

## 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. Мурадова<sup>1</sup>, Х. А. Алхилали<sup>1</sup>, И. С. Нехаевский<sup>1</sup>, Н. Е. Сычев<sup>1</sup>, А. И. Шарапаев<sup>1,\*</sup>,  
М. П. Зайцева<sup>1</sup>, Е. В. Юртов<sup>1</sup>, В. Б. Зайцев<sup>2</sup>, А. В. Финько<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 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  $\text{OH}^-$ - или  $\text{H}^+$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $10^\circ\text{C}$ , после чего система нагревалась до  $40^\circ\text{C}$  и термостатировалась в течение 24 ч.

Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученные обоими методами, отделяли при помощи постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при комнатной температуре.

Функционализация поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диоксидом кремния осуществлялась модифицированным методом Штобера с использованием нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , предварительно модифицированного цитратом натрия [29]. Для этого 45 мг нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диспергировали в 7 мл бидистиллированной воды под воздействием ультразвука, после чего к водной суспензии добавляли  $\text{NH}_4\text{OH}$  (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  $78^\circ\text{C}$  в течение 14 ч. После охлаждения до комнатной температуры в систему добавляли 3 г льда и 10 г  $\text{NaHCO}_3$ . 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  $60^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Затем в систему добавляли насыщенный

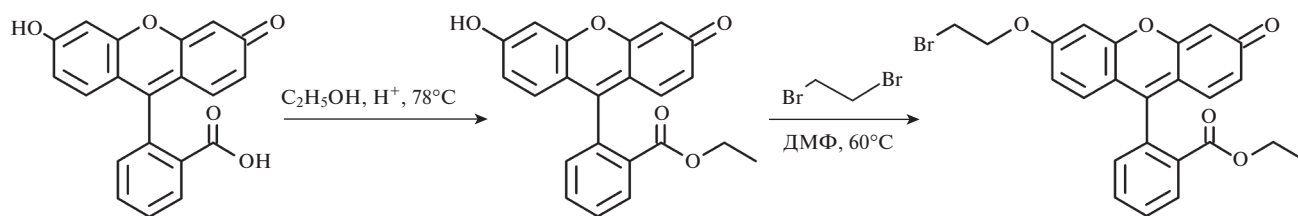


Рис. 1. Схема получения этилового эфира – O-(2-бромэтил) флуоресцеина.

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – были получены по схеме, представленной на рис. 2. Производное красителя связывается с инертной оболочкой  $\text{SiO}_2$  посредством ковалентной связи.

Для получения композиционных НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина – 45 мг нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированного диоксидом кремния, диспергировали при помощи ультразвука в 7 мл бидистиллированной воды, после чего добавляли 2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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-

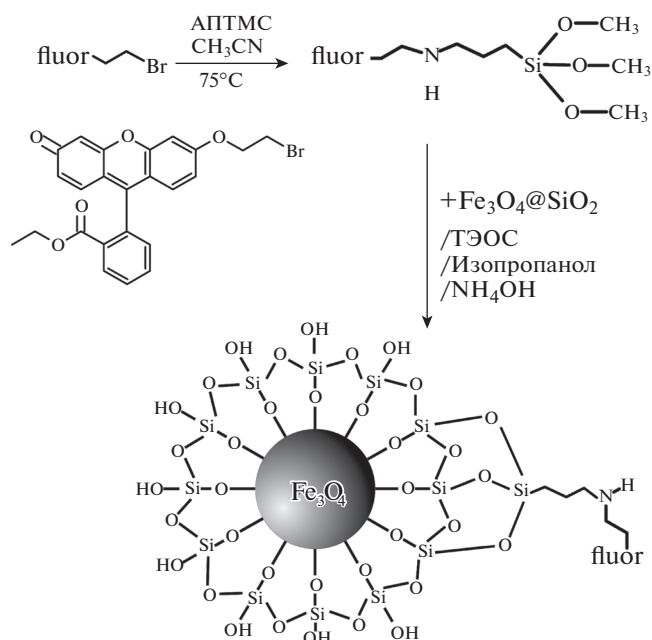


Рис. 2. Схема получения композиционных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ –этиловый эфир – O-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина.

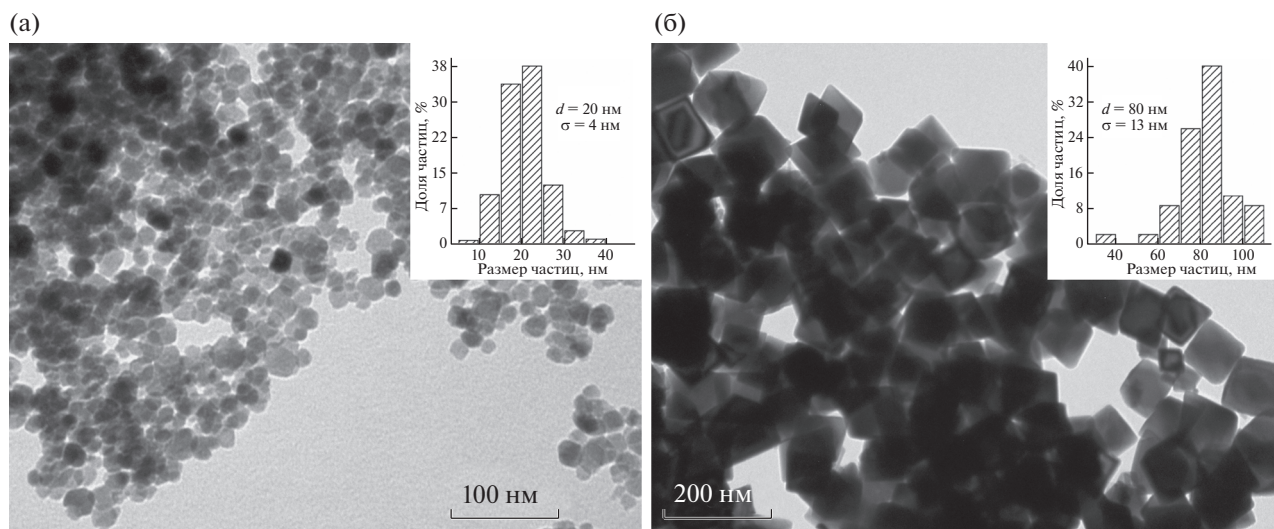


Рис. 3. ПЭМ-изображение и гистограмма размерного распределения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных сонохимическим методом (а) и методом старения (б).

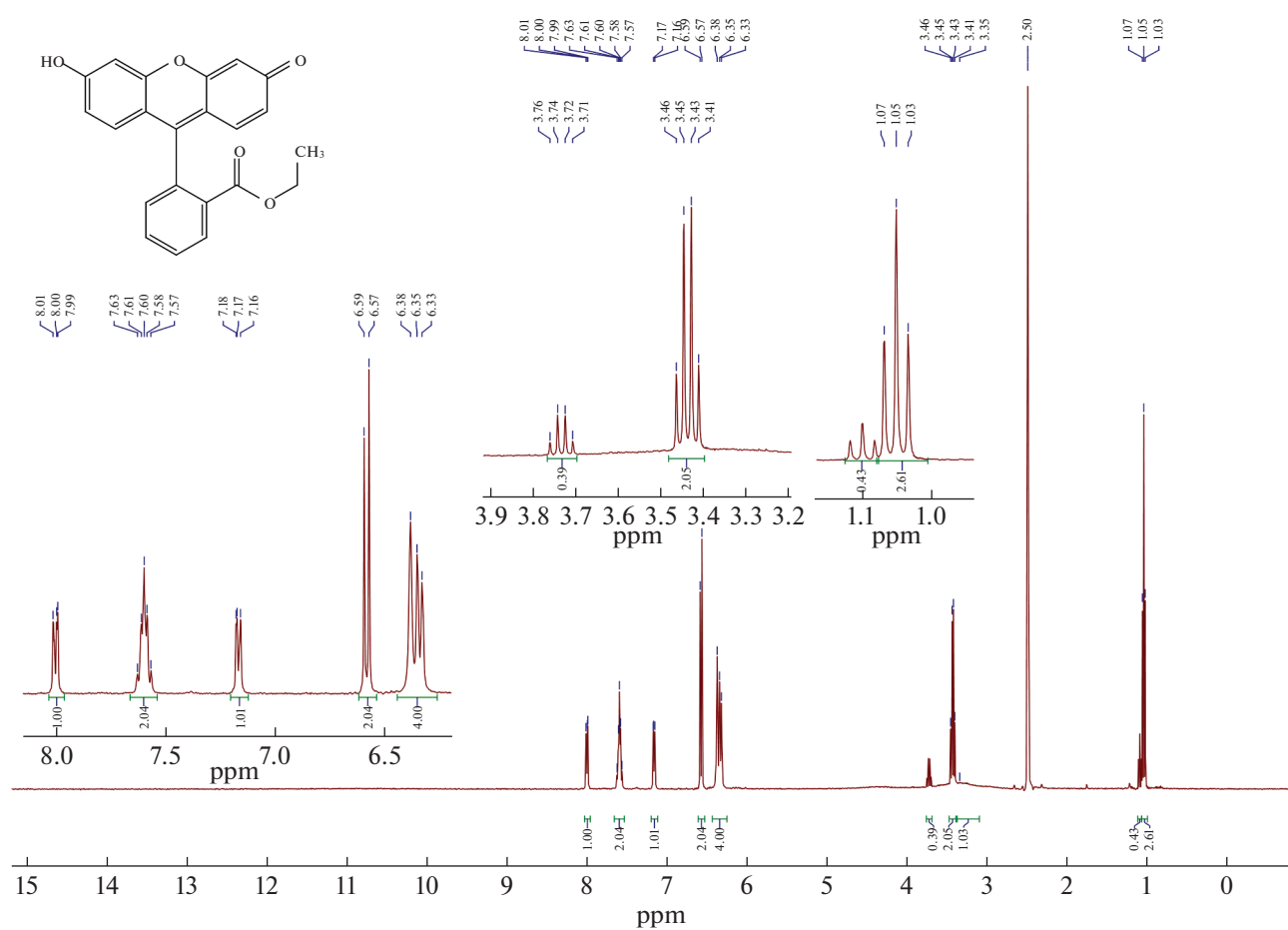


Рис. 4. Спектр ЯМР этилового эфира флуоресцеина.

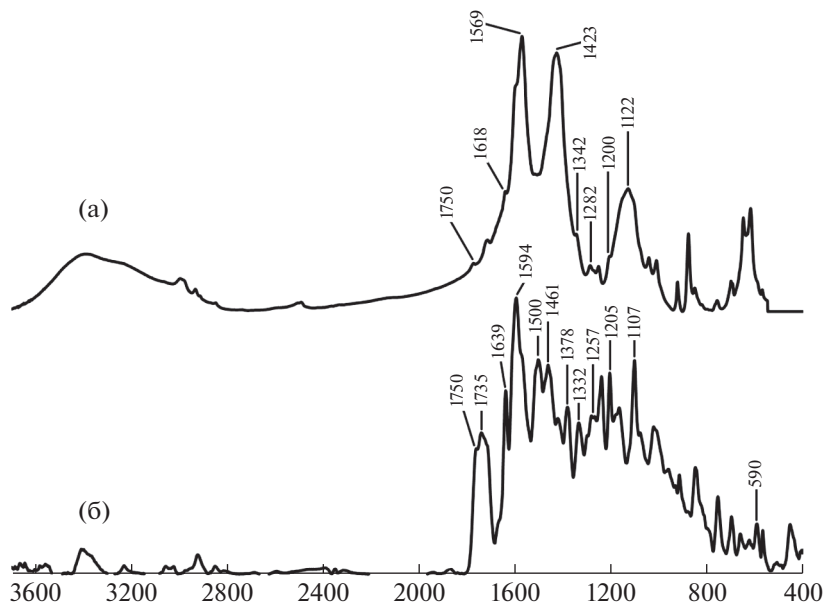


Рис. 5. ИК-спектры пропускания производных флуоресцеина: а – этилового эфира флуоресцеина, б – этилового эфира – О-(2-бромэтил) флуоресцеина.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -этиловый эфир-О-[2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил] флуоресцеина

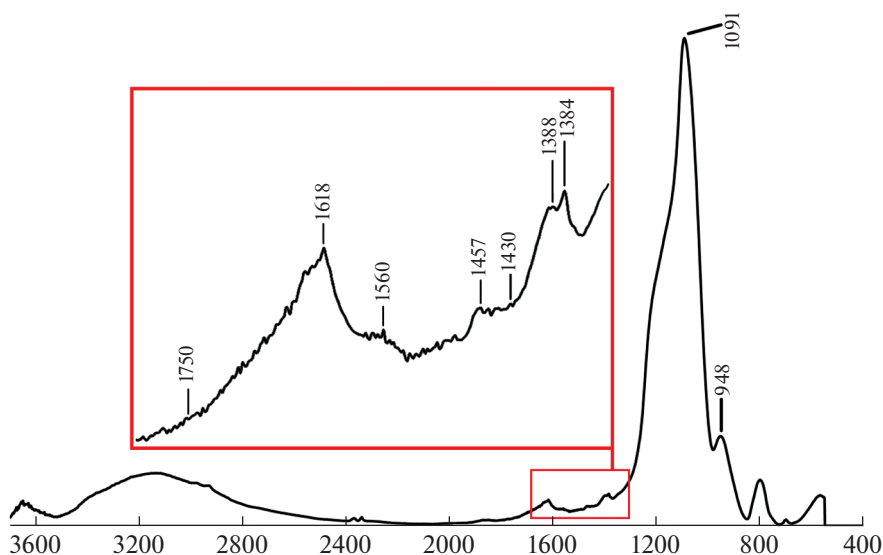


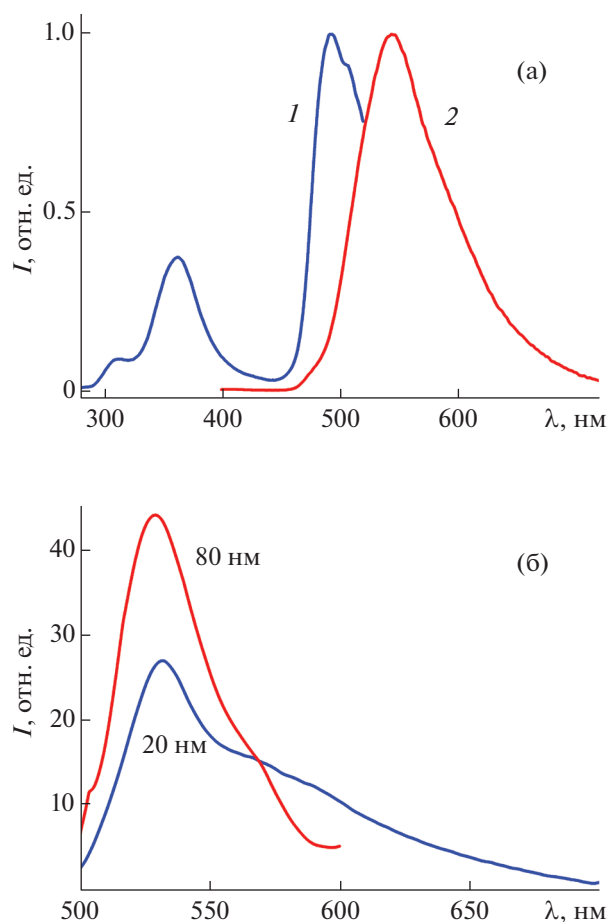
Рис. 6. ИК-спектр пропускания композиционных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О-(2-(3-аминопропил)триметоксисиланэтил) флуоресцеина.

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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- $\text{D}_6$  (ДМСО- $\text{D}_6$ ). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  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  $\text{CH}_3$ , а также квадруплет со сдвигом 3.44 м.д. и  $J = 7$  Гц, соответствующий протонам группы  $\text{CH}_2$ , 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  $2000\text{ см}^{-1}$ . На спектре присутствует пик, характерный для алифатических сложных эфиров  $-\text{CH}_2-\text{COOR}$  валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$  связи при  $1750\text{ см}^{-1}$ . Также присутствуют характерные для флуоресцеина полосы, связанные с деформационным колебанием  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ,  $1122\text{ см}^{-1}$ ; валентным колебанием ксантенового кольца  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$   $1200\text{ см}^{-1}$ ; валентным колебанием феноксида  $\nu(\text{C}-\text{O})$   $1282\text{ см}^{-1}$ ; скелетными колебаниями ароматического кольца  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и валентными симметричными колебаниями  $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{O}-)$ ,  $1342\text{ см}^{-1}$ ; скелетным колебанием ксантенового кольца  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , связанного с валентно-симметричными группами  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O})$   $1423\text{ см}^{-1}$ ; скелетным колебанием ксантенового кольца  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , включающего в себя сопряженные карбонильные связи и колебания асимметричных карбоксилат-групп,  $1596$  и  $1618\text{ см}^{-1}$  [32]. Все пики смещены относительно флуоресцеина. Данные подтверждают образование этилового эфира флуоресцеина. Как видно из рис. 5, на спектре также присутствует пик с частотой  $590\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связи брома с углеродом  $\nu(\text{C}-\text{Br})$ , и  $1735\text{ см}^{-1}$  – 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  $1750\text{ см}^{-1}$  – 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  $\nu_{\text{CN}}$  и  $\nu_{\text{CO}}$  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.

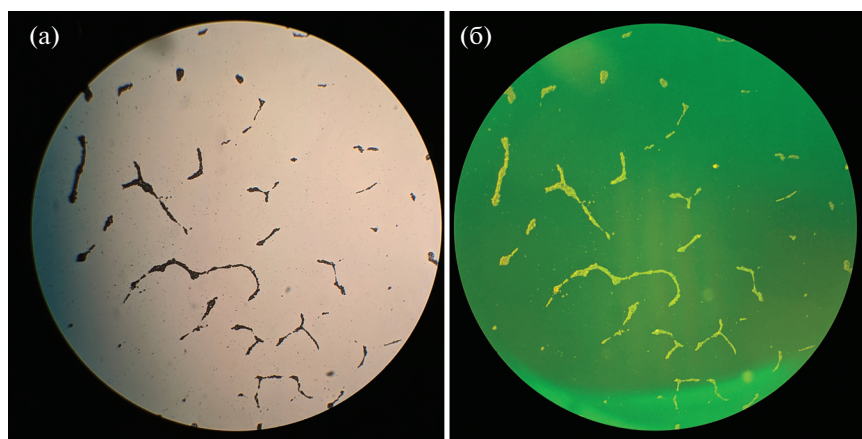


Рис. 8. Микрофотография образца композиционных частиц, полученных при дневном освещении (а) и УФ-освещении (б).

### 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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.

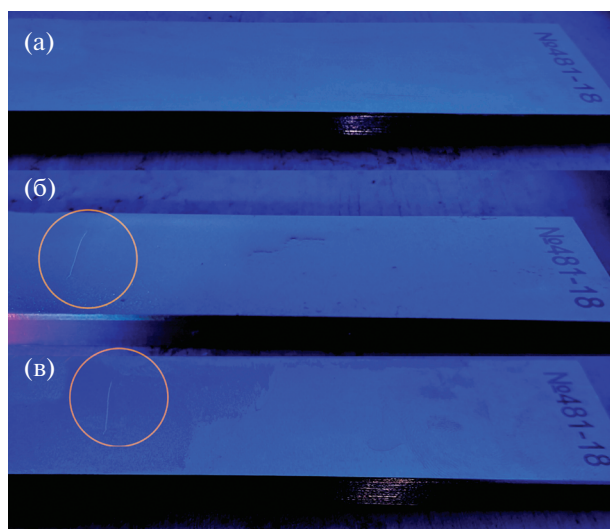


Рис. 9. Контрольный образец эталонного образца металла класса А (а); образец с нанесенной магнитной суспензией “Элитест ЛС4” (б); образец с нанесенной суспензией композиционных частиц (в).

### ВИЗУАЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ

На рис. 8 представлена микрофотография образца композиционных частиц (средний размер НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ функционализации поверхности наночастиц оксидов железа красителем флуоресцеин. Предложен способ химического связывания НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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., Gavilán 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>