

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 620.179.141:66.091.3

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ

© 2021 г. А. Г. Мурадова¹, Х. А. Алхилали¹, И. С. Нехаевский¹, Н. Е. Сычев¹, А. И. Шарапаев^{1,*},
М. П. Зайцева¹, Е. В. Юртов¹, В. Б. Зайцев², А. В. Финько²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: a.sharapaev@gmail.com

Поступила в редакцию 31.12.2020 г.

После доработки 31.12.2020 г.

Принята к публикации 18.01.2021 г.

Разработан способ модификации поверхности наночастиц (НЧ) оксидов железа флуоресцентным красителем флуоресцеин. Показано, что НЧ оксида железа посредством предварительного модифицирования поверхности диоксидом кремния химически связываются с производным флуоресцеина. Состав и структура полученных композиционных НЧ подтверждены данными ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, ПЭМ-микроскопии. Композиционные НЧ на основе наночастиц оксидов железа и флуоресцеина показали высокую чувствительность при визуализации микротрещин металлических изделий методом магнитной дефектоскопии.

DOI: 10.1134/S1992722321040154

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность на фоне постоянного ужесточения норм безопасности и надежности технологического оборудования предъявляет высокие требования к методам обнаружения поверхностных микротрещин на ранних стадиях разрушения конструкционных материалов. При этом для диагностики оборудования, находящегося в эксплуатации, необходимы неразрушающие методы контроля [1, 2].

Среди разнообразия методов неразрушающего контроля важное место занимает метод магнитно-люминесцентной дефектоскопии, в котором индикатором для обнаружения дефектов служит люминесцентный краситель, связанный с магнитным порошком [3]. Магнитный порошок или суспензия, содержащая люминесцентный краситель, наносится на поверхность исследуемого образца, излишки красителя смываются, и поверхность визуально инспектируется в ультрафиолетовом или белом свете в зависимости от типа используемого красителя.

В методе магнитной дефектоскопии обычно используются магнитные порошки частиц размером более 1 мкм, нековалентно связанных с органическими молекулами красителей [2]. Уменьшение размера используемых магнитных частиц и переход к использованию наночастиц (НЧ)

позволяют увеличить точность определения дефектов за счет малых размеров частиц и, как следствие, большей проникающей способности [4, 5].

В качестве таких магнитных НЧ могут быть использованы НЧ оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), так как они достаточно просты в получении, обладают низкой токсичностью, высокой химической стабильностью и большим разнообразием магнитных свойств (суперпарамагнитные, ферромагнитные) [6–9].

Для связывания флуоресцентного красителя с НЧ оксидов железа могут быть использованы различные способы, основанные как на химическом взаимодействии функциональных групп красителя, например через $-\text{NH}_2$ -группу, так и на физическом связывании с поверхностью НЧ [10–12].

Следует учитывать возможное тушение люминесценции, вызываемое взаимодействием красителя с НЧ оксида железа. В связи с этим необходимо модифицировать поверхность магнитных НЧ для предотвращения тушения люминесценции и увеличения квантового выхода люминесценции красителя [13, 14].

Модификацию поверхности НЧ осуществляют органическими молекулами (поверхностно-активные вещества, полимеры, аминокислоты, белки) и неорганическими покрытиями (метал-

лы, неметаллы, оксиды металлов, оксиды неметаллов и сульфиды) [12, 15–19].

В большинстве случаев в качестве неорганического покрытия используют диоксид кремния, получаемый методом Штобера [17, 20]. Использование такого покрытия обеспечивает стерическую стабилизацию НЧ, хорошую биосовместимость и обеспечивает возможность функционализации поверхности НЧ активными группами, биологическими молекулами, лигандами за счет введения производных прекурсора диоксида кремния [12, 21].

Для обеспечения флуоресценции магнитных частиц используют большое разнообразие флуоресцентных красителей, связываемых с магнитными частицами (родамин В, морин, производные нафтаlemидов, изотиоционат флуоресцеина) [22–25], а также полупроводниковые квантовые точки [9]. Однако они сложны в получении и обладают высокой стоимостью. В качестве более доступной альтернативы может быть применен люминофор флуоресцеин [14, 26].

Флуоресцеин, относящийся к группе ксантовых красителей, входящий в класс трифенилметановых красителей, является экономически доступным люминофором, подходящим для люминесцентной магнитной дефектоскопии. Адсорбция флуоресцеина на поверхности магнитных частиц происходит за счет взаимодействия функциональных групп красителя с OH^- - или H^+ -ионами поверхности магнитных НЧ, а следовательно, сильно зависит от pH среды. Кроме того, такая физическая адсорбция флуоресцеина не обеспечивает его надежного связывания с поверхностью НЧ. Возможным решением данной проблемы являются модификация флуоресцеина и его химическое связывание с прекурсором диоксида кремния, используемым для создания оболочки на поверхности магнитных частиц.

Целью настоящей работы являются разработка способа химического связывания флуоресцеина с магнитными наночастицами оксида железа, исследование фотолюминесцентных свойств получаемых композиционных наночастиц и оценка применимости таких наночастиц для визуализации дефектов методом магнитной дефектоскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы бидистиллированная вода, этиловый спирт (95 об. %), изопропиловый спирт (хч), ацетонитрил (99.9%), диметилформамид (98+%), этилбромид (хч), серная кислота (98%, хч), соляная кислота (хч), гидроксид натрия (хч), аммиак водный (25%, чда), хлористый метилен (хч), нитрат натрия (99.5%) гидрокарбонат натрия (хч), сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ex-

tra pure, Scharlau), хлорид железа (II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99+%), тетраэтоксисилан (98%), 3-аминопропил-триметоксисилан (98+%), цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), флуоресцеин (ч).

Наночастицы Fe_3O_4 размером 20 нм получены сонохимическим методом в водно-этанольной среде с использованием хлорида железа(II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора по методике [27]. Наночастицы Fe_3O_4 размером 80 нм получены методом старения [28]. В качестве прекурсора железа использован сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, осадителем и окислителем служили гидроксид и нитрат натрия соответственно. Температура в процессе осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ поддерживалась равной 10°C , после чего система нагревалась до 40°C и термостатировалась в течение 24 ч.

Наночастицы Fe_3O_4 , полученные обоими методами, отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре.

Функционализация поверхности Fe_3O_4 диоксидом кремния осуществлялась модифицированным методом Штобера с использованием нанопорошка Fe_3O_4 , предварительно модифицированного цитратом натрия [29]. Для этого 45 мг нанопорошка Fe_3O_4 диспергировали в 7 мл бидистиллированной воды под воздействием ультразвука, после чего к водной суспензии добавляли NH_4OH (2 мл) и изопропиловый спирт (89 мл). Далее в суспензию вводили тетраэтоксисилан (0.6 мл) и интенсивно перемешивали в течение 24 ч. Полученный нанопорошок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре.

Для получения этилового эфира флуоресцеина (этилфлуоресцеина) 10 ммоль флуоресцеина растворяли в этаноле, после чего по каплям добавляли 2.5 мл серной кислоты и термостатировали при 78°C в течение 14 ч. После охлаждения до комнатной температуры в систему добавляли 3 г льда и 10 г NaHCO_3 . Полученный осадок промывали 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего ресуспензировали в 1%-ном растворе уксусной кислоты. Высушенный осадок обрабатывали этиловым спиртом для растворения этилфлуоресцеина. Полученный раствор сушили до полного испарения этилового спирта и образования оранжевых кристаллов этилфлуоресцеина.

Для получения этилового эфира – О-(2-бром-этил) флуоресцеина – смесь этилбромид (1.15 мл, 13 ммоль), N,N-диметилформамида (ДМФ, 15 мл) и этилового эфира флуоресцеина (2.3 г) выдерживали при температуре 60°C в течение 3 ч. Затем в систему добавляли насыщенный

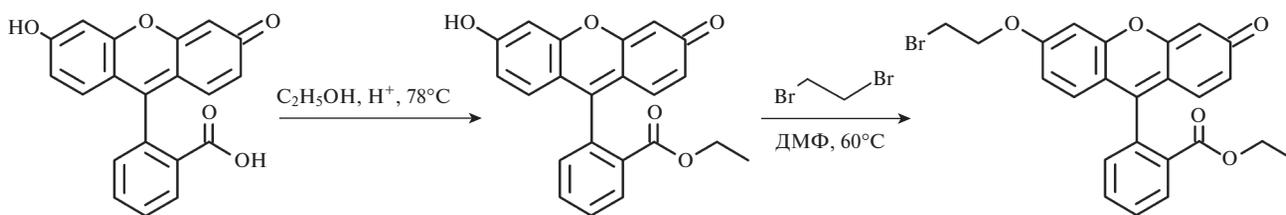


Рис. 1. Схема получения этилового эфира – O-(2-бромэтил) флуоресцеина.

раствор NaCl для выделения осадка. Осадок фильтровали, промывали водой, 1%-ным раствором KOH и высушивали с получением красно-оранжевых кристаллов. Схема реакции представлена на рис. 1.

Для получения этилового эфира – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – ранее полученный этиловый эфир O-(2-бромэтил) флуоресцеина в количестве 0.153 г смешивали с 1.38 г 3-аминопропил-триметоксисиланом в 6 мл ацетонитрила при температуре 73–75°C. После выдерживания в течение 2 ч в систему добавляли 3 мл хлористого метилена для выделения осадка. Полученный осадок промывали водой и сушили при 70°C до полного удаления растворителя.

Композиционные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – были получены по схеме, представленной на рис. 2. Производное красителя связывается с инертной оболочкой SiO_2 посредством ковалентной связи.

Для получения композиционных НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – 45 мг нанопорошка Fe_3O_4 , модифицированного диоксидом кремния, диспергировали при помощи ультразвука в 7 мл бидистиллированной воды, после чего добавляли 2 мл NH_4OH , 89 мл изопропилового спирта, 0.6 мл тетраэтоксисилана и 98 мг этилового эфира – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – и интенсивно перемешивали в течение 24 ч. Полученные частицы отделяли центрифугированием, несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 70°C.

Определение среднего размера частиц проводили при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1011. ИК-спектры пропускания образцов нанопорошков Fe_3O_4 с модифицированной поверхностью снимали с использованием фурье-спектрометра Nicolet 380.

Спектры поглощения образцов снимали на спектрофотометре Varian Cary 50. Спектры фотoluminesценции снимали с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Спектры ядерного-магнитного резонанса (ЯМР) получены с использованием ЯМР-спектрометра Bruker Avance 400 MHz.

Качественная оценка флуоресценции композиционных частиц проведена при помощи флуоресцентного микроскопа Carl Zeiss Jena. Съемку проводили с увеличением $\times 6$ при видимом и УФ-излучении.

Для оценки визуализации дефектов на поверхности металлических изделий был проведен стандартный тест по ГОСТ Р 56512-2015 Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод [30]. Эталонный образец металла класса чувствительности А (высший класс чувствительности, минимальная ширина раскрытия условного дефекта – 2.0 мкм) был протестирован магнитной суспензией “Элитест ЛС4” с размером частиц 3–5 мкм и полученными в настоящей работе композиционными частицами. Испытание проводили в последовательности: очистка и обезжиривание эталон-

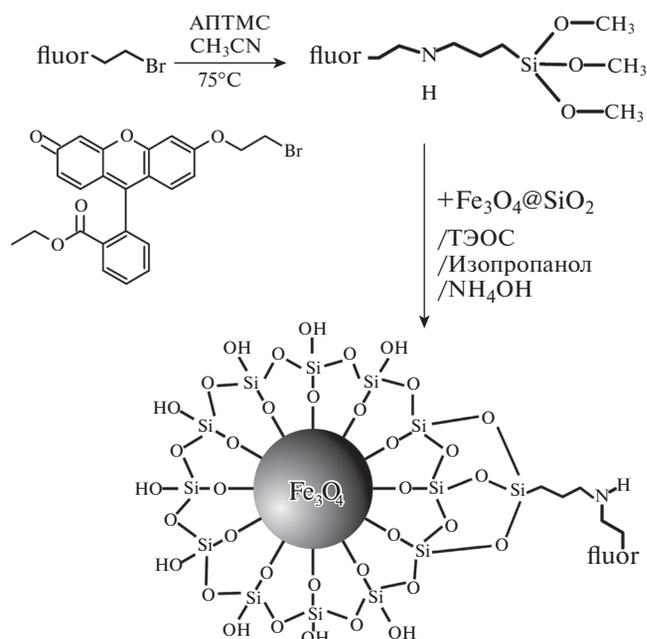


Рис. 2. Схема получения композиционных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина.

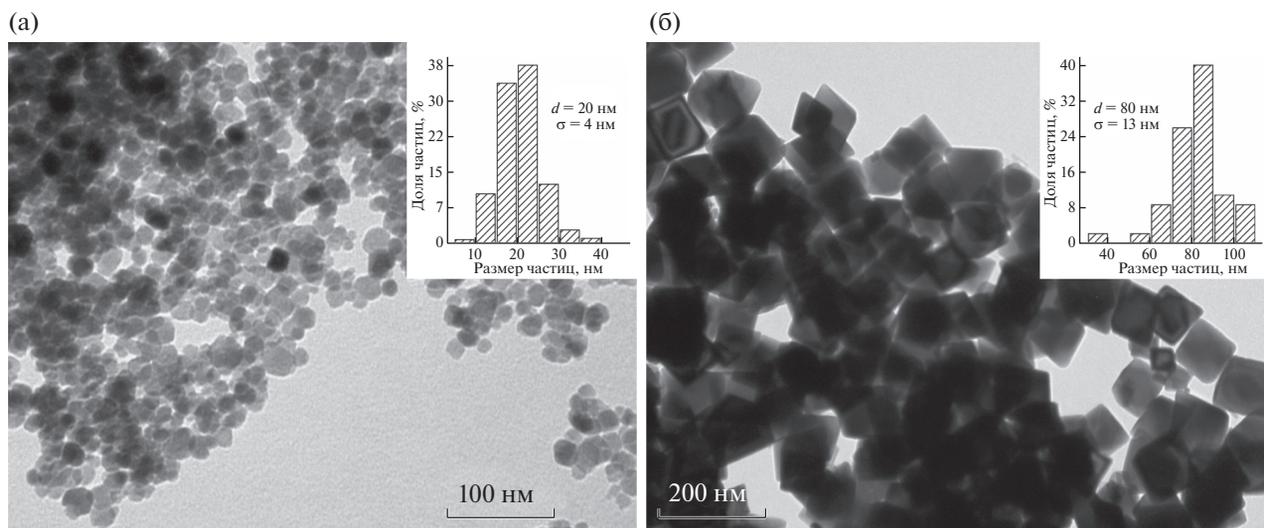


Рис. 3. ПЭМ-изображение и гистограмма размерного распределения наночастиц Fe_3O_4 , полученных сонохимическим методом (а) и методом старения (б).

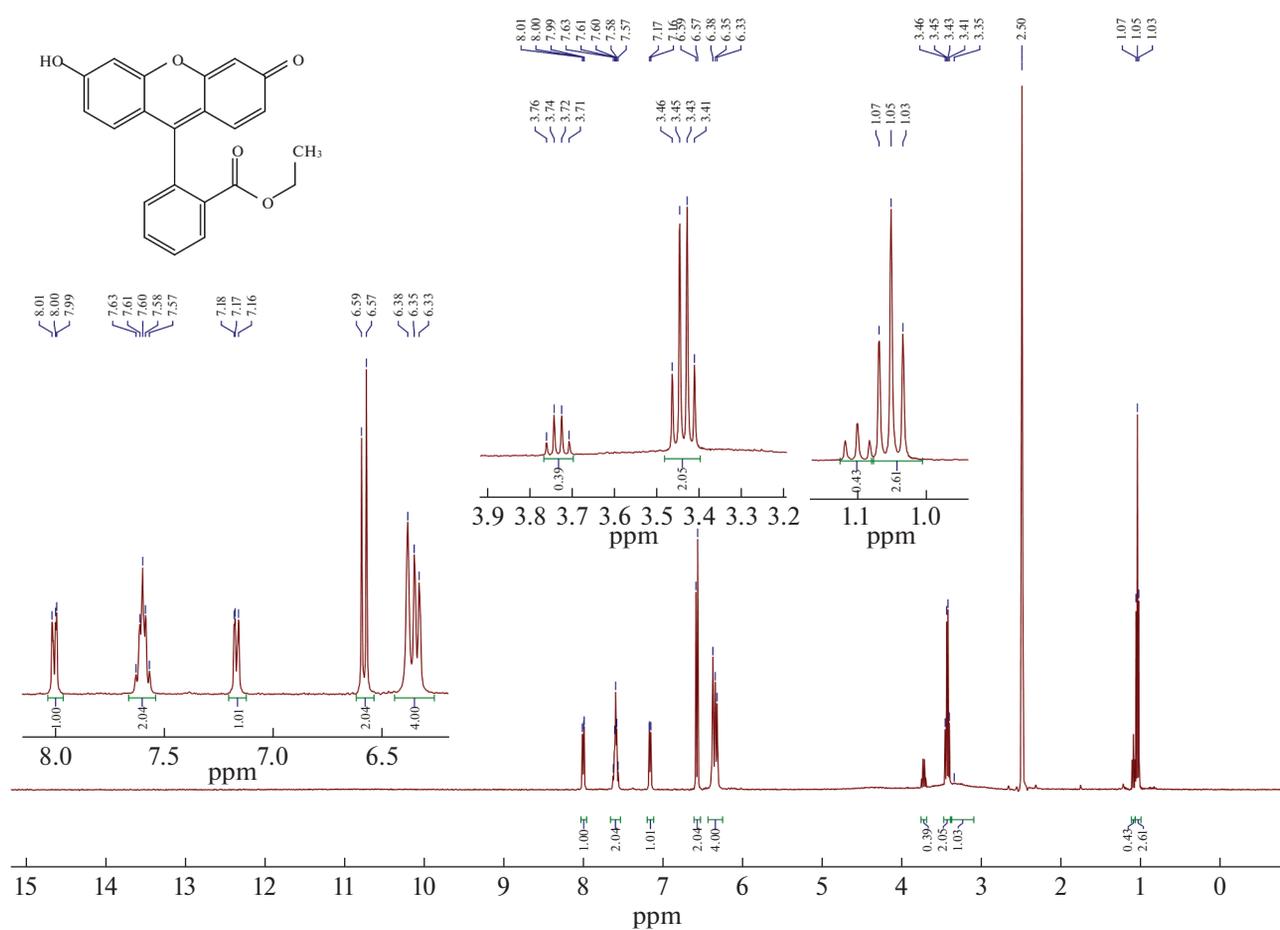


Рис. 4. Спектр ЯМР этилового эфира флуоресцеина.

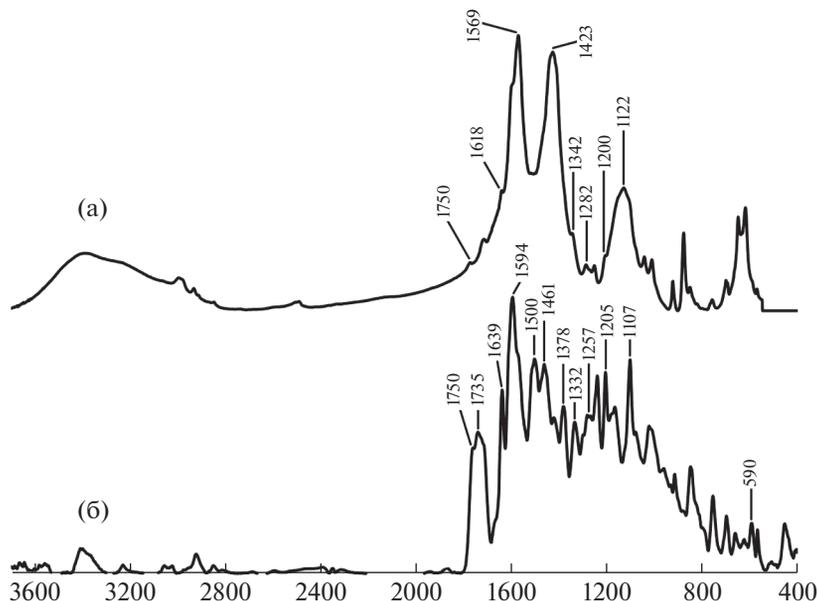


Рис. 5. ИК-спектры пропускания производных флуоресцеина: а – этилового эфира флуоресцеина, б – этилового эфира – О-(2-бромэтил) флуоресцеина.

$Fe_3O_4@SiO_2$ -этиловый эфир-О-[2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил] флуоресцеина

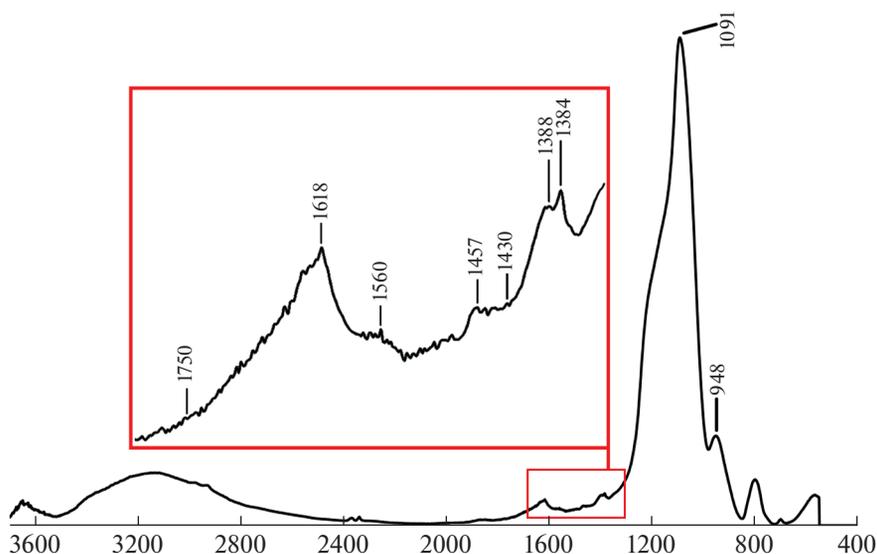


Рис. 6. ИК-спектр пропускания композиционных частиц $Fe_3O_4@SiO_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина.

ного образца, нанесение белой грунтовочной краски, создание магнитного поля путем приложения магнитов с двух сторон эталонного образца, нанесение пенетранта (магнитной суспензии или композиционных частиц), включение УФ-лампы, фотофиксация полученного результата, выключение УФ-лампы, удаление магнитного поля, удаление суспензии и грунтовки путем нанесения растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После нескольких циклов промывания водой НЧ сохранили люминесцентные свойства, вымывания красителя не было обнаружено, что косвенно подтверждает химическое связывание красителя с модифицированной поверхностью частиц.

На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения и гистограммы распределения НЧ Fe_3O_4 по размерам.

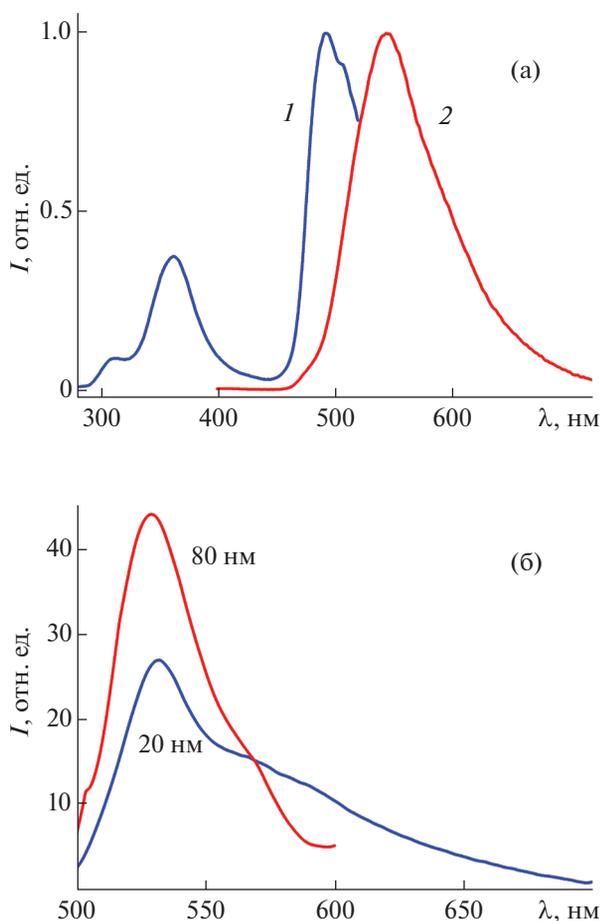


Рис. 7. Спектры: а – возбуждения флуоресценции (1) и фотолюминесценции (2) раствора этилового эфира – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина и б – флуоресценции композиционных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина размером 80 и 20 нм при возбуждении на длине волны 480 нм.

Размер НЧ, полученных методом старения, составил 80 нм, а сонохимическим методом – 20 нм.

Для подтверждения структуры и оценки чистоты исходного флуоресцеина и продукта его этерификации в этиловом спирте были проведены исследования методом ЯМР-спектроскопии. Регистрировали спектр в диметилсульфоксиде- D_6 (ДМСО- D_6). В спектре ЯМР ^1H продукта реакции (рис. 4) присутствует триплет в области 1.05 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J = 7$ Гц, характерный для трех протонов группы CH_3 , а также квадруплет со сдвигом 3.44 м.д. и $J = 7$ Гц, соответствующий протонам группы CH_2 , что подтверждает получение сложного эфира соответствующей кислоты. В исходном флуоресцеине данные группы сигналов от-

сутствуют, что подтверждает структуру полученного соединения.

На рис. 5 представлены ИК-спектры пропускания этилового эфира флуоресцеина и этилового эфира – О-(2-бромэтил)флуоресцеина. Как видно из рис. 5, фенольные ОН-группы флуоресцеина дают широкий и интенсивный пик в диапазоне $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, но в этом диапазоне преобладает более сильная полоса гидратированных молекул воды [26, 31]. Для четкого определения изменения молекулярной симметрии исследования ИК-спектроскопии были сфокусированы на диапазоне до 2000 см^{-1} . На спектре присутствует пик, характерный для алифатических сложных эфиров $-\text{CH}_2-\text{COOR}$ валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ связи при 1750 см^{-1} . Также присутствуют характерные для флуоресцеина полосы, связанные с деформационным колебанием $\delta(\text{C}-\text{H})$, 1122 см^{-1} ; валентным колебанием ксантенового кольца $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1200 см^{-1} ; валентным колебанием феноксида $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1282 см^{-1} ; скелетными колебаниями ароматического кольца $\nu(\text{C}=\text{C})$ и валентными симметричными колебаниями $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{O}-)$, 1342 см^{-1} ; скелетным колебанием ксантенового кольца $\nu(\text{C}-\text{C})$, связанного с валентно-симметричными группами $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O})$ 1423 см^{-1} ; скелетным колебанием ксантенового кольца $\nu(\text{C}-\text{C})$, включающего в себя сопряженные карбонильные связи и колебания асимметричных карбоксилат-групп, 1596 и 1618 см^{-1} [32]. Все пики смещены относительно флуоресцеина. Данные подтверждают образование этилового эфира флуоресцеина. Как видно из рис. 5, на спектре также присутствует пик с частотой 590 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи брома с углеродом $\nu(\text{C}-\text{Br})$, и 1735 см^{-1} – валентным колебаниям связи молекулы этилбромид с этиловым эфиром флуоресцеина $\nu(\text{O}-\text{C})$ [32], что подтверждает образование бромэтил-производного этилового эфира флуоресцеина.

На рис. 6 представлен ИК-спектр пропускания $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, связанных с этиловым эфиром – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина. Как видно из рис. 6, в спектре присутствуют пики при 1750 см^{-1} – характерное колебание $\text{C}=\text{O}$ связей в сложных эфирах, а также при $1618, 1430\text{ см}^{-1}$ – ножничные колебания $\text{N}-\text{H}$ -связей [33, 34]. Наличие полос в области $1630\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии ν_{CN} и ν_{CO} и говорит об образовании вторичного амина. Наличие представленных пиков на спектре говорит об успешном образовании структуры типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина.

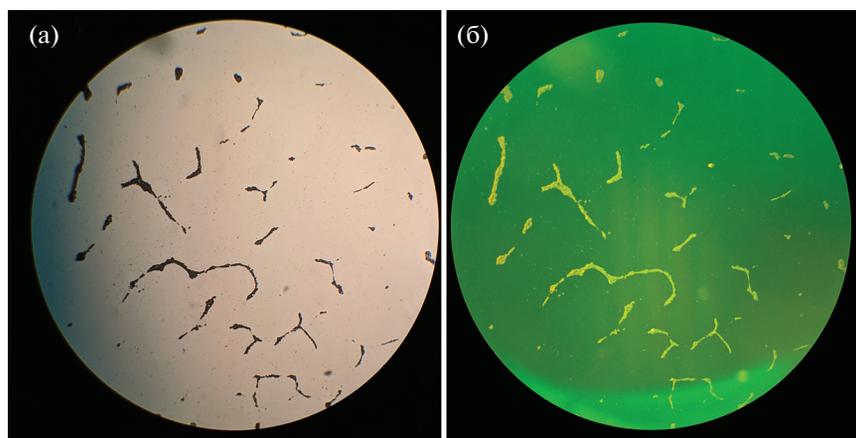


Рис. 8. Микрофотография образца композиционных частиц, полученных при дневном освещении (а) и УФ-освещении (б).

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ

На рис. 7а представлены спектры возбуждения флуоресценции (кривая 1) и флуоресценции (кривая 2) раствора этилового эфира – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина. Как видно из рис. 7а, максимум спектра возбуждения флуоресценции лежит вблизи 490 нм, а флуоресценция раствора имеет максимум на длине волны 545 нм. Кроме того, флуоресценцию можно возбуждать освещением вблизи 370 нм.

Были проведены исследования фотолюминесцентных свойств композиционных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина с

размером ядра Fe_3O_4 20 и 80 нм. Как видно из рис. 7б, при возбуждении на длине волны 480 нм максимум флуоресценции композитов сдвинулся относительно раствора в более коротковолновую область до 530 нм. Это свидетельствует об образовании достаточно прочной связи производного флуоресцеина с НЧ.

При одинаковом возбуждении на длине волны 400–500 нм суммарный квантовый выход флуоресценции $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина на частицах 20 нм сравним с тем, что получено на частицах 80 нм (рис. 7б). Но на меньших по размеру частицах, как видно из спектра, усиливается вклад во флуоресценцию более длинноволновой полосы с максимумом в районе 570–580 нм. Этот факт свидетельствует о значительной степени димеризации молекул красителя на поверхности частиц размером 20 нм.

ВИЗУАЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ

На рис. 8 представлена микрофотография образца композиционных частиц (средний размер НЧ Fe_3O_4 80 нм), полученных при помощи флуоресцентного микроскопа. Как видно из рисунка, композиционные частицы флуоресцируют при УФ-освещении.

На рис. 9 представлены фотографии испытания эталонного образца дефекта металла класса А при помощи магнитной суспензии “Элитест ЛС4” и полученных композиционных частиц. Как видно из рисунка, дефект на поверхности эталонного образца выявлен, что подтверждает возможность применения полученных магнитных композиционных НЧ для обнаружения дефектов ферромагнитных металлических изделий методом неразрушающего контроля.

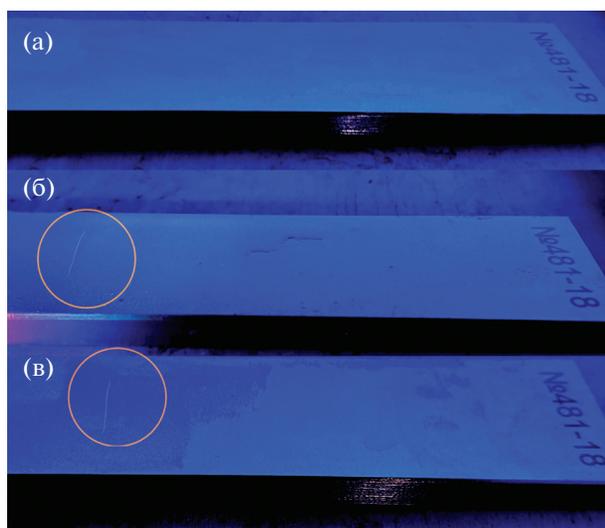


Рис. 9. Контрольный образец эталонного образца металла класса А (а); образец с нанесенной магнитной суспензией “Элитест ЛС4” (б); образец с нанесенной суспензией композиционных частиц (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ функционализации поверхности наночастиц оксидов железа красителем флуоресцеин. Предложен способ химического связывания НЧ Fe_3O_4 с флуоресцеином путем предварительного модифицирования поверхности НЧ диоксидом кремния и использования производного флуоресцеина – этилового эфира – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина. Исследование фотолюминесцентных свойств показало отсутствие тушения люминесценции при таком способе связывания, при этом суммарный квантовый выход композиционных частиц с размером ядра $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 20$ нм сопоставим с тем, что получено для композиционных частиц с размером ядра $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 80$ нм. Полученные образцы композиционных частиц на основе Fe_3O_4 различной дисперсности пригодны для дефектоскопии металлических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vijayaraghavan P.* // e-Journal Nondestruct. Test. 2015. V. 20. № 6. www.ndt.net/?id=17848
2. *Bakunov A.S., Korolev A.Y., Kudryavtsev D.A. et al.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2005. V. 41. № 3. P. 170. <https://doi.org/10.1007/s11181-005-0145-2>
3. *Eisenmann D.J., Enyart D., Lo C. et al.* // Review of progress in magnetic particle inspection, 2014: P. 1505. <https://doi.org/10.1063/1.4865001>
4. *Shelikhov G.S., Glazkov Y.A.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2011. V. 47. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.1134/S1061830911020112>
5. *Shelikhov G.S.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2004. V. 40. № 6. P. 401. <https://doi.org/10.1023/B:RUNT.0000049849.78279.80>
6. *Gupta A.K., Gupta M.* // Biomaterials 2005. V. 26. № 18. P. 3995. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
7. *Peng Y.-K., Lui C.N.P., Lin T.-H. et al.* // Faraday Discuss. 2014. V. 175. P. 13. <https://doi.org/10.1039/C4FD000132J>
8. *Roca A.G., Gutiérrez L., Gavián H. et al.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2019. V. 138. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>
9. *de Melo F.M., Grasseschi D., Brandão B.B.N.S. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. № 6. P. 2858. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00502>
10. *Zhang Y., Gong S.W.Y., Jin L. et al.* // Chinese Chem. Lett. 2009. V. 20. № 8. P. 969. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2009.03.038>
11. *Sui N., Monnier V., Salvia M.-V. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2014. V. 182. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.11.029>
12. *Wu W., He Q., Jiang C.* // Nanoscale Res. Lett. 2008. V. 3. № 11. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
13. *de la Rosa-Romo L.M., Oropeza-Guzmán M.T., Olivas-Sarabia A. et al.* // Sensors Actuators B. Chem. 2016. V. 233. P. 459. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.113>
14. *Du X.-L., Zhang H.-S., Deng Y.-H. et al.* // J. Chromatogr. A 2008. V. 1178. № 1–2. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.047>
15. *Hong R.Y., Pan T.T., Han Y.P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.026>
16. *Ditsch A., Laibinis P.E., Wang D.I.C. et al.* // 2005. <https://doi.org/10.1021/la047057>
17. *Hui C., Shen C., Tian J. et al.* // Nanoscale 2011. V. 3. № 2. P. 701. <https://doi.org/10.1039/C0NR00497A>
18. *Пулькова Н.В., Тоневицкая С.А., Герасимов В.М. и др.* // Российские нанотехнологии 2015. Т. 10. № 7–8. С. 51.
19. *Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Чернавский П.А. и др.* // Российские нанотехнологии 2018. Т. 14. № 1–2. С. 31.
20. *Gao M., Li W., Dong J. et al.* // World J. Condens. Matter Phys. 2011. V. 01. № 02. P. 49. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2011.12008>
21. *Zhu N., Ji H., Yu P. et al.* // Nanomaterials 2018. V. 8. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano8100810>
22. *Li H., Li N., Jiang J. et al.* // Sensors Actuators B. Chem. 2017. V. 246. P. 286. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.055>
23. *Rouhani S., Haghgoo S.* // Sensors Actuators B. Chem. 2015. V. 209. P. 957. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.035>
24. *Sarno M., Cirillo C., Ciambelli P.* // Chem. Eng. Trans. 2015. V. 43. P. 691. <https://doi.org/10.3303/CET1543116>
25. *Xie C.-J., Yin D.-G., Li J. et al.* // Chinese J. Anal. Chem. 2010. V. 38. № 4. P. 488. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(09\)60043-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(09)60043-8)
26. *Pirillo S., Cornaglia L., Ferreira M.L. et al.* // Spectrochim. Acta Pt A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2008. V. 71. № 2. P. 636. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.01.018>
27. *Dang F., Enomoto N., Hojo J. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2009. V. 16. № 5. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2008.11.003>
28. *Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I. et al.* // Colloids Surfaces A. 2016. V. 509. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.080>
29. *Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1684. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120239>
30. ГОСТ Р 56512-2015 Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Типовые технологические процессы.
31. *Uthirakumar P., Suh E.-K., Hong C.-H. et al.* // Polymer (Guildf). 2005. V. 46. № 13. P. 4640. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.063>
32. *Pretsch E., Bühlmann Ph., Badertscher M.* // Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. P. 433. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
33. *Giani G., Fedi S., Barbucci R.* // Polymers (Basel). 2012. V. 4. № 2. P. 1157. <https://doi.org/10.3390/polym4021157>
34. *Suddai A., Nuengmatcha P., Sricharoen P. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 8. P. 4162. <https://doi.org/10.1039/C7RA12999H>