



- по оптике, лазерной физике и биофотонике SFM-2013. Саратов : Новый ветер, 2013. С. 174–178.
12. Machado N. F. L., Batista de Carvalho L. A. E., Otero J. C., Marques M. P. M. A conformational study of hydroxylated isoflavones by vibrational spectroscopy coupled with DFT calculations // *Vibrational Spectroscopy*. 2013. Vol. 68. P. 257–265.
 13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 2003.
 14. Erdoğan Y., Ünsalan O., Güllüoğlu M. T. Vibrational Analysis of Flavone // *Turk. J. Phys.* 2009. Vol. 33, № 5. P. 249–260.
 15. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Коллебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.
 16. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гайсина А. Р. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
 17. Raja G., Saravanan K., Sivakumar S. Structure and Vibrational Spectroscopic Studies of 1-Naphthol : Density Functional Theory Calculations // *Intern. J. Appl. Bioeng.* 2013. Vol. 7, № 1. P. 45–56.
 18. Зефирюв Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.
 19. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гордеев И. И. Компьютерное моделирование геометрической структуры и колебательных состояний спиназарина. // *Прикаспийский журнал : высокие технологии и управление*. 2009. № 3 (7). С. 48–54.
 20. Элькин П. М., Пулин В. Ф., Можяева Н. А. Компьютерное моделирование внутримолекулярного взаимодействия в эхинохроме // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2010. № 3 (46). С. 98–105.
 21. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман М. А. Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2011. № 3 (37). С. 91–95.

УДК 543.054

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА В РАЗДЕЛЕНИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИИ

О. Р. Егунова, Т. А. Константинова, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Кратко рассмотрены методы получения и функционализации поверхности магнитных наночастиц на основе магнетита, их свойства и применение для разделения и концентрирования неорганических и органических веществ.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, разделение и концентрирование.

Magnetic Nanoparticles in Separation and Preconcentration

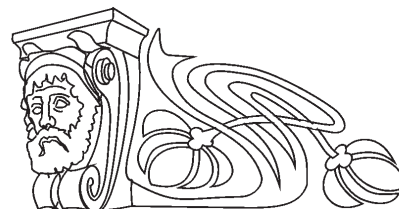
O. R. Egunova, T. A. Konstantinova, S. N. Shtykov

Methods of synthesis and functionalization of magnetite magnetic nanoparticles, their properties and application for separation and preconcentration of inorganic and organic substances were observed.

Key words: magnetic nanoparticles, separation, preconcentration.

Свойства МНЧ

Магнитные наночастицы (МНЧ), наряду с другими видами наночастиц, являются предме-



том активного и всестороннего изучения в физике, химии, биологии и медицине [1]. Как и любые другие виды наночастиц, в наноразмерном состоянии они проявляют ряд необычных свойств, связанных с проявлением квантово-размерных эффектов, например: суперпарамагнетизм, большой магнитокалорический эффект, повышенная намагниченность и магнитная анизотропия, которыми можно управлять с помощью внешнего магнита. Магнитные свойства МНЧ зависят от их химического состава, размера, формы, типа кристаллической решетки, микроструктуры, окружающей матрицы и других факторов. Важно, что эти свойства проявляются только в присутствии магнитного поля, а при его удалении они исчезают. Примерами магнитных наночастиц являются магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит



(α - Fe_2O_3), другие оксиды Co_3O_4 , Mn_3O_4 , а также ферриты MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и другие соединения и металлы. МНЧ широко распространены в природе и присутствуют во многих биообъектах, например в ферритине – биомолекуле, содержащей до 25% железа, или гемоглобине.

Наибольшее число исследований посвящено использованию МНЧ в биологии и медицине [1–4]. В химическом анализе, разделении и концентрировании их применяют значительно реже, в том числе реже, чем другие виды наночастиц. По нашему мнению, МНЧ наиболее перспективны в аналитических нанотехнологиях, связанных с разделением и концентрированием веществ, поскольку сорбент может быть легко отделен от матрицы с помощью магнитного поля. Это позволяет сократить время пробоподготовки по сравнению с другими методами разделения и концентрирования. В статье кратко рассмотрены способы получения МНЧ, их свойства и пути использования в разделении и концентрировании веществ неорганической и органической природы. Показано, что МНЧ без покрытия имеют некоторые ограничения, поэтому для их защиты и поддержания стабильности осуществляют функционализацию поверхности, при этом область применения полученных наночастиц становится значительно шире.

Получение МНЧ

Методы получения наночастиц магнитных материалов делят на две группы: основанные на получении наночастиц из *компактных материалов* (сверху-вниз) и основанные на *сборке наночастиц* из атомов, ионов, молекул (снизу-вверх) [1]. Общая характеристика таких методов дана в ряде монографий [2–4], конкретные методы получения МНЧ рассмотрены в специализированных обзорах и многочисленных оригинальных статьях [1, 5]. Первую группу методов можно отнести к механохимическим и физическим методам. Полученные этими методами МНЧ практически не применяются в химическом анализе, поэтому подходы, основанные на измельчении (испарение-конденсация, лазерная абляция, дробление компактных материалов в шаровых мельницах) рассматриваться не будут.

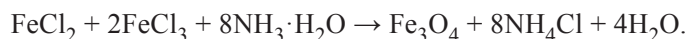
Концепция сборки «снизу-вверх», т.е. синтез в растворах, располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации, физическими свойствами наночастиц и особенно состоянием их поверхности. Методы

химического синтеза наночастиц сочетают в себе подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобных им системах. Часто метод синтеза и требуемые свойства МНЧ определяются последующим применением, например в биомедицине [6–10], очистке сточных вод [11] или концентрировании [12].

Одним из недостатков наночастиц, вытекающих из высокого соотношения числа атомов или молекул на поверхности к их числу в объеме частицы, является их высокая поверхностная энергия, быстрое межчастичное взаимодействие, укрупнение и последующая агрегация в растворе. Поэтому в процессе получения всегда возникает вопрос о *стабилизации* МНЧ. Для этого их покрывают защитной оболочкой, препятствующей окислению и агрегации при сохранении однодоменности и магнитных свойств [1]. При химическом синтезе исследователи стремятся стабилизировать наночастицы *в процессе их получения*, чтобы на выходе иметь продукт, постоянный по своим свойствам. В ходе химического синтеза магнитных наночастиц возможны два общих варианта – получение частиц, поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами или специфическими материалу частицы лигандами, или же методы, где одновременно с приготовлением наночастиц происходит их «жесткая» стабилизация в твердых полимерных матрицах. Первый случай хорош тем, что сохраняется возможность дальнейшей модификации поверхности наночастиц, например, замена лигандов. Во втором случае чаще всего имеют дело с наноматериалом, для которого особо важны коллективные свойства наночастиц.

Рассмотрим на конкретных примерах особенности нескольких экспериментальных подходов получения МНЧ.

Широкое внимание к магнитным микро- и наночастицам в виде ферромагнитных жидкостей было привлечено после работы Рене Массарта, посвященной синтезу и стабильности коллоидного магнетита в водных растворах при различных значениях pH [13]. Коллоидный магнетит был получен гидролизом смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 при добавлении раствора гидроксида аммония. Стабильные золи магнетита в щелочной среде получали при помощи гидроксида тетраметиламмония, а в кислой – после воздействия разбавленным раствором хлорной кислоты. Схематически реакцию образования магнетита можно записать так:



Синтез по методике Массарта с разнообразными модификациями применяют и в настоящее время. Исследователи подбирают условия таким образом, чтобы получать наночастицы желаемого размера, формы и свойств. В [14] показано, что, изменяя концентрацию хлоридов в реакционной смеси от 0.0125 М до 1 М и используя короткое время гидролиза (2–10 минут) после добавления основания, можно получать сфероидальные наночастицы магнетита со средним размером от 4 до 43 нм, но с большим распределением по размерам ($\approx 30\%$), и в случае частиц размером более 20 нм – содержащих примесь гётита ($\text{FeO}(\text{OH})$) в своем составе. В работе [15] подробно исследуется и обсуждается зависимость размеров наночастиц магнетита и его коллоидная стабильность в водных щелочных и кислотных растворах, а также составлена диаграмма окислительно-восстановительного равновесия в системе магнетит/гематит/ $\text{Fe}(\text{II})$.

По другой технологии получать частицы магнетита предлагают в водном ядре обратных самоорганизующихся мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). При перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) молекулы ПАВ образуют сферические структуры, полярными группами внутрь наноккапелек воды. В зависимости от соотношения вода/растворитель можно изменять размеры водного ядра мицелл в диапазоне от 2 до 18 нм [16]. В типичном эксперименте [17] по получению магнитных наночастиц в обратных мицеллах смесь водорастворимой соли металла с ПАВ добавляют в систему H_2O /углеводород, которую интенсивно перемешивают до образования прозрачного или слегка опалесцирующего раствора и по каплям, медленно добавляют либо восстановитель (для получения металлсодержащих наночастиц), либо гидроксид натрия или аммония (для получения оксидов). После окончания реакции полученные наночастицы обычно переводят в углеводородный растворитель с добавлением жирных кислот (олеиновой, лауриновой) [18].

Еще одним эффективным методом получения МНЧ в растворах является термолиз металлсодержащих соединений в высококипящих некоординирующих растворителях в присутствии стабилизирующих веществ [1–5]. Можно выделить три группы методов получения магнитных наночастиц в органических растворителях при высокой (180–360°C) температуре,

приводящих к получению металлических или оксидных наночастиц магнитных материалов с высокой степенью монодисперсности (разброс по размерам $< 5\%$):

– *метод впрыскивания* раствора металлорганического соединения с низкой температурой разложения в нагретый раствор, содержащий смесь ПАВ [19];

– *восстановление* металлсодержащих соединений (ацетатов, формиатов и ацетилацетонатов металлов) при помощи длинноцепочечных (C_{14} – C_{18}) многоатомных спиртов или аминов [20];

– *терморазложение солей* жирных кислот (олеатов, стеаратов, миристов) в высококипящих углеводородах (октадецен, тетракозан, эйкозан, гептадекан и т.д.) [21, 22].

Разложение солей жирных кислот – относительно новый подход, привлекающий внимание исследователей возможностью прецизионно контролировать размер получаемых наночастиц. Серьезным преимуществом данного метода перед остальными является возможность производить за один эксперимент наночастицы в количествах до 40 грамм [21].

Широкая вариативность форм, составов и размеров магнитных наночастиц, при сохранении монодисперсности, синтезируемых в органических растворителях, реализуема во многом благодаря особой роли в процессе мицеллообразующих ПАВ. Помимо влияния на процесс формирования наночастиц в ходе синтеза, роль ПАВ заключается в предотвращении агрегации МНЧ, обеспечении диспергируемости их в нужном растворителе и предохранении от нежелательного химического взаимодействия с окружающей средой.

Функционализация поверхности МНЧ

При разделении, концентрировании веществ, а также в биологии и медицине МНЧ обычно не только стабилизируют, но и направленно *функционализируют* для придания биосовместимости или селективности при связывании аналита [1, 5–12, 23–29]. Для защиты и поддержания стабильности магнитных наночастиц оксидов железа их покрывают несколькими группами материалов: неорганическими соединениями (оксидом кремния, углеродом, благородными металлами), органическими молекулами (ПАВ, имеющих сульфонатные, фосфатные, фосфонатные, карбоксильные ами-



ногруппы, а также алкилсиланы), синтетическими полимерами нейтрального (полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС)), катионного (полиэтиленмин), анионного (полиакриловая кислота) характера, природными полимерами, в том числе биополимерами (хитозан, полисахариды (декстран, пуллулан) белки (трансферрин, лактоферрин, церулоплазмин, эластин, альбумин), пептиды ТАТ-пептид, альгинин-глицин-аспарагин)). В последнее время получили распространение молекулярно-импринтированные полимеры, системы «гость–хозяин», биорецепторы, системы авидин–биотин, флуоресцентные зонды, витамины (фолиевая кислота) [25, 28, 30].

Наиболее часто первичным покрытием МНЧ является *диоксид кремния*, который благодаря химической инертности, высокой концентрации силанольных групп на поверхности обеспечивает широкое разнообразие последующих способов селективной модификации и облегчает связывание биологических молекул (белков, пептидов, нуклеиновых кислот, ферментов), металлов и полимеров [31–34]. Практически все эти методы основаны на методе Штобера и получаются в результате гидролиза тетраэтоксисилана. Связь между поверхностью оксидов железа и диоксидом кремния осуществляется за счет гидроксильных групп на их поверхности [23, 25]. Поведение магнитных наночастиц, покрытых диоксидом кремния, зависит от толщины оболочки, которую можно регулировать концентрацией соли аммония, соотношением прекурсор–вода, этанол–вода. Описан способ получения индивидуальных МНЧ, покрытых диоксидом кремния при pH 7.5 [26]. Как правило, увеличение толщины оболочки приводит к снижению взаимодействия между частицами. Однако при использовании алкоксисиланов для функционализации поверхности магнитных частиц обнаруживаются недостатки. В связи с незавершенностью реакции дегидратации в продукте может содержаться остаточное количество силанольных групп, обладающих высокой реакционной способностью, что может вызывать дальнейшие реакции конденсации во время хранения нанокомпозитов. Поэтому для модификации многофункциональных МНЧ разрабатываются разнообразные альтернативные покрытия.

Примером альтернативных являются различные углеродные покрытия, например: углеродными нанотрубками [24, 35], графеном

[24] другими видами и технологиями получения углерода [23, 24], в том числе созданием углеродных нанокапсул [36]. Отмечается, что углеродное покрытие является более инертным, гидрофобным и позволяет концентрировать другие виды неорганических и органических веществ.

Многочисленные примеры связаны с применением для защиты поверхности систем ядро–оболочка ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) указанными выше представителями неионных полимеров, которые в основном имеют защитную функцию, способствуют гидрофилизации МНЧ и устойчивости их дисперсий в растворе [1, 23, 24, 28]. МНЧ, функционализированные молекулярно-импринтированными полимерами, проявляют большую селективность при извлечении и последующем определении органических соединений. Молекулярный импринтинг является устоявшимся методом синтеза полимерных материалов с особыми свойствами распознавания молекул-темплатов. Впервые о магнитном оксиде железа, функционализированном молекулярно-импринтированными полимерами, сообщалось в работе [37]. Полученные композиционные материалы применяли для радиолигандного анализа (S)-пропранолола, используя магнит для отделения полимера из раствора.

Попытки соединить защиту поверхности МНЧ с приданием определенных функциональных свойств реализуются через покрытие указанными выше заряженными синтетическими, природными полимерами и биополимерами, а также введением карбоксильных, аминогрупп или прививкой функционализированных систем гость – хозяин, таких как макроциклические краун-эфиры, криптанды, циклофаны, каликсарены, кукурбитурил и особенно циклодекстрины (ЦД). Их применение открывает широкую перспективу использования в случае МНЧ принципов самосборки, т.е. супрамолекулярной химии. Основными достоинствами природных ЦД являются четко определенный размер полости, низкая токсичность и защита включенной молекулы от биодegradации и тушения флуоресценции. В работе [38] изучили получение нанокомпозита МНЧ-ЦД и применили его для обнаружения допамина.

Кроме макроциклов для функционализации магнитных наночастиц используют аффинные биологические системы, например, систему авидин – биотин. Показана применимость магнитных наночастиц, функционализированных стрептавидином, для электрохимического



детектирования нуклеиновых кислот [39]. Широкое распространение получают МНЧ, функционализированные биологическими рецепторами. С их помощью разработан биосенсор на глюкозу на основе наночастиц Fe_3O_4 , содержащих берлинскую лазурь и глюкозооксидазу. Биосенсор показал высокую чувствительность, селективность, стабильность работы и короткое время отклика [40]. Аналогичным образом был разработан биосенсор на фенол [41].

Модификация поверхности магнетита без покрытия и с покрытием из диоксида кремния с использованием аминопропилтриэтоксисилана в качестве модифицирующего агента позволяет ковалентно связывать олигонуклеотиды или одноцепочечные ДНК для получения «биологически активных» МНЧ [23, 28]. Интересные свойства и применение в биотехнологиях и наномедицине могут найти МНЧ, функционализированные флуоресцентными зондами [42]. Авторы выделили флуоресцентные магнитные наноконкомпозиты восьми типов.

Применение в разделении и концентрировании

Анализ большого числа оригинальных публикаций и обзоров [9, 11, 12, 24, 25, 27, 29, 30, 34, 39–41], позволил выявить ряд свойств МНЧ, которые определяют их применение в химическом анализе и их особенности и преимущества при сравнении с известными методами разделения и концентрирования. К таким особенностям и преимуществам можно отнести:

– возможность перемещения под влиянием магнитного поля и практически нулевую

степень остаточной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля, т.е. МНЧ не слипаются и могут быть легко ресуспендированы;

– относительная химическая инертность и возможность долгого хранения в водных растворах;

– широкие возможности для автоматизации процессов выделения нуклеиновых кислот, белков, клеток;

– быстрота процесса отделения от матрицы в методе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ);

– высокая эффективность МТФЭ за счет высокого отношения поверхности к объему наночастицы;

– высокая селективность, обусловленная модификацией поверхности различными молекулами и функциональными группами;

– возможность повторного использования после отделения сорбированного материала;

– легкая диспергируемость в водном растворе и легкость проведения эксперимента.

Таким образом, применение МНЧ ничем принципиально не отличается от использования других типов сорбентов (латексы, полимерные и неорганические сорбенты), но *позволяет применять магнитное разделение вместо центрифугирования и фильтрования*. Обзор литературы показал, что магнитные наночастицы можно использовать для сорбции и концентрирования широкого спектра неорганических, органических веществ и биомолекул веществ, отдельные примеры которых приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Примеры сорбции неорганических соединений на магнетите

Магнитный наноматериал	Метод	Объем образца, мл	Масса сорбента, мг	Аналит	Предел обнаружения, нг/л	Сорбционная ёмкость, мг/г	s_r	Литература
$Fe_3O_4-SiO_2-\gamma$ -MPTMS	ICP-MS	250	50	Cd	0.024	45.2	6.7	[43]
$Fe_3O_4-SiO_2$ -AAPTS	ICP-MS	150	50	As (V)	0.21	13.1	6.8	[44]
$Fe_3O_4-SiO_2$ -висмутиол-II	ICP-OES	100	100	Cr	43	8.6	3.5	[45]
$Fe_3O_4-SiO_2$ -DAPD	FAAS	100	10	Zn (II)	220	32	3.6	[46]

Примечание. s_r – относительное стандартное отклонение; γ -MPTMS – γ -меркаптопропилтриметоксисилан; AAPTS – 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилан; DAPD – 2, 6-диаминопиридин; ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ICP-OES – оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; FAAS – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия.



Таблица 2

Примеры сорбции органических соединений на магнетите

Магнитный наноматериал	Метод	Объём образца, мл	Масса сорбента, мг	Аналит	Предел обнаружения, нг/л	Степень извлечения, %	s_r	Литература
Fe ₃ O ₄ -CTAB	HPLC-FLD	700	100+60	Хлорфенолы	110–150	83–98	< 6.0	[47]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -CPC	HPLC-FLD	800	100+50	Фенольные соединения	7–20	66–106	1–6	[48]
Fe ₃ O ₄ -SDS	FLD	50	10+5	Флуоксетин	20000	80–104	–	[49]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -DODMAC	HPLC-DAD	300	50	Гербициды на основе сульфонилмочевины	78–100	80–107	1.0–10.0	[50]
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -SDS	HPLC-UV	500	100+80	Триметоприм	90	67–86	2–6	[51]

Примечание. CTAB – бромид цетилтриметиламмония; CPC – хлорид цетилпиридиния; SDS – додецилсульфат натрия; DODMAC – хлорид додецилдиметиламмония; HPLC-FLD – высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим детектором; HPLC-DAD – высокоэффективная жидкостная хроматография с фотодиодной матричным детектором; HPLC-UV – высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором.

Другие области применения магнитных наночастиц

В последние годы магнитные наночастицы широко применяются в биомедицине [8, 52–54]. *In vitro* магнитные наночастицы используются для обнаружения, разделения клеток и белков [55–57], олигонуклеотидов [58], нуклеиновых кислот [59–61]. Магнитные носители применяются для очистки крови при аутоиммунных и воспалительных заболеваниях. Клетки T4 и T8 у ВИЧ-инфицированных пациентов были отделены с помощью магнитного разделения, что позволило изучать влияние различных препаратов на специфические типы клеток [62]. Магнитные наночастицы применяются для детектирования и мониторинга бактериальной, вирусной и других клеток в режиме реального времени

Известны работы, в которых магнитные наночастицы применяли для адресной доставки лекарственных препаратов [63, 64]. Авторы [65] наблюдали выделение инсулина из магнитного композита этиленвинилацетата путем применения низких частот осциллирующего магнитного поля. Используя тот же метод, выделяли декстраны из магнитных нанокомпозитов коллагена [66]. Существует много работ, описывающих использование магнитных частиц для гипертермии, в которых выявлен терапевтический эффект на нескольких типах опухолей путем выполнения экспериментов с животными [67, 68] или с помощью раковых клеток культур [69, 70]. Недавние исследования выявили их потенциал в моделях рака человека, таких как рак молочной железы [71]. Наночастицы оксида железа в сочетании с магнитно-резонансной томографией дают

контрастные изображения опухоли. Другой особенностью магнитных наночастиц, как уже было показано выше, является то, что они также могут содержать конкретное лекарство для терапии рака, что приводит к возможности объединить диагностику и терапевтические применения в той же системе [72].

Многофункциональные магнитные наночастицы нашли широкое применение в аналитической химии, физике, биомедицине и других областях, однако многие вопросы остаются неразрешёнными. Использование МНЧ в медицине предполагает решение задачи устранения токсичных наночастиц из организма и разработку методов доставки лекарств к поражённым органам. После того как эти проблемы будут разрешены, станет возможным более широкое клиническое применение, совершенствование диагностики, лечения и мониторинг заболеваний. Все это объясняет большой интерес специалистов различного профиля, в том числе и аналитиков, к применению таких систем в своих целях.

Список литературы

1. 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.
2. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
3. Сергеев Г. Б. Нанохимия : учеб. пособие. М. : КДУ, 2007. 336 с.
4. Кособудский И. Д., Симаков В. В., Ушаков Н. М., Юрков Г. Ю. Физическая химия наноразмерных объ-



- ектов : композиционные материалы. Саратов : Саратов. техн. ун-т, 2008. 230 с.
5. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // Chem. Comm. 2003. № 8. P. 927–934.
 6. Gao J., Gu H., Xu B. Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications // Acc. Chem. Res. 2009. Vol. 42, № 8. P. 1097–1107.
 7. Veiseh O., Gunn J. W., Zhang M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging // Adv. Drug. Deliv. Rev. 2010. Vol. 62. P. 284–304.
 8. Wilhelm C., Gazeau F. Universal cell labelling with anionic magnetic nanoparticles // Biomaterials. 2008. Vol. 29. P. 3161–3174.
 9. Sandhu A., Handa H., Abe M. Synthesis and applications of magnetic nanoparticles for biorecognition and point of care medical diagnostics // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 442001 (22 p.).
 10. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2161–2175.
 11. Ambashita R. D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance : A review // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 180. P. 38–49.
 12. Giakisikli G., Anthemidis A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // Anal. Chim. Acta. 2013. Vol. 789. P. 1–16.
 13. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Trans. Magn. 1981. Vol. 17, № 2. P. 1247–1248.
 14. Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 4447–4451.
 15. Pang S. C., Chin S. F., Anderson M. A. Redox Equilibria of iron oxides in aqueous – based magnetite dispersions: Effect of the pH and redox potential // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 311. P. 94–101.
 16. Pileni M. P. The Role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals // Nature Mater. 2003. Vol. 2. P. 145–150.
 17. Pileni M. P. Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol. 11, № 5. P. 323–336.
 18. Герман С. В., Иноземцева О. А., Маркин А. В., Метвалли Х., Хомутов Г. Б., Горин Д. А. Синтез гидрозольей магнетита в инертной атмосфере // Коллоид. журн. 2013. Т. 75, № 4. С. 534–537.
 19. Mello Donega C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals // Small. 2005. Vol. 1, № 12. P. 1152–1162.
 20. Couto G. G., Klein J. J., Schreiner W. H., Mosca D. H., Oliveira A. J. A., Zarbin A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 311. P. 461–468.
 21. Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Nature Mater. 2004. Vol. 3. P. 891–895.
 22. Yu W. W., Falkner J. C., Yavuz C. T., Colvin V. L. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts // Chem. Comm. 2004. P. 2306–2307.
 23. Бычкова А. В., Сорокина О. Н., Розенфельд М. А., Коварский А. Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 11. С. 1026–1050.
 24. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // Anal. Bioanal. Chem. 2014. Vol. 406. P. 377–399.
 25. Dios de A.S., Diaz-Garcia M.E. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 666. P. 1–22.
 26. Thanh N. T. K., Green L. A. W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications // Nano Today. 2010. Vol. 5. P. 213–230.
 27. Rios A., Zougagh M., Bouri M. Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review // Anal. Methods. 2013. Vol. 15. P. 23–32.
 28. Gupta A. K., Naregalkar R. R., Vaidua V. D., Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications // Nanomedicine. 2007. Vol. 2, № 1. P. 23–39.
 29. 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. Vol. 30, № 7. P. 1095–1108.
 30. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J. A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry : A review // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 674. P. 157–165.
 31. Tataj P., Gonzalez-Carreno T., Cerna C. J. Single-step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1620–1624.
 32. Santra S., Tapeç R., Theodoropoulou N., Dobson J., Hebard A., Tan W. Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion : the effect of nonionic surfactants // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 2900–2906.
 33. Sadjadi M. S., Fathi F., Farhadyar N., Zare K. Synthesis and characterization of multifunctional silica coated magnetic nanoparticles using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a mediator // J. Nano Res. 2011. Vol. 16. P. 43–48.
 34. Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1188. P. 140–147.
 35. Deng Y., Deng C., Yang D., Wang C., Fu S., Zhang X. Preparation, characterization and application of magnetic silica nanoparticle functionalized multi-walled carbon nanotubes // Chem. Comm. 2005. № 44. P. 5548–5550.



36. Zhang Y., Xu S., Luo Y., Pan S., Ding H., Li G. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 3664–3671.
37. Ansell R. J., Mosbach K. Magnetic molecularly imprinted polymer beads for drug radioligand binding assay // *Analyst.* 1998. Vol. 123. P. 1611–1616.
38. Wu Y., Zuo F., Zheng Z., Ding X., Peng Y. A Novel Approach to Molecular Recognition Surface of Magnetic Nanoparticles Based on Host-Guest Effect // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. Vol. 4. P. 738–747.
39. Erdem A., Sayar F., Karadeniz H., Guven G., Ozsoz M., Piskin E. Development of Streptavidin Carrying Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Electrochemical Nucleic Acid Sensor Systems // *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19. P. 798–804.
40. Li J., Wei X., Yuan Y. Synthesis of magnetic nanoparticles composed by Prussian blue and glucose oxidase for preparing highly sensitive and selective glucose biosensor // *Sensors Actuators B.* 2009. Vol. 139. P. 400–406.
41. Liu Z., Liu Y., Yang H., Yang Y., Shen G., Yu R. A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 533. P. 3–9.
42. Corr S. A., Rakovich Y. P., Gun'ko Y. K. Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications // *Nanoscale Res. Lett.* 2008. Vol. 3. P. 87–104.
43. Huang C., Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B.* 2008. Vol. 63. P. 437–444.
44. Huang C. Z., Xie W., Li X., Zhang J. P. Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS // *Microchim Acta.* 2011. Vol. 173. P. 165–172.
45. Suleiman J. S., Hu B., Peng H. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES // *Talanta.* 2009. Vol. 77. P. 1579–1583.
46. Zhai Y. H., He Q., Han Q., Duan S.E. Solid-phase extraction of trace metal ions with magnetic nanoparticles modified with 2,6-diaminopyridine // *Microchim Acta.* 2012. Vol. 178. P. 305–412.
47. Li J., Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S., Jiang G. Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe_3O_4 for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1180. P. 24–31.
48. Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1188. P. 140–147.
49. Bagheri H., Zandi O., Aghakhani A. Reprint of: Extraction of fluoxetine from aquatic and urine samples using sodium dodecyl sulfate-coated iron oxide magnetic nanoparticles followed by spectrofluorimetric determination // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 716. P. 61–65.
50. He Z. Y., Liu D. H., Li R. H., Zhou Z. Q., Wang P. Magnetic solid-phase extraction of sulfonyleurea herbicides in environmental water samples by Fe_3O_4 @dioctadecyl dimethyl ammonium chloride@silica magnetic particles // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 747. P. 29–35.
51. Sun L., Zhang G., Chen L., Liu J., Jin H., Xu H., Ding L. Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction // *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 638. P. 162–168.
52. Liu X. Q., Xing J. M., Guan Y. P., Shan G. B., Liu H. Z. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. Vol. 238. P. 127–131.
53. Hiergeist R., Andra W., Buske N., Hergt R., Hilger I., Richter U., Kaiser W. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 201. P. 420–422.
54. Astalan A. P., Ahrentorp F., Johansson C., Larsson K., Krozer A. Biomolecular reactions studied using changes in brownian rotation dynamics of magnetic particles // *Biosensors Bioelectron.* 2004. Vol. 19. P. 945–951.
55. Safarik I., Safarikova M. Use of magnetic techniques for the isolation of cells // *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl.* 1999. Vol. 722. P. 33–53.
56. Bucak S., Jones D. A., Laibinis P. E., Hatton T. A. Protein Separations Using Colloidal Magnetic Nanoparticles // *Biotechnol. Prog.* 2003. Vol. 19. P. 477–484.
57. Ma Z., Guan Y., Liu H. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 301. P. 469–477.
58. Horák D., Rittich B., Safa J., Spanová A., Lenfeld J., Benes M. J. Properties of RNase an immobilized on magnetic poly(2-hydroxyethyl methacrylate) microspheres // *Biotechnol. Prog.* 2001. Vol. 17. P. 447–452.
59. Boom R., Sol C. J. A., Salimans M. M. M., Jansen C. L., Van Dillen P. M. E., Van Der Noordaa J. Rapid and simple method for purification of nucleic acids // *J. Clin. Microbiol.* 1990. Vol. 28. P. 495–503.
60. Elaissari A., Holt L., Meunier F., Voisset C., Pichot C., Mandrand B., Mabilat C. Hydrophilic and cationic latex particles for the specific extraction of nucleic acids // *J. Biomater. Sci. Polym.* 1999. Vol. 10. P. 403–420.
61. Pinto A. D., Forte V. T., Guastadisegni M. C., Martino C., Schena F. P., Tantillo G. A comparison of DNA extraction methods for food analyses // *Food. Control.* 2007. Vol. 18. P. 76–80.
62. Ugelstad J., Prestivik W.S., Stenstad P., Kilaas L., Kvalheim G. Selective cell separation with monosized magnetizable polymer beads // *Magnetism in Medicine :*



- A Handbook / ed. A. Nowak. 1998. Wiley ; N.Y. ; Berlin. P. 471.
63. Fang C., Zhang M. Multifunctional magnetic nanoparticles for medical imaging applications // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 6258–6266.
 64. Zablotskaya A., Segal I., Lukevics E., Maiorov M., Zablotsky D., Blums E., Shestakova I., Domracheva I. Water-soluble magnetic nanoparticles with biologically active stabilizers // J. Magn. Magn. Mat. 2009. Vol. 321. P. 1428–1432.
 65. Kost J., Wolfrum J., Langer R. Magnetically enhanced insulin release in diabetic rats // J. Biom. Mat. Res. 1987. Vol. 21. P. 1367–1373.
 66. Paoli V. M., Lacerda S. H. P., Spinu L., Ingber B., Rosenzweig Z., Rosenzweig N. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 5894–5899.
 67. Luderer A. A., Borrelli N. F., Panzarino J. N., Mansfield G. R., Hess D. M., Brown J. L., Barnett E. H. Glass-ceramic-mediated, magnetic field-induced localized hyperthermia: response of a murine mammary carcinoma // Radiat. Res. 1993. Vol. 94. P. 190–198.
 68. Mouaziz H., Veyret R., Theretz A., Ginot F., Elaissari A. Aminodextran containing magnetite nanoparticles for molecular biology applications: preparation and evaluation // J. Biomed. Nanotechnol. 2009. Vol. 5. P. 1–10.
 69. Liu T. Y., Hu S. H., Liu K. H., Liu D. M., Chen S. Y. Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: effect of Fe₃O₄ and PVA // J. Control. Release. 2008. Vol. 126. P. 228–236.
 70. Chan D. C. F., Kirpotin D. B., Bunn P. A. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 122. P. 374–378.
 71. Jin H., Kang K. A. Application of novel metal nanoparticles as optical/thermal agents in optical mammography and hyperthermic treatment for breast cancer // Adv. Exp. Med. Biol. 2007. Vol. 599. P. 45–52.
 72. Medeiros S. F., Santos A. M., Fessi H., Elaissari A. Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications // Intern. J. Pharmaceut. 2011. Vol. 403. P. 139–161.

УДК 541.646620.183

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Кленин, И. В. Федусенко

Саратовский государственный университет
E-mail: FedusenkoIV@info.sgu.ru



Сформулирована проблема структуры растворов кристаллизующихся полимеров. Вследствие различия морфологических форм кристаллитов в конденсированном полимере в визуальном прозрачном растворе кристаллизующегося полимера в широком диапазоне температур и концентраций присутствуют надмолекулярные частицы, представляющие собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов. Ансамбль надмолекулярных частиц влияет на физико-химические, технологические и эксплуатационно-потребительские свойства растворов.

Ключевые слова: фазовый анализ, кривая ликвидуса, растворы кристаллизующихся полимеров, надмолекулярные частицы, поливиниловый спирт.

Structure of Crystallizable Polymer Solutions

V. I. Klenin, I. V. Fedusenko

The problem of the structure of solutions of crystallizable polymers is stated. Due to differences in the morphological forms of the crystallites in a condensed polymer, supramolecular particles occur in a visually transparent solution of a crystallizable polymer within a wide range of temperatures and concentrations, these particles being fragments of the most perfect crystallites. This ensemble of supramolecular particles affects the physicochemical, technological, operational and consumer properties of such solutions.

Key words: phase analysis, liquidus curve, solutions of crystallizable polymers, supramolecular particles, polyvinyl alcohol.

Полное растворение кристаллизующегося полимера происходит в условиях, отвечающих конфигуративной точке на диаграмме состояния вне бинарной кривой для бинарных систем (вне области фазового разделения аморфного типа на квазибинарном сечении полиарной системы) и выше кривой ликвидуса.

Вследствие особенности кристаллизации макромолекул в образце конденсированного полимера существуют кристаллиты различных морфологических форм с характерной для них кривой ликвидуса.

Кривая ликвидуса, соответствующая самым совершенным кристаллитам, доля которых очень мала (~0,1 вес.%), значительно сдвинута влево, т.е. в область малых концентраций полимера и высоких температур.

О завершении процесса растворения полимера часто судят по достижении визуальной прозрачности и однородности системы полимер+растворитель. Однако методом спектра мутности на обычных колориметрах определяются параметры (средний размер, чис-