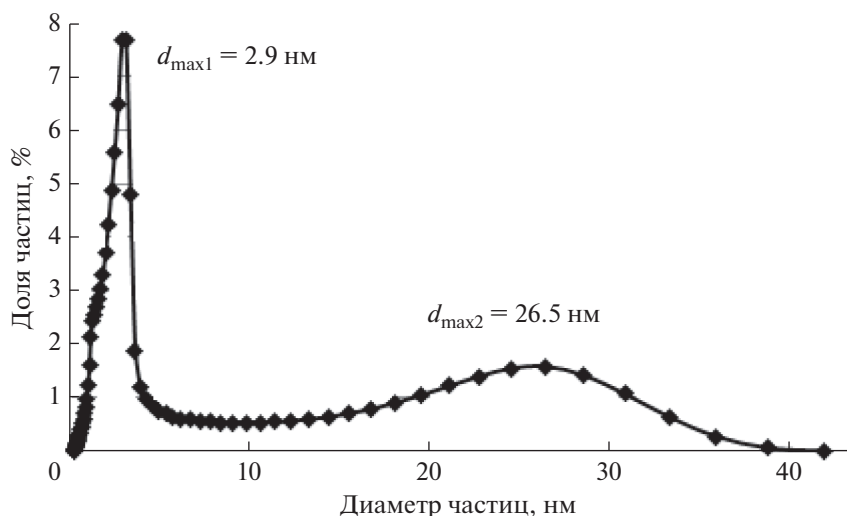


Рис. 6. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 16$), 64-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).

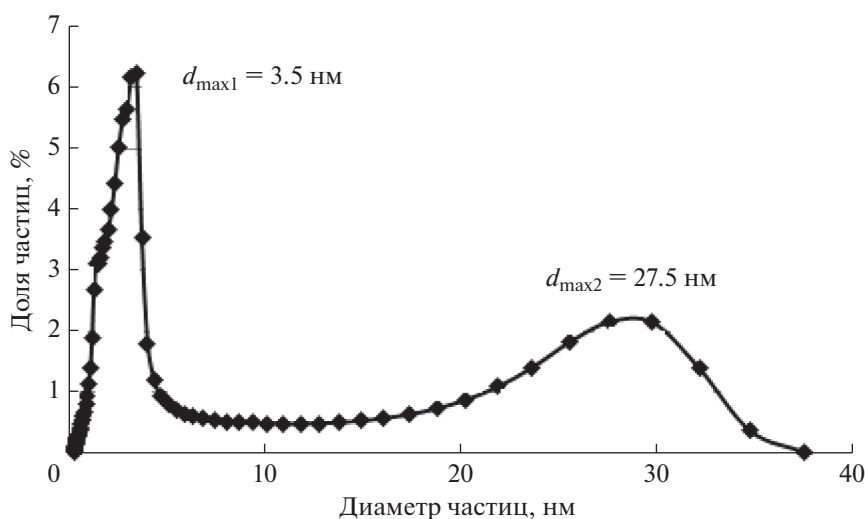


Рис. 7. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМР НЧ Ag ($\omega = 20$), 245-й день после синтеза ($\lambda = 420$ нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20–30.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
3. Kwiczak-Yiğitbaşı J., Demir M., Ahan R.E., Canlı S., Şafak Şeker U.Ö., Baytekin B. Ultrasonication for environmentally friendly preparation of antimicrobial and catalytically active nanocomposites of cellulose textiles // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. № 51. P. 18879–18888. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05493>

4. Xiao S., Xu W., Ma H., Fang X. Size-tunable Ag nanoparticles immobilized in electrospun nanofibers: synthesis, characterization, and application for catalytic reduction of 4-nitrophenol // RSC Advances. 2012. V. 2. № 1. P. 319–327. <https://doi.org/10.1039/c1ra00127b>
5. Baghayeri M., Namadchian M., Karimi-Maleh H., Beitollahi H. Determination of nifedipine using nanostructured electrochemical sensor based on simple synthesis of Ag nanoparticles at the surface of glassy carbon electrode: application to the analysis of some real samples // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. V. 697. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.011>
6. Abbasi A.R., Kalantary H., Yousefi M. et al. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles@polyethylene fibers under ultrasound irradiation // Ultrasonics Sonochemistry. 2012. V. 19. № 4. P. 853–857. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.011>
7. Nakamura S., Sato M., Sato Y., et al. Ishihara synthesis and application of silver nanoparticles (Ag NPs) for the prevention of infection in healthcare workers // International Journal of Molecular Sciences. 2019. V. 20. № 15. P. 3620. <https://doi.org/10.3390/ijms20153620>
8. Liu L.T., Li Y.Z., Yu K.P. et al. A novel stainless steel with intensive silver nanoparticles showing superior antibacterial property // Materials Research Letters. V. 9. № 6. P. 270–277. <https://doi.org/10.1080/21663831.2021.1894613>
9. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
10. El-Batal A.I., Elkodous M., El-Sayyad G.S. et al. Gum Arabic polymer-stabilized and gamma rays-assisted synthesis of bimetallic silver-gold nanoparticles: powerful antimicrobial and antibiofilm activities against pathogenic microbes isolated from diabetic foot patients // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. V. 165. P. 169–186. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.160>
11. Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. V. 128. P. 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.009>
12. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Demidova M.G. et al. The formation of Me(AOT)_n micelles as nanoreactors, crystallizers, and charging agents: cation-exchange solvent extraction versus direct injection solubilization // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2020. V. 38. № 4. P. 455–471. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1733747>
13. Шафигулина А.Д., Ревина А.А., Платонова Н.П., Боровикова С.А., Буряк А.К. Определение размера наночастиц металлов, синтезированных в обратных мицеллах, методом эксклюзионной хроматографии // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 360–366. <https://doi.org/10.1134/S0023291219030121>
14. Chiang C.L. Controlled growth of gold nanoparticles in AOT/C12E4/isooctane mixed reverse micelles // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 239. № 2. P. 334–341. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7590>
15. Ларионов О.Г., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Волков А.А., Пономарев К.В. Исследование наночастиц, синтезированных в обратных мицеллах, методом жидкостной хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 621–629.
16. Harkness K.M., Cliffel D.E., McLean J.A. Characterization of thiolate-protected gold nanoparticles by mass spectrometry // Analyst. 2010. V. 135. № 5. P. 868–874. <https://doi.org/10.1039/b922291j>
17. Guo J., Kumar S., Bolan M., et al. Mass spectrometric identification of silver nanoparticles: the case of Ag₃₂(SG)₁₉ // Analytical Chemistry. 2012. V. 84. № 12. P. 5304–5308. <https://doi.org/10.1021/ac300536j>
18. Kim B.H., Chang H., Hackett M.J. et al. Size characterization of ultrasmall silver nanoparticles using malditof mass spectrometry // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2014. V. 35. № 3. P. 961–964. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.3.961>
19. Bustos A.R.M., Encinar J.R., Sanz-Medel A. Mass spectrometry for the characterisation of nanoparticles // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2013. V. 405. № 17. P. 5637–5643. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7014-y>
20. Liu F.K., Chang Y.C. Using size-exclusion chromatography to evaluate changes in the sizes of Au and Au/Pd core/shell nanoparticles under thermal treatment // Chromatographia. 2011. V. 74. № 11. P. 767–775. <https://doi.org/10.1007/s10337-011-2139-7>
21. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 1. Интегральные модели и связь их параметров с процессами на микроуровне // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 4. С. 477–491. <https://doi.org/10.7868/S0023291215040114>
22. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 2. Параметрическая взаимосвязь процессов микро- и макроуровня // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 4. С. 492–500. <https://doi.org/10.7868/S0023291215040114>
23. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 168. № 1. P. 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00513-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00513-0)
24. Шафигулина А.Д., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Бусев С.А., Пономарев К.В., Ларионова А.О. Исследование адсорбции наночастиц серебра методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 625–632. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060199>
25. Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D. Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. 2nd ed. New York: Wiley, 2009. 512 p.

26. *Boryak O.A., Kosevich M.V., Chagovets V.V., Shelkovsky V.S.* Mass spectrometric detection of charged silver nanoclusters with hydrogen inclusions formed by the reduction of AgNO_3 in ethylene glycol // *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. V. 72. № 13. P. 1289–1294. <https://doi.org/10.1134/S1061934817130032>
27. *Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* Структура кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики // *Коллоид. журн.* 2008. Т. 70. № 3. С. 316–329.
28. *Wu Z., Gayathri C., Gil R.R., Jin R.* Probing the structure and charge state of glutathione-capped $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ clusters by NMR and mass spectrometry // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131. № 18. P. 6535–6542. <https://doi.org/10.1021/ja900386s>