

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РАН

*На правах рукописи*

ШАФИГУЛИНА АЛЕВТИНА ДАМИРОВНА

**Жидкостная хроматография и масс-спектрометрия наночастиц серебра,  
синтезированных в обратно-мицеллярных растворах**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. Ларионов Олег Георгиевич

д.х.н., проф. Буряк Алексей Константинович

МОСКВА 2015

## Содержание

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	7
1. Обзор литературы.....	13
1.1. Понятие наночастицы (НЧ).....	13
1.2. Методы получения НЧ .....	14
1.2.1. Общая характеристика методов синтеза НЧ .....	14
1.2.2. Синтез НЧ в обратных мицеллах.....	15
1.2.2.1. Общая характеристика методов получения НЧ в обратно- мицеллярных растворах.....	15
1.2.2.2. Синтез НЧ Ag в обратно-мицеллярных растворах .....	22
1.2.2.3. Радиационно-химический метод синтеза НЧ в обратно-мицеллярных растворах .....	23
1.2.2.4. Биохимический метод синтеза НЧ в обратно-мицеллярных растворах .....	27
1.3. Методы исследования НЧ .....	31
1.3.1. Общая характеристика методов исследования НЧ.....	31
1.3.2. Исследование обратно-мицеллярных растворов НЧ методами жидкостной хроматографии.....	33
1.3.2.1. Эксклюзионная (ситовая) хроматография .....	34
1.3.2.2. Обращенно-фазовая хроматография .....	39
1.3.2.3. Нормально-фазовая хроматография.....	41
1.3.3. Исследование адсорбции НЧ на различных носителях и свойств нанокомпозитных материалов .....	44
1.3.4. Исследование НЧ масс-спектрометрическими методами .....	46
1.3.4.1. Подбор оптимальных условий масс-спектрометрического анализа НЧ .....	48
1.3.4.2. Определение размерных характеристик НЧ масс- спектрометрическими методами .....	49

1.3.4.3. Разработка и модификация масс-спектрометрического оборудования для анализа НЧ .....	49
1.3.4.4. Исследование процессов кластерообразования НЧ в условиях ионизации.....	50
1.3.4.5. Практическое применение НЧ в масс-спектрометрических исследованиях.....	52
1.4. Оптические свойства НЧ металлов .....	53
1.4.1. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) .....	53
1.5. Применение НЧ серебра.....	55
Заключение по главе 1 .....	57
2. Экспериментальная часть.....	58
2.1. Объекты исследования .....	58
2.2. Методы исследования.....	62
2.2.1. Спектрофотометрия .....	62
2.2.2. Эксклюзионная хроматография (ЭХ). .....	62
2.2.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).....	64
2.2.3.1. Исследование адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярного раствора на поверхностях полярного (силикагеля МСА-750) и неполярного (Pronto SIL 120-5C18 AQ) сорбентов методом ВЭЖХ.....	64
2.2.3.2. Расчет термодинамических характеристик адсорбции НЧ Ag из ОМ растворов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФХ) .....	66
2.2.3.3. Изучение сорбционной способности НЧ Ag, полученных химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах, приготовленных с использованием различных образцов поверхностно-активного вещества АОТ, в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. ....	68
2.2.4. Масс-спектрометрия с активированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ/ПАЛДИ).....	69
2.3. Оценка погрешностей измерения определяемых величин .....	69
2.3.1. Жидкостная хроматография.....	69
2.3.2. Масс-спектрометрия .....	70

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	72
3.1. Спектрофотометрия.....	72
3.2. Эксклюзионная хроматография (ЭХ).....	73
3.2.1. Размерные характеристики НЧ Ag, синтезированных в обратно-мицеллярных растворах.....	73
3.2.2. Исследование стабильности НЧ Ag, синтезированных в обратно-мицеллярных растворах, при их хранении.....	78
3.3. Изучение адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярных растворов на сорбентах различной полярности в хроматографических условиях.....	84
3.3.1. Полярный сорбент силикагель МСА-750.....	84
3.3.1.1. Расчет количества адсорбционных центров на поверхности силикагеля МСА-750.....	86
3.3.2. Неполярный сорбент Pronto SIL 120-5C18 AQ.....	90
3.4. Определение термодинамических характеристик адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярных растворов в условиях ВЭЖХ.....	96
3.5. Исследование обратно-мицеллярных растворов НЧ Ag, полученных реакцией химического восстановления, методом ВЭЖХ.....	105
3.6. Масс-спектрометрическое исследование поверхностно-активного вещества АОТ, обратно-мицеллярных растворов соли Ag и НЧ Ag, полученных методом химического синтеза.....	108
3.6.1. Обратно-мицеллярные растворы АОТ/изооктан.....	108
3.6.2. Обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag, полученных методом химического синтеза.....	110
3.6.3. Обратно-мицеллярные растворы соли $Ag[NH_3]_2NO_3$ .....	119
Выводы.....	125
Список использованных источников.....	127

## Список сокращений и условных обозначений

### Сокращения

АОТ	бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВПМС	времяпролетная масс-спектрометрия
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГЦК	гранцентрированная кубическая кристаллическая решетка
ИСП (-МС)	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования
МАЛДИ (-МС)	масс-спектрометрия с инициированной матрицей лазерной десорбцией/ионизацией
МСС	металлсодержащее соединение
НФ	неподвижная фаза
НФХ	нормально-фазовая хроматография
НЧ	наночастица
об. %	объемный процент
ОМ	обратная мицелла
ОМ раствор	обратно-мицеллярный раствор
ОФХ	обращенно-фазовая хроматография
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПАЛДИ (-МС)	масс-спектрометрия с инициированной поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией
ППР	поверхностный плазмонный резонанс
ПСС	полистирольный стандарт
ПФ	подвижная фаза
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
рхНЧ	наночастицы, полученные методом радиационно-химического синтеза

СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГФ	тетрагидрофуран
ТХА	термодинамические характеристики адсорбции
ТЭМ	трансмиссионная электронная микроскопия
УФ	ультрафиолет
ФКС	фотонная корреляционная спектроскопия
хНЧ	наночастицы, полученные методом химического синтеза
ЦТАБ	цетилтриметиламмоний бромид
ЭХ	эксклюзионная хроматография

### **Условные обозначения**

$\lambda$	длина волны
$\omega$	степень гидратации
i-C8	изооктан
m/z	отношение масса/заряд
Qr	кверцетин
$T_{col}$	температура колонки
$t_R$	время удерживания
$V_R$	объем удерживания
$V_R'$	исправленный объем удерживания

## Введение

**Актуальность темы.** В последнее время в мировой науке возрос интерес к изучению наноразмерных объектов, в частности, наночастиц (НЧ) различной природы. Это связано с возникновением аномальных свойств материалов при переходе к наноразмерному состоянию. Разработка новых методов синтеза и исследование свойств нанообъектов позволяет получать высокоэффективные нанокompозитные материалы с заданным набором свойств, значительно снизив при этом расход дорогостоящих компонентов. В то же время в связи с тем, что производство наноматериалов и их использование в различных областях в последнее время приобретает все большие масштабы, возникает вопрос о последствиях использования таких материалов для окружающей среды. По этой причине исследование и совершенствование существующих методов синтеза наночастиц и изучение их физико-химических свойств является актуальной проблемой современной науки и ее бурно развивающегося направления – нанотехнологии.

Одним из перспективных методов получения НЧ является метод синтеза в нанореакторах на основе обратных микроэмульсий типа «вода в масле» или в обратных мицеллах. Использование данного метода синтеза позволяет получать стабильные НЧ с узким распределением по размерам, что является важной характеристикой, так как физико-химические свойства НЧ зависят от их размеров. Данный метод успешно использовался для получения НЧ различного состава (металлических, биметаллических, оксидов и др.). Кроме того, такие НЧ хорошо адсорбируются на поверхностях различных носителей, что имеет важное значение для получения нанокompозитных материалов.

Особый интерес представляют НЧ серебра, так как в настоящее время они находят широкое применение в различных областях, в том числе в производстве антимикробных фильтров и покрытий. Вместе с тем, свойства наночастиц, влияющие на их токсичность, изучены недостаточно, и

исследование этих свойств в целях предупреждения неблагоприятных последствий масштабного производства и широкого использования наночастиц является важной задачей.

Проблема применения методов жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии для исследования обратнo-мицеллярных растворов НЧ является актуальной, так как эти методы позволяют исследовать данные растворы без предварительной пробоподготовки, такой как высушивание, удаление стабилизирующей оболочки мицеллообразующего поверхностно-активного вещества с поверхности НЧ, что может привести к изменению структуры и свойств полученных НЧ. С помощью этих методов исследования можно изучать как процесс синтеза НЧ в таких сложных и многокомпонентных системах, как обратные микроэмульсии, так и характеристики полученных частиц (размеры, химию поверхности, взаимодействие с различными сорбентами и др.). Применение методов жидкостной хроматографии позволяет получать информацию о размерах синтезированных НЧ (эксклюзионная хроматография), изучать кинетику их образования, определять состав обратнo-мицеллярного раствора на различных стадиях протекания синтеза, детально исследовать адсорбцию НЧ из обратнo-мицеллярного раствора на поверхностях различных сорбентов. Использование метода масс-спектрометрии дает возможность изучать влияние состава и чистоты различных компонентов обратнo-мицеллярного раствора, например, поверхностно-активного вещества, на протекание синтеза НЧ.

Результаты этих исследований могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза НЧ и получения нанокомпозитных материалов.

**Цель и задачи исследований:** Основной целью диссертационной работы являлось изучение физико-химических характеристик наночастиц серебра, синтезированных в обратнo-мицеллярных растворах, методами



хроматографии и масс-спектрометрии для оптимизации процессов их синтеза и применения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

1. Определить размерные характеристики НЧ серебра, синтезированных в обратно-мицеллярных растворах, и изучить изменение размеров НЧ в зависимости от срока хранения растворов.
2. Исследовать процесс адсорбции НЧ серебра из обратно-мицеллярного раствора на поверхностях полярного и неполярного сорбентов в условиях хроматографического процесса.
3. Изучить влияние условий проведения хроматографического анализа на удерживание НЧ серебра и других компонентов обратно-мицеллярного раствора и определить их термодинамические характеристики адсорбции.
4. Масс-спектрометрическим методом исследовать компоненты обратно-мицеллярных растворов НЧ серебра, включая наночастицы, состав водного пула и стабилизирующую оболочку молекул поверхностно-активного вещества.

#### **Научная новизна:**

1. Методом эксклюзионной хроматографии определены размерные характеристики НЧ серебра, полученных радиационно-химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах со значениями степени гидратации ( $\omega$ ) от 2 до 20;
2. Изучен процесс адсорбции НЧ серебра, полученных радиационно-химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах со значением степени гидратации 8, на поверхностях полярного (силикагель МСА-750) и неполярного (ProntoSIL 120-5 C18 AQ) сорбентов в хроматографических условиях;

3. Впервые экспериментально определены термодинамические характеристики адсорбции НЧ серебра, полученных радиационно-химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах со значениями степени гидратации 2 и 8, в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ;
4. Впервые методом масс-спектрометрии с инициированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией исследованы НЧ серебра, полученные методом химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах, стабилизированные оболочкой молекул поверхностно-активного вещества АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия).

**Практическая значимость работы:** Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза НЧ серебра в обратно-мицеллярных растворах и получения нанокompозитных материалов, применяемых в медицине, катализе, строительстве, аналитической химии.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Размерные характеристики НЧ серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах ( $\omega$  от 2 до 20), определенные методом эксклюзионной хроматографии, и их изменение при хранении растворов в течение года. Исследованные растворы содержат две фракции частиц в размерном диапазоне 1,6-5,3 нм (первая фракция) и 13-32 нм (вторая фракция).
2. Результаты исследования адсорбции НЧ серебра, синтезированных методом радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах ( $\omega 8$ ), на поверхностях полярного (силикагель МСА-750) и неполярного (ProntoSIL 120-5 C18 AQ) сорбентов в хроматографических условиях.

3. Термодинамические характеристики адсорбции НЧ серебра, синтезированных методом радиационно-химического синтеза в обратном-мицеллярных растворах ( $\omega_2$  и  $\omega_8$ ), рассчитанные из экспериментальных данных, полученных в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на поверхности сорбента ProntoSIL 120-5 C18 AQ (силикагеля с привитыми углеводородными группами  $-C_{18}H_{37}$ ).
4. Результаты исследования методом масс-спектрометрии с инициированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией НЧ серебра, синтезированных химическим методом в обратном-мицеллярных растворах, приготовленных из различных образцов поверхностно-активного вещества АОТ.

**Апробация работы:** Результаты работы докладывались на VII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2012» (Москва, 2012 г.), Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, 2012 г.), 5-м Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем», (Москва, 2013 г.), Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.), Втором Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, 2013 г.), VIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2013» (Москва, 2013 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва – Клязьма, 2014 г.), XI International conference “Surface forces” (Verbilki, Moscow region, Russia, 2014), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (Санкт-Петербург, 2014 г.), Третьем Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов. Иониты – 2014» (Воронеж, 2014 г.), 6-м Всероссийском семинаре

«Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2015 г.), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015 г.), Четвертом Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2015 г.).

**Публикации:** По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК.

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Понятие наночастицы (НЧ)

Наноструктуры являются одним из наиболее актуальных объектов современной науки. Это связано с возникновением аномальных свойств вещества при переходе от микроразмерного к наноразмерному состоянию. Уровень развития физико-химических методов исследования на сегодняшний день позволяет достаточно детально изучать морфологию и свойства наноструктур. В то же время применение НЧ и других нанообъектов позволяет при экономии дорогостоящих веществ получать новые композитные материалы, обладающие необходимыми свойствами.

В литературе существует большое количество определений нанообъектов и НЧ, приведены различные классификации частиц по размерам [1-4] и различные типы наноструктур [4, 5].

Наиболее общее понятие нанообъекта – это физический объект, сильно отличающийся по свойствам от соответствующего массивного материала и имеющий как минимум один из характерных линейных размеров в нанодиапазоне (1-100 нм). Под наночастицей (НЧ) подразумевается квази-нульмерный нанообъект, у которого все характерные линейные размеры имеют данный порядок величины (1-100 нм). Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале [6].

## 1.2. Методы получения НЧ

### 1.2.1. Общая характеристика методов синтеза НЧ

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наноструктур как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монолитные матрицы [7]. Поскольку наноструктуры занимают промежуточное положение между истинными растворами и макросистемами, существуют два общих подхода к их получению – диспергационный и конденсационный.

Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров (механическое диспергирование в присутствии стабилизаторов, электроэрозионный метод, электрохимическое генерирование [8] и др.).

Конденсационные методы связаны с образованием частиц при фазовых переходах (криохимический синтез [9], золь-гелевый метод, синтез в полимерных матрицах [10], в обращенных микроэмульсиях [11, 12] и др.). Некоторые физические методы, широко используемые для получения металлических НЧ, по сути являются диспергационно-конденсационными, поскольку первой стадией является диспергирование металла до атомных размеров (испарение и создание определенного пересыщения), а затем конденсация (метод молекулярных пучков, аэрозольный метод и др.) [13].

Важнейшими условиями синтеза НЧ и других наноструктур являются:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы. Поэтому их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся НЧ.

2. Высокая химическая однородность НЧ, которая обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной НЧ, так и между частицами.

3. Монодисперсность НЧ. Для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо использовать частицы с достаточно узким распределением по размерам [14].

Вещество в наносостоянии очень реакционноспособно, т.к. обладает огромной удельной поверхностной энергией, поэтому НЧ легко могут агрегировать друг с другом, разрушаться, окисляться и т.д. С одной стороны – это положительный момент, т.к. есть масса применений этой особенности, в частности, для получения новых соединений с заданными свойствами, с другой – это сильно сокращает время их жизни. Для практического применения НЧ время их жизни должно быть достаточно велико, следовательно, наиболее ценными оказываются те методы, которые дают возможность получать достаточно стабильные частицы металла в наноразмерном состоянии [15].

### ***1.2.2. Синтез НЧ в обратных мицеллах***

#### ***1.2.2.1. Общая характеристика методов получения НЧ в обратном-мицеллярных растворах***

С начала 1980-х гг по настоящее время широкое развитие получил метод синтеза металлических и полупроводниковых НЧ в нанореакторах на основе обратных микроэмульсий типа «вода в масле» или обратных мицеллах (ОМ) [16]. Обратные мицеллы представляют собой сферические наноразмерные капли воды, стабилизированные в гидрофобной жидкой фазе за счет образования монослоя молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ) на их поверхности [8]. Использование данного метода синтеза позволяет контролировать размер и форму получаемых НЧ.

Авторы [17] предложили следующий постадийный механизм формирования НЧ в мицеллярной среде (рис. 1):

- 1) слияние мицелл;
- 2) химическая реакция содержимого мицелл;
- 3) формирование новой фазы;

4) внутримицеллярный рост образовавшегося кластера.

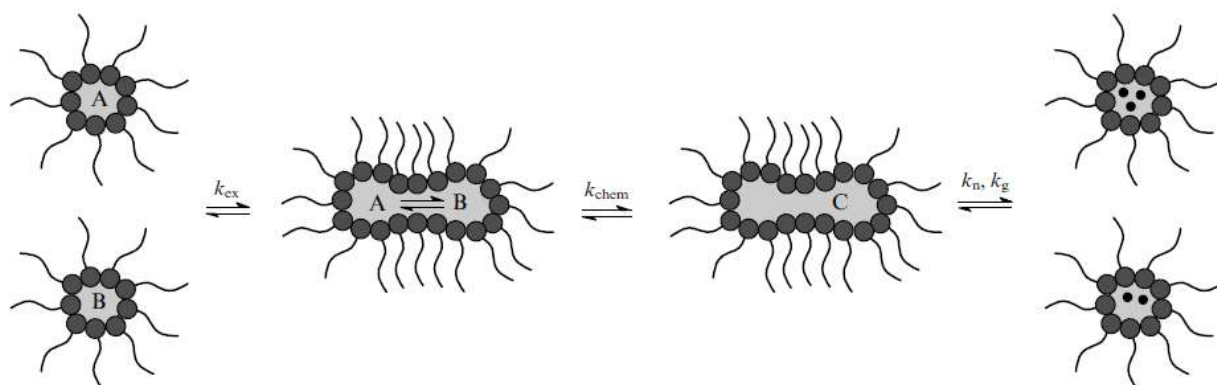
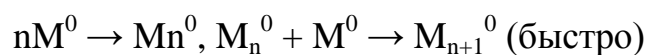


Рис.1. Механизм формирования НЧ в обращенных микроэмульсиях [18]

Кинетика процессов роста и растворения НЧ лимитируется химическими реакциями в полостях мицелл и адекватно описывается автокаталитической схемой, которая в обоих случаях включает в себя два маршрута. При росте частиц одним из маршрутов является медленное восстановление ионов металла до атомов в дисперсной водной фазе и их присоединение к частицам (1), другим — автокаталитическое восстановление через образование и редокс распад промежуточных комплексов ионов металла с восстановителем (Red) на поверхности частиц (2). При растворении частиц окислитель (Ox) образует поверхностные промежуточные комплексы с участием ионов металла (3) и без их участия (4) [19].



Авторами обзора [16] было выявлено, что наибольшее влияние на размер НЧ оказывают природа растворителя (дисперсионной среды), природа ПАВа и ко-ПАВа (при его наличии), добавка электролита, концентрации



реагентов, содержание воды. Важной характеристикой обратномиецеллярного раствора является степень гидратации ( $\omega$ ), она равна отношению молярных концентраций воды и ПАВ в растворе.

Наиболее широко используемые ПАВ для образования обратномиецеллярных систем – это цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), ди-*n*-дидодецилдиметиламмоний бромид (ДДАБ) (катионные ПАВ), Тритон X-100 (неионогенное ПАВ) и Аэрозоль ОТ (АОТ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, анионное ПАВ) [20]. Пав АОТ удобно тем, что благодаря наличию в его молекуле двух углеводородных цепей, для образования стабильных агрегатов с минимальным поверхностным натяжением между водой и органической фазой не требуется добавления ко-ПАВ [21].

При проведении химической реакции восстановления металлсодержащих соединений (МСС) в микроэмульсионных системах восстановителями наиболее часто служат неорганические (гидразин, тетрагидроборат натрия) или органические (формальдегид, глюкоза, цитраты и др.) вещества, традиционно используемые в этих целях [22].

Первыми материалами, синтезированными в ОМ, были полупроводниковые НЧ CdS и CdSe [23], металлические НЧ (Pt, Pd, Rh и Ir) были впервые получены данным методом в 1982 г [24]. С того времени было опубликовано огромное число работ по синтезу в ОМ НЧ различной природы, исследованию их свойств и применению в различных областях.

В работе [25] были синтезированы и исследованы монометаллические НЧ Co. Синтез проводили в ОМ растворе состава вода/АОТ/изооктан, в качестве восстановителя был использован NaBH<sub>4</sub>. Полученные НЧ имели размер 5,5 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и были стабильны на воздухе. Также НЧ Co были получены восстановлением Co<sup>2+</sup>-ионов с помощью боргидрида Na в системе вода/дидодецилдиметиламмоний бромид (ДДАБ)/толуол [26]. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и динамического светорассеяния было

изучено изменение размеров полученных НЧ в зависимости от концентрации соли ( $\text{CoCl}_2$ , прекурсор НЧ), мольного соотношения восстановителя и прекурсора НЧ и степени гидратации ОМ раствора ( $\omega$ ). Было получено, что размер НЧ: 1) возрастает от 3,8 до 4,2 нм с увеличением концентрации прекурсора от 3 до 6 мМ, 2) уменьшается от 4,9 до 3,2 нм при увеличении мольного соотношения  $\text{NaBH}_4 : \text{CoCl}_2$  от 3/1 до 5/1 и 3) возрастает от 3,7 до 4,3 нм при увеличении  $\omega$  от 0,8 до 1,25. Диапазон размеров полученных НЧ в среднем составлял  $\pm 10\%$ .

Авторами работы [27] был проведен синтез монодисперсных НЧ золота (прекурсор:  $\text{HAuCl}_4$ , восстановитель:  $\text{NaBH}_4$ ). Стабилизация эмульсии проводилась в помощью димерного ПАВ 2-гидрокси-1, 3-бис(октадецилдиметиламмоний) пропан дибромида, неполярный растворитель – гептан. Было показано, что полученные НЧ могут храниться в течение 2-х месяцев, размеры частиц составили 7,9 нм по данным трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и 15 нм по данным АСМ.

Очень интересные работы посвящены синтезу НЧ Ni [28] и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [29] и исследованию антибактериальной активности этих частиц. НЧ Ni были синтезированы в обращенных микроэмульсиях состава  $\text{H}_2\text{O}/\text{Triton X-100}/\text{циклогексан}$ , значения  $\omega$  составляли 5, 10, 15. В результате были получены стержневидные НЧ Ni размером 20-25 нм. В качестве тестовых бактерий для исследования антимикробных свойств были взяты *E. Coli*, *Lactobacillus*, *Staphilococcus Aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa* and *Bacillus Subtilis*. Минимальная концентрация НЧ Ni, при которой проявляется антимикробная активность в среднем составила 300 НЧ Ni на  $10^6$  бактерий [28]. Стержневидные НЧ  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  были получены в обращенных микроэмульсиях состава  $\text{H}_2\text{O}/\text{Triton X-100}/\text{циклогексан}/\text{поливинилпирролидон}$ . Размеры полученных НЧ составили 15 нм ( $\omega = 5$ ), 12 нм ( $\omega = 10$ ) и 22 нм ( $\omega = 15$ ) по данным ТЭМ. Минимальная концентрация НЧ, при которой появляется антимикробная активность, составила 0,4 мг/мл. По антибактериальным свойствам полученные НЧ Ni и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  оказались

сравнимы с антибиотиками, широко используемыми в настоящее время, такими как Ampicillin, Penicillin G, Streptomycin и др. [29].

Авторами работы [30] были получены монометаллические НЧ Fe и Co и биметаллические НЧ Fe/Pt и Co/Pt. Синтез проводился в обратномицеллярных системах состава H<sub>2</sub>O/полистирол-блок-поли(2-винилпиридин) (ПС-б-П2ВП)/толуол и H<sub>2</sub>O/полистирол-блок-поли(4-винилпиридин) (ПС-б-П4ВП)/толуол. Полученные НЧ наносились на разные подложки (Si/SiO<sub>2</sub>, MgO, Pt(111) текстурированные пленки). Было показано, что размеры нанесенных частиц составляют 2-12 нм, расстояние между частицами – 20-140 нм. Для биметаллических НЧ была обнаружена анизотропия магнитных свойств.

Металлические НЧ, синтезированные в обращенных микроэмульсиях, находят широкое применение в катализе. Работа [31] посвящена получению НЧ Pt, Co и Ni и исследованию их каталитической активности на примере реакции гидрирования бензола. 1) Синтез НЧ Pt и Co был проведен в ОМ растворе состава H<sub>2</sub>O/циклогексан/Brij 30 (полиоксиэтилен(4)лауриловый эфир), восстановитель – NaBH<sub>4</sub>, размер НЧ составил ≈ 4 нм. 2) Также был проведен синтез НЧ Pt и Ni в ОМ растворах состава H<sub>2</sub>O/циклогексан/Тритон X-100/2-пропанол (ко-ПАВ), восстановитель – гидразин. Полученные НЧ были нанесены на носитель γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В обоих случаях каталитическая активность композитных материалов, полученных при совместном нанесении НЧ (Pt и Co или Pt и Ni), превышала или была сравнима с каталитической активностью монокомпонентного материала. Во втором случае было обнаружено, что каталитическая активность зависит от способа осаждения НЧ, наилучший результат достигался при совместном осаждении НЧ Pt и Ni.

Большое число публикаций посвящено синтезу НЧ, обладающих уникальными магнитными свойствами. В работе [32] получены и исследованы НЧ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Синтез был проведен в обращенной микроэмульсии состава H<sub>2</sub>O/додецилбензилсульфонат натрия (Na

ДБС)/толуол. Авторы статьи определили, что размер получаемых НЧ можно контролировать в диапазоне 4-15 нм, варьируя состав микроэмульсии. С помощью метода ТЭМ высокого разрешения было определено распределение полученных НЧ по размерам ( $\pm 9\%$ ). Было показано, что полученные НЧ обладают суперпарамагнитными свойствами и могут быть применены в магнитно-резонансной томографии.

В работах [33, 34] были синтезированы и исследованы биметаллические НЧ Fe/Au типа «ядро/оболочка». Эти НЧ также проявляют суперпарамагнитные свойства, причем наличие слоя золота на железном ядре ингибирует окислительные процессы и повышает стабильность полученных НЧ. Синтез НЧ проводился в системе состава  $\text{H}_2\text{O}$ /цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)/октан, восстановитель –  $\text{NaBH}_4$ , в качестве прекурсора железа сначала был введен  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , затем была добавлена  $\text{HAuCl}_4$  в качестве прекурсора золота. Размер полученных биметаллических НЧ составил около 20 нм.

Было проведено много исследований по синтезу и свойствам НЧ оксидов металлов. В работе [35] описан синтез НЧ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в ОМ растворах состава  $\text{H}_2\text{O}$ /сорбитан моноолеат (Span 80)/гексан и  $\text{H}_2\text{O}$ /Span 80/октадецен с последующим отжигом при давлении, равном 1 атм. и  $t = 600, 800$  и  $1000$  °С. Была показана возможность использования полученных НЧ в качестве материала электрода для литиевых батареек. Авторы работы [36] проводили синтез НЧ  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  из оксалатов соответствующих металлов в ОМ растворах и исследовали влияние степени окисления металла в прекурсор на размер и морфологию получаемых НЧ оксидов. Синтез НЧ  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnO/Mn}$  в ОМ растворе состава  $\text{H}_2\text{O}$ /поливинилпирролидон/бутанол описан в работе [37]. Полученные НЧ охарактеризованы методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии. В работе [38] был проведен синтез НЧ  $\text{TiO}_2$  в обратных мицеллах Аэрозоля ОТ и исследована возможность извлечения НЧ из ОМ раствора с помощью сжатого  $\text{CO}_2$ .

Сжатый  $\text{CO}_2$  растворяется во многих органических растворителях, что приводит к увеличению их растворяющей способности по отношению к другим компонентам раствора. Разделение газовой ( $\text{CO}_2$ ) и жидкой фаз происходит при снижении давления. Было обнаружено, что на итоговый размер извлеченных НЧ оказывает влияние концентрация прекурсора и давление  $\text{CO}_2$ . При увеличении давления  $\text{CO}_2$  образуются более однородные частицы  $\text{TiO}_2$  меньшего размера.

Исследования [39, 40] посвящены синтезу полупроводниковых НЧ CdS. Авторы [40] для получения обращенной микроэмульсии использовали так называемое  $\text{CO}_2$ -переключаемое ПАВ N'-дидецил-N,N-диметилацетамид бикарбонат.  $\text{CO}_2$ -переключаемыми ПАВами являются длинноцепочечные алкиламины, в обычном состоянии они являются гидрофобными, а при пропускании большого количества  $\text{CO}_2$  через раствор они протонируются и становятся водорастворимыми, происходит разрушение обращенной микроэмульсии. Использование данного ПАВ при синтезе НЧ обеспечивает возможность практически полного удаления молекул ПАВ с поверхности полученных НЧ.

В работе [41] был проведен синтез НЧ  $\text{CaCO}_3$  в ОМ растворе состава  $\text{H}_2\text{O}/1,2$ -бис-(2-этилгексилоксикарбонил)-1-этан сульфонат кальция (Ca-OT)/циклогексан. ПАВ Ca-OT был получен реакцией обмена при смешивании р-ра АОТ в метаноле и водного раствора  $\text{CaCl}_2$ . При добавлении NaOH в ОМ раствор в водных пулах мицелл произошло образование  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , затем была проведена карбонизация ОМ раствора путем пропускания через него  $\text{CO}_2$ . Размер полученных НЧ составил около 62 нм (при  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ca-OT}] = 15$ ) и 194 нм (при  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ca-OT}] = 30$ ) по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Иногда при химическом восстановлении МСС в микроэмульсионных системах используют несколько восстановителей, например, в работе [42] был изучен процесс формирования и роста НЧ золота восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  в присутствии сульфита натрия и L-аскорбиновой кислоты (АК) в

несферических ОМ на основе Тритона X-100. Синтез состоял из двух основных этапов: образования зародышей будущих НЧ и выращивания из этих зародышей самих частиц. Такой синтез можно осуществить путем использования двух восстанавливающих агентов, при этом более сильный восстановитель ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) отвечает за формирование зародышей, а более слабый (АК) способствует их росту. Было показано, что форма образующихся НЧ зависит от степени гидратации раствора  $\omega$  (отношения концентраций воды и ПАВ) и отношения концентраций восстанавливающих агентов. В избытке АК образуются вытянутые НЧ с аксиальным соотношением примерно 1:5, а в недостатке АК образуются сферические частицы диаметром примерно 20-30 нм.

#### 1.2.2.2. Синтез НЧ Ag в обратно-мицеллярных растворах

В обзоре [18] обобщены традиционные и современные методы получения НЧ Ag и отдельный раздел посвящен методу синтеза в обратных мицеллах.

В работе [43] для оптимизации условия получения НЧ Ag реакцией серебряного зеркала в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{гексан}$  был применен метод фазовых диаграмм. Фазовые диаграммы были построены для систем гексан/глюкоза/AOT и гексан/ $(\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{OH})/\text{AOT}$ . По этим диаграммам было подобрано оптимальное соотношение  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{OH}$  и глюкозы и в результате были получены моодисперсные сферические НЧ Ag размером 10 нм.

Для получения НЧ Ag с контролируемым размером также были использованы обращенные микроэмульсии, стабилизированные сложными эфирами жирных кислот и сахарозы [44]. Размер полученных частиц зависел от температуры системы и от средней степени этерификации сложных эфиров.

Авторы работы [45] проводили сравнительный синтез НЧ Ag в системах состава 1)  $\text{H}_2\text{O}/\text{ЦТАБ}/\text{CHCl}_3$  с применением  $\text{NaBH}_4$  в роли восстановителя и 2)  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}$  (восстановитель – кверцетин). В

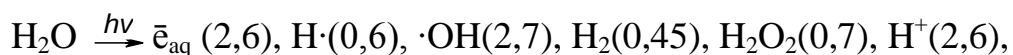
системах с АОТ произошло образование НЧ Ag с меньшими размерами (около 5 нм) и с более узким распределением по размерам. Также были исследованы антибактериальные и антигрибковые свойства полученных НЧ.

Работы [46, 47] посвящены исследованию физико-химических механизмов формирования, роста и самоорганизации НЧ Ag и Cu при их синтезе различными методами, в т.ч. в обратно-мицеллярных системах. В [46] показано, что формы нанокристаллов Ag и Cu соответствуют форме водного пула мицеллы АОТ. При увеличении количества восстановителя (гидразина) в системе на стадии зародышеобразования НЧ (для НЧ Cu, для НЧ Ag – в меньшей степени) наблюдалось формирование тетраэдрических нанокристаллов, способствующих образованию НЧ дисковидной формы с узким распределением по размерам.

В большинстве описанных работ по синтезу металлических НЧ в обратных микроэмульсиях восстановление ионов металлов в водном пуле мицеллы проводилось с использованием химических восстановителей. Также восстановление ионов металлов можно проводить фотохимическим [11, 18] и радиационно-химическим методами.

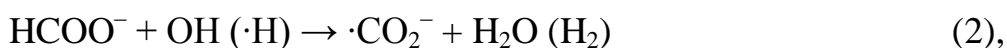
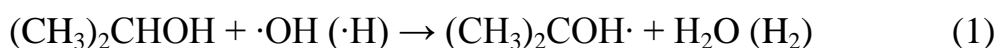
### 1.2.2.3. Радиационно-химический метод синтеза НЧ в обратно-мицеллярных растворах

*Радиационно-химическое восстановление* ионов металлов в водных и ОМ растворах осуществляется сольватированными электронами и другими радикальными частицами, которые генерируются при действии гамма-излучения в анаэробных условиях. В общем виде процесс генерации активных частиц может быть выражен в виде следующей схемы:



где в скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов продуктов радиолиза воды или разбавленных растворов (на 100 эВ поглощённой энергии) для лёгких видов излучения ( $\gamma$ -лучей или ускоренных электронов), линейная передача энергии для которых мала.

Образующиеся гидратированный электрон и атом водорода имеют высокие восстановительные потенциалы ( $-2,9$  и  $-2,3$  В, соответственно), а гидроксильный радикал, напротив, обладает высокой окислительной способностью ( $1,9$  В). Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов в водную фазу добавляют органические соединения (спирты или соли органических кислот), которые являются эффективными акцепторами радикалов  $\cdot\text{OH}$ . Их взаимодействие обеспечивает трансформацию сильного окислителя – радикала  $\cdot\text{OH}$  в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя. Атомы  $\cdot\text{H}$  также реагируют с органическими соединениями с образованием радикалов. Таким образом, при использовании, например, изопропилового спирта или формиат-ионов, в результате протекания реакций:



инициированных действием на обратно-мицеллярный раствор ионизирующего излучения, в нём генерируются только восстановительные частицы:  $\bar{e}_{\text{aq}}$  и радикалы  $(\text{CH}_3)_2\text{CON}\cdot$  и  $\cdot\text{CO}_2^-$ , их восстановительные потенциалы соответственно равны  $-1,4$  и  $-1,9$  В.

Установлено, что формированию стабильных НЧ металла предшествует ряд промежуточных стадий образования неустойчивых малых кластеров. В процессе их последовательного слияния формируются все более крупные частицы вплоть до появления наноразмерных металлических частиц. При использовании обратно-мицеллярных систем для синтеза НЧ не требуются стабилизирующие добавки (полимеры, тиолы).

Сформированные в бескислородных условиях в обратных мицеллах НЧ металлов после облучения обладают высокой стабильностью даже в присутствии кислорода воздуха [48-50].

Авторы работы [51] исследовали влияние величины  $\omega$ , рН водной фазы и присутствия кислорода на синтез НЧ серебра в обратно-мицеллярных растворах вода/АОТ/*n*-гептан. Образование НЧ с наибольшим выходом



происходило в анаэробных условиях и при значениях рН водной фазы 5,9-7. В растворах с  $\omega$ , равным 5 и 10, в бескислородных условиях наблюдалось образование анизотропных НЧ серебра.

В [52] было исследовано влияние длительности облучения на синтез НЧ серебра в присутствии кислорода воздуха. Было обнаружено, что при возрастании времени облучения ( $\omega = 3$ ) увеличивается размер получаемых частиц.

В работе [53] описан радиационно-химический синтез наночастиц Ag, Cu, Pd, Zn и биметаллических Cu/Ag при различном соотношении меди и серебра. Синтез проводился в бескислородных условиях. При хранении образцов Ag и Pd в течение 16 суток после облучения, методом спектрофотометрии было определено, что концентрация НЧ увеличилась, но изменения их структуры в растворе не происходило. Для мицеллярных растворов, содержащих биметаллические Cu/Ag частицы, наблюдалась зависимость кинетики формирования и стабильности наночастиц от соотношения концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  при постоянном значении их суммарной концентрации. Было исследовано влияние значения  $\omega$  на процесс формирования наночастиц Pd и Ag. В растворах с  $\omega = 1,5$  наблюдалось образование нестабильных частиц (по сравнению с большими значениями  $\omega$ ), что было объяснено меньшим содержанием свободной воды в мицеллах с  $\omega = 1,5$ . Авторами статьи [54] также методом спектрофотометрии было установлено, что при хранении ОМ растворов наночастиц палладия в течение 30 суток после облучения происходит увеличение концентрации и средних размеров полученных НЧ. При дальнейшем хранении образцов существенных изменений выявлено не было, поэтому был сделан вывод, что в течение 30 суток в системе устанавливается равновесие.

В исследовании [55] был проведён радиационно-химический синтез НЧ никеля в ОМ растворах. Облучение системы проводилось в аэробных условиях. Полученные частицы никеля имели сферическую форму, размеры порядка 1-100 нм. При хранении растворов в течение месяца произошёл

самопроизвольный процесс поверхностного окисления наночастиц Ni до NiO кислородом воздуха, но размер и форма частиц не изменились.

В работе [56] радиационно-химическим восстановлением в обратных мицеллах (при  $\omega = 1.5, 3$  и  $5$ ) были получены наночастицы платины, которые при нанесении на оксид алюминия могут использоваться в качестве катализатора реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода и орто-пара-конверсии водорода. По данным АСМ средние размеры полученных НЧ в растворах с  $\omega$ , равными 1.5, 3 и 5, составили соответственно 1.5, 2.2, и 2.8 нм. Наивысшую каталитическую активность проявили НЧ, полученные в растворе с  $\omega = 3$ .

В исследовании [57] было проведено сравнение свойств радиационно-химических НЧ серебра, полученных в обратных мицеллах, с найденными в литературе данными по свойствам этих же частиц, полученных в водных растворах. Было обнаружено, что НЧ серебра, синтезированные в микроэмульсионной системе, стабильны на воздухе в течение длительного периода: через 4 месяца после синтеза 25% частиц в растворе имеют размер 10 нм и менее. При проведении синтеза в водном растворе в присутствии поливинилсульфата в качестве стабилизатора интенсивность полосы поглощения наночастиц серебра уменьшилась на 85% при контакте в кислородом воздуха в течение 30 часов.

Авторы работы [58] также показали преимущества радиационно-химического синтеза НЧ в обращенных микроэмульсиях по сравнению с синтезом в водном растворе. Размеры частиц золота были определены методом динамического светорассеяния: НЧ, полученные в ОМ растворах, имели меньшие размеры и более узкое распределение по размерам.

Таким образом, радиационно-химический метод восстановления металлсодержащих соединений обладает рядом преимуществ: во-первых, вводимые в исходный раствор добавки не загрязняют образующиеся металлические золи, что неизбежно при использовании в качестве восстановителей  $\text{NaBH}_4$  и многих других традиционно применяемых для

этого химических соединений. Во-вторых, при облучении радикалы-восстановители генерируются равномерно по объему раствора, что позволяет избежать локальных пересыщений, создаваемых при обычном проведении восстановительной реакции. В-третьих, использование системы обратных мицелл при радиационно-химическом синтезе увеличило время жизни НЧ в присутствии кислорода воздуха до года и более [8].

#### 1.2.2.4. Биохимический метод синтеза НЧ в обратно-мицеллярных растворах

Также распространенным на сегодняшний день методом получения металлических НЧ в обращенных микроэмульсиях является метод *биохимического синтеза* [59]. Главное отличие этого метода состоит в том, что в нем в качестве восстановителей используются не обычно применяемые для этой цели химические реагенты (гидразин, боргидрид натрия, водород и др.), а природные биологически активные соединения – растительные пигменты из группы флавоноидов (преимущественно кверцетин (Qr, 3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонол), рутин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонол-3-рутинозид) и морин (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавонол)). При этом значительно упрощается процесс синтеза стабильных НЧ (его можно проводить в присутствии кислорода воздуха), наблюдается высокая степень превращения ионов металла и возможно использование широкого диапазона солей металлов для формирования НЧ. Последнее обусловлено хелатирующими свойствами флавоноидов в отношении ряда металлов: меди, цинка, алюминия, железа, кобальта, никеля и др., представляющих интерес с точки зрения применения НЧ этих металлов в области нанотехнологий [50].

Биохимический синтез обладает рядом преимуществ, важных для практического применения получаемых металлических НЧ. Во-первых, при биохимическом синтезе образование НЧ идет в растворе на воздухе, тогда как во многих других известных вариантах для получения НЧ необходимо создавать вакуум или атмосферу инертного газа. Во-вторых, оказывается возможным получать НЧ, стабильные в растворе на воздухе в течение

длительного времени (до нескольких лет), что весьма существенно как для исследования их свойств, так и для прикладных разработок. В-третьих, для некоторых металлов удастся повысить степень превращения ионов металла в НЧ по сравнению с достигаемой другими методами и уменьшить расход восстановителя. В-четвертых, применение природных восстановителей делает метод более экологически безопасным, так как в растворе, содержащем наночастицы, отсутствуют более или менее токсичные побочные продукты, и получаемые наночастицы не содержат токсичных примесей. Поэтому такое “биологическое” восстановление как основа для получения металлических наночастиц имеет хорошие перспективы применения в биологии, медицине и других областях, где важно обеспечить минимальную токсичность растворов наночастиц металлов для живых организмов [22].

В [22] было исследовано влияние различных факторов на протекание биохимического синтеза НЧ Ag, Au, Cu и Zn в ОМ растворах H<sub>2</sub>O/АОТ/изооктан. Скорость формирования, выход, размеры и стабильность НЧ зависят от концентраций соли металла и флавоноида, концентрации АОТ, степени гидратации, состава соли металла. При увеличении концентрации соли металла возрастают скорость формирования и выход НЧ, также увеличивается средний размер НЧ и их полидисперсность. Два последних параметра увеличиваются также с увеличением степени гидратации: при  $\omega$ , превышающей некоторое пороговое значение, уменьшается стабильность системы. Изменение концентрации АОТ мало влияет на скорость формирования и выход НЧ, однако чрезмерное уменьшение его концентрации приводит к уменьшению стабильности системы. Влияние концентрации АОТ на размеры частиц зависит от концентрации ионов металла: так, для НЧ Ag при большой концентрации ионов серебра оно не проявляется, при малой их концентрации увеличение концентрации АОТ приводит к уменьшению среднего размера НЧ. Существенным параметром является также состав соли металла. Заметное увеличение скорости

формирования и выхода НЧ наблюдается при переходе от простой соли серебра (нитрата) к комплексной (диамминнитрату). Для других металлов – меди, цинка, кобальта и никеля – НЧ образуются лишь при взаимодействии флавоноидов с тетрааминнитратами этих металлов, но не с простыми солями, независимо от природы аниона (сульфаты или нитраты).

В работах [60, 61] химическим восстановлением в микроэмульсионной системе  $Fe^{2+} + Qr (H_2O)/AOT/изооктан$  были получены НЧ железа. Методами переменного-токовой вольтамперометрии и спектрофотометрии было подтверждено, что формирование НЧ металлов в организованных мицеллярных системах происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона в тройном кислородсодержащем металлокомплексе с частичным переносом заряда  $[Me^{n+}...Qr...O_2]$ . Комплексы кверцетина с  $Fe^{2+}$  идентифицированы спектрофотометрически по батохромному смещению полосы оптического поглощения  $Qr$  в присутствии ионов железа и по изменению потенциала восстановления молекулы кислорода в этих растворах. В работе [62] методом спектрофотометрии также было подтверждено, что в процессе формирования НЧ серебра в обратных мицеллах принимают участие комплексы с переносом заряда между молекулой кислорода, кверцетина и ионом серебра  $[Qr...O_2...Ag^+]$ . Таким образом, проведение биохимического синтеза металлических НЧ возможно только в присутствии молекулярного кислорода.

Авторами работы [57] был проведён биохимический синтез НЧ серебра в обратных мицеллах с использованием кверцетина. Методом динамического светорассеяния были определены размеры обратных мицелл, содержащих полученные НЧ. Было обнаружено, что в течение первых четырёх недель после синтеза в растворе присутствуют 2 фракции НЧ: с размерами до 2 и около 30 нм. Через 4 месяца происходит образование более крупных частиц с размерами 100-560 нм, на их долю приходится около 35% всех частиц. Также было проведено сравнение полученных результатов с литературными данными для НЧ, полученных в обратно-мицеллярных системах

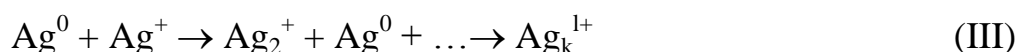
$\text{Ag}^+/\text{AOT}/\text{изооктан}$  и  $\text{Ag}^+/\text{AOT} + \{\text{бис}(2\text{-этилгексил)сульфосукцинат серебра (далее AgAOT)}\}/\text{изооктан}$  с использованием в качестве восстановителей боргидрида натрия и гидразина [63]. В случае, когда в системе присутствует только одно ПАВ (AOT), образуются нестабильные НЧ серебра, которые агрегируют в течение часа после их образования до размеров 600-650 нм. При введении серебра в оболочку мицеллы путём частичной замены натриевой соли AOT на AgAOT образуются НЧ серебра со средним размером 2,7 нм (при  $\omega = 5$ ). При сравнении данных по выходам НЧ был сделан вывод о том, что кверцетин (выход  $\approx 70\%$ ) является более эффективным восстановителем для проведения синтеза, чем  $\text{NaBH}_4$  (выход  $\approx 10\%$ ) и гидразин (выход может составить до 100%, но при большом избытке восстановителя) и менее токсичным.

В работе [64] методом биохимического восстановления кверцетином в обратных мицеллах AOT были получены наночастицы серебра и меди, спектрофотометрическим методом изучена кинетика их формирования, исследованы бактерицидные (Ag) и каталитические (Cu) свойства. Бактерицидные свойства НЧ серебра изучены в жидкой среде (в краске) и было установлено, что антимикробное действие наночастиц начинает проявляться при очень низких концентрациях ( $1,6 - 6,5 \cdot 10^{-4}\%$  в пересчёте на ионы  $\text{Ag}^+$ ). Каталитические свойства полученных НЧ меди были изучены на примере реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в *транс*-1,4-дихлорбутен-2, которая используется в промышленном процессе получения хлоропрена. Каталитическая активность (отношение количества моль продукта к атому меди в час) стабильных НЧ меди в мицеллярном растворе (гомогенный катализ) и при их осаждении на неорганические адсорбенты –  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (гетерогенный катализ) в несколько раз превышает величину каталитической активности, измеренную для традиционно используемых в этом процессе катализаторов – ультрадисперсных частиц (УДЧ) меди и нафтената меди. При гомогенном катализе на стабильных НЧ меди

происходит образование побочного продукта – изооктанола, но для частиц, осаждённых на неорганических носителях, этот процесс не наблюдался.

Очень важной проблемой является изучение процессов формирования и роста НЧ, а также механизма реакции восстановления МСС при получении НЧ химическими методами. Для исследования реакций комплексообразования кверцетина и других флавоноидов с ионами металлов чаще всего используется метод спектрофотометрии [22, 62, 65-66] или теоретический анализ [67].

Исходя из спектрофотометрических данных, авторы работы [22] предложили следующую вероятную последовательность реакций, протекающих при взаимодействии кверцетина с ионами серебра в мицеллярном растворе:



Вначале образуется комплекс кверцетина с катионом серебра (I), затем этот комплекс распадается с образованием атома серебра и окисленного кверцетина (II), затем атомы и ионы серебра ассоциируют с образованием наночастиц (III).

### 1.3. Методы исследования НЧ

#### 1.3.1. Общая характеристика методов исследования НЧ

В настоящее время существует большое число физико-химических методов исследования наноразмерных частиц. Основными из них являются:

1. Электронная микроскопия (просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ)). Данные методы основаны на взаимодействии проходящего (ПЭМ) или отражённого (СЭМ) пучка электронов с исследуемым образцом.

2. Сканирующая зондовая микроскопия (сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, STM), атомно-силовая микроскопия (АСМ, AFM),

сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (SNOM)) Данные методы основаны на взаимодействии зонда (иглы) кантилевера микроскопа с поверхностью исследуемого образца.

3. Спектрофотометрия в УФ- и видимой области спектра (основана на измерении интенсивности поглощения исследуемого образца в зависимости от длины волны падающего света; применение этого метода возможно как в растворе, так и в твердотельном варианте для исследования нанокластеров, поверхности твердого тела и адсорбированных на ней атомов, молекул и кластеров).

4. Динамическое рассеяние света (фотонная корреляционная спектроскопия, ФКС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

5. Спектральные методы анализа – методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (электронная Оже-спектроскопия (AES), фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектрометрия) [2, 68-70].

6. Хроматографические методы, которые позволяют получать информацию не только о размерах НЧ и их адсорбционной способности, но и о влиянии физико-химических свойств поверхности носителей на функциональную активность получаемых нанокompозитных материалов.

7. Фракционирование в поперечном потоке (field flow fractionation, FFF) – данный метод как правило используется для определения размерных характеристик и препаративного разделения дисперсных частиц [71, 72].

Спектрофотометрия, ФКС, хроматографические методы и фракционирование в поперечном потоке позволяют работать с исходными растворами наночастиц без дополнительной пробоподготовки. Из данных хроматографических методов можно получить информацию как о самих НЧ



(размер, полидисперсность, адсорбционные свойства поверхности НЧ), так и об окружающей её среде, толщине двойного электрического слоя вблизи наночастицы, когда она находится в растворе, или об изменении сорбционных свойств носителя, на поверхности которого закреплены НЧ [8, 50].

### ***1.3.2. Исследование обратно-мицеллярных растворов НЧ методами жидкостной хроматографии***

В литературе существует 3 основных определения хроматографии. Хроматография – это 1) наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся движущихся относительно друг друга фаз; 2) процесс дифференциального многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов смесей этих веществ или частиц; 3) метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз [73, 74]. Компоненты смеси, распределяющиеся предпочтительно в стационарной (неподвижной) фазе движутся медленнее компонентов, распределяющихся, в основном, в подвижной фазе [75].

В общем случае к жидкостной хроматографии относят все хроматографические методы, в которых подвижной фазой является жидкость [73, 76]. Жидкостная хроматография используется в двух аспектах: во-первых, как аналитический метод при исследовании процессов, протекающих в многокомпонентных системах, например, при исследовании протекания каталитических или адсорбционных процессов, когда она является единственным методом определения качественного и количественного состава таких систем, идентификации вновь образующихся соединений и т.д. Во-вторых, как физико-химический метод исследования,

процессов, происходящих в гетерогенных системах на границе раздела твердое тело – жидкость.

Для исследования НЧ в различных средах, в частности, в обратном-мицеллярных системах могут быть использованы нормально-фазовая (НФХ), обращенно-фазовая (ОФХ) и эксклюзионная (ЭХ, ситовая, гель-проникающая) хроматография. В отличие от мицеллярной хроматографии, где мицеллярный раствор используют в качестве элюента [73, 77], при исследовании мицеллярных растворов мицеллы являются объектом исследования.

#### 1.3.2.1. Эксклюзионная (ситовая) хроматография

Эксклюзионная (ситовая) хроматография – жидкостная хроматография, при которой неподвижной фазой служит пористое тело или гель (гель-проникающая хроматография) и разделение смеси веществ происходит в результате различия в размерах молекул веществ и (или) их форме и способности проникать в поры неподвижной фазы [73].

Использование ситовой хроматографии позволяет определять распределение обратных мицелл по размерам и, при соответствующей калибровке, размеры мицелл [50].

Уже в 70-х годах XX века почти сразу после появления эксклюзионной хроматографии, используемой в основном для определения молекулярно-массового распределения полимеров, этот метод стали использовать для определения размеров неорганических коллоидов. Дж. Киркланд опубликовал результаты по исследованию методом эксклюзионной хроматографии силиказолей с размерами частиц от 1.5 до 30 нм [78]. Применяя эксклюзионную хроматографию к наноразмерным объектам стремятся исключить адсорбционные и специфические взаимодействия материала колонки с НЧ, вводя в состав подвижной фазы различные ПАВ, пассивирующие поверхность НЧ, а так же предъявляются особые требования к самой колонке, наиболее существенным из которых является диаметр пор

(в различных работах применялись сорбенты с диаметром пор до 1000 Å) [8]. Имея ряд НЧ с известными диаметрами, можно проводить градуировку по ним и определять диаметры и монодисперсность неизвестных образцов. Размеры НЧ, используемых для калибровки, обычно определяются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которая дает размеры непрозрачной части НЧ. Эксклюзионная хроматография позволяет определять гидродинамический радиус коллоидных частиц, стабилизированных в растворах молекулами ПАВ [50].

Одна из первых работ по эксклюзионной хроматографии наноразмерных объектов была посвящена исследованию данным методом НЧ сульфида кадмия в водной среде [79]. В этой работе авторами по двум образцам с известными размерами была построена градуировочная зависимость «время выхода – размер». Затем был проведён хроматографический анализ двух неизвестных образцов с достаточно высокой полидисперсностью. Исходя из хроматографических данных был определен средний размер НЧ сульфида кадмия, а так же было построено распределение по размерам. Для подтверждения полученных данных авторы статьи провели дополнительное исследование методом электронной микроскопии и показали хорошую сходимость результатов.

Аналогичные эксперименты были поставлены в работе [80], где авторы исследуют водный раствор золя золота с размерами частиц 14-20 нм.

В работе [81] методом эксклюзионной хроматографии были исследованы НЧ серебра и золота, полученные методом обратномилллярного синтеза, в неполярных растворителях. Для исследования был синтезирован ряд образцов со средними размерами НЧ от 1.8 до 8 нм. При переводе полученных НЧ в неорганическую фазу проводилась их стабилизация алкилтиолами. Для детектирования НЧ выбиралась длина волны, при которой растворы частиц разных размеров имели одинаковое поглощение, а для подтверждения правильности градуировки сравнивали

размеры НЧ, полученные для различных фракций на выходе из хроматографа, с расчётными размерами и данными ПЭМ.

В этих экспериментах хроматография не позволяет получить новые сведения о НЧ и лишь является альтернативным методом определения размеров НЧ. Кроме того, по методикам, изложенным в статьях, необходима градуировка по данным электронной микроскопии, что вносит дополнительную погрешность эксперимента. Так же эксклюзионную хроматографию можно использовать для выделения фракций НЧ, обладающих узким распределением по размерам.

Интересные результаты получены авторами работы [82]. В ней предлагается использовать разделение по эксклюзионному механизму для синтеза моодисперсных НЧ сульфида кадмия. Для этого в хроматографическую колонку вместе с элюентом подаются растворы реагентов для синтеза наночастиц полупроводника. При смешении в колонке начинается процесс образования наночастиц и более крупные частицы из-за движения по колонке по эксклюзионному механизму начинают «обгонять» фронт реагентов, т.е. прекращается их дальнейший рост и они выводятся из реакционной смеси. Контролируя скорость потока, авторам удалось контролировать размер получаемых НЧ CdS. В этом варианте хроматография служит одним из условий синтеза.

В работе [83] методом эксклюзионной хроматографии определяли толщину двойного электрического слоя в полярном растворителе вокруг НЧ сульфида кадмия. Градуировку проводили по полимерным стандартам. Далее изменяли кислотность среды и следили за изменением времён выхода НЧ. По этим временам определяли гидродинамический размер объекта и вычитали из него данные электронной микроскопии. Полученная величина соответствовала толщине двойного электрического слоя, которая менялась в зависимости от pH среды, что хорошо согласовывается с теорией.

В работе [84] проводится тщательная градуировка по размерам НЧ CdSe. Для их стабилизации использовали меркаптаны с различным

количеством атомов углерода в цепи (6-18). Так же варьировали условия синтеза с целью получения НЧ различной формы. Было установлено, что при увеличении длины цепи в углеводородном радикале на поверхности НЧ изменяется время выхода этой НЧ. Точность проводимого эксперимента позволяла определять разницу в размере в 0,56 Å, и получаемая разница в размерах для образцов с разными длинами цепей соответствовала литературной, из чего был сделан вывод, что для получения истинного размера НЧ можно вычесть размер длины углеводородного радикала из расчётного значения. В этой работе проводится хроматографическое разделение НЧ различной формы друг от друга. Для демонстрации этого разделения НЧ одного линейного размера, но разной формы (сферическая и палочкообразная), смешали друг с другом и провели хроматографирование. В ходе эксперимента удалось отделить сферические НЧ, что было подтверждено методом электронной микроскопии.

Аналогичный эксперимент по определению истинного размера НЧ был проделан и для металлических НЧ. Авторами статьи [85] был исследован золь золота и влияние длины углеводородного радикала стабилизирующей молекулы на размер частицы, определяемый в ходе эксклюзионного разделения. Полученные истинные размеры были сопоставлены с данными электронной микроскопии и была показана хорошая сходимостъ этих результатов.

Важной проблемой эксклюзионной хроматографии любых объектов (в т.ч. НЧ) является устранение адсорбционных взаимодействий с материалом неподвижной фазы. В случае анализа НЧ для этой цели в состав элюента часто вводят различные добавки (например, водные растворы ПАВ). В работе [86] было исследовано влияние трех добавок (NaCl, цитрат натрия и додецилсульфат натрия) на адсорбционное взаимодействие НЧ золота с неподвижной фазой. Было выяснено, что наилучшим модификатором является додецилсульфат Na, кроме того, он препятствует агломерации НЧ. В исследовании [87] также показано, что добавление различных анионных

ПАВ в состав элюента минимизируют адсорбционные взаимодействия НЧ с неподвижной фазой на полимерной основе и способствует лучшему разделению НЧ по размерам.

Авторам работы [88] удалось разделить сферические и палочкообразные НЧ золота, имеющие одинаковые средние размеры, путем добавления к элюенту 3-х различных ПАВ: додецилсульфата Na, полиоксиэтилена (23) и додеканола (Brij-35). Разделение частиц по форме было подтверждено при анализе фракций методом ПЭМ.

В работе [89] было проведено разделение НЧ золота на колонках с силикагелем. Для предотвращения агломерации НЧ в состав элюента также добавлен додецилсульфат Na. Наиболее эффективное разделение удалось получить при использовании монолитных капиллярных колонок с мезопористым сорбентом.

Авторы исследования [90] модифицировали поверхность силикагеля полиметилметакрилатной (ПММА) «щеткой» путем полимеризации метилметакрилата, инициированной поверхностным переносом атома. Колонки с полученным материалом применяли для разделения по размерам НЧ  $\text{CeO}_2$ . Использование таких колонок позволило расширить ряд растворителей, используемых в качестве элюента (например, тетрагидрофуран).

В работах [91, 92] эксклюзионная хроматография применяется для исследования стабилизации НЧ золота различными ПАВ. Было изучено влияние присутствия соли (NaCl) и метанола (по отдельности) в элюенте [91], а также микроволнового облучения раствора [92] на стабильность полученных НЧ в условиях хроматографического разделения. Наилучший результат в этих условиях был получен для НЧ, стабилизированных ПАВ 3-амино-3А-дезоксид-(2AS,3AS)- $\beta$ -циклодекстрином ( $\text{H}_2\text{N}-\beta\text{-CD}$ ).

Авторы статьи [93] проводили разделение мономерных и молекулярно связанных ди- и тримерных металлических НЧ методами центрифугирования

и эксклюзионной хроматографии. При использовании обоих методов удалось получить раствор, содержащий 70 % димерной фракции.

Эксклюзионная хроматография также может быть использована как метод очистки НЧ от посторонних примесей [94].

В работах [8, 50, 95] методом эксклюзионной хроматографии проводили исследование обратно-мицеллярных растворов металлических НЧ. По данным градуировки по полистирольным стандартам и гидродинамическому радиусу для них в условиях эксперимента был рассчитан диаметр НЧ в нескольких отобранных фракциях и сопоставлен с результатами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результаты различных методов хорошо согласовывались, на основании чего был сделан вывод о достоверности произведённой градуировки. Было выяснено, что степень гидратации обратно-мицеллярного раствора ( $\omega$ ) влияет на средний размер частиц и на распределение частиц по размерам, но частицы минимальных и максимальных размеров присутствовали во всех образцах. Авторы работ отметили, что данные, полученные методом эксклюзионной хроматографии, не позволяют утверждать, что найденное распределение по размерам характерно именно для НЧ. Вероятнее всего, было получено распределение по размерам обратных мицелл, содержащих НЧ в водном пуле.

#### 1.3.2.2. Обращенно-фазовая хроматография

Обращенно-фазовая хроматография (ОФХ) – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза менее полярна, чем подвижная [73]. Причиной сорбции молекул сорбатов на поверхности неполярного сорбента являются сольвофобные взаимодействия в подвижной фазе. Роль поверхности неподвижной фазы в ОФХ – выступать акцептором молекул сорбата, ориентированных к ней гидрофобным фрагментом и удерживать его слабыми дисперсионными силами [76].

В работах [8, 50] методом обращенно-фазовой хроматографии были исследованы обратно-мицеллярные растворы НЧ никеля, полученных

радиационно-химическим восстановлением  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Было изучено поведение мицелл в растворах в отсутствие соли, при наличии в растворе соли и после радиационно-химического восстановления соли в этой системе. Согласно полученным данным, времена удерживания всех трех видов мицелл на обращенно-фазовом адсорбенте C18 (где отсутствуют специфические взаимодействия) различались незначительно, что могло быть следствием одинакового строения внешних оболочек мицелл и незначительного различия в их размерах. В то же время спектральные характеристики мицелл существенно различались, что особенно наглядно было видно для мицелл, содержащих наночастицы никеля.

В исследовании [61] методом обращенно-фазовой хроматографии были изучены обратно-мицеллярные системы вода/АОТ/изооктан, содержащие наночастицы железа, полученные при химическом восстановлении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  природным пигментом кверцетином. Авторы работы проводили анализ растворов НЧ железа с разными значениями степени гидратации  $\omega$  (от 1 до 5) сразу после приготовления и спустя неделю. Хроматограммы частиц, синтезированных при разных  $\omega$ , различались как по интенсивности пиков, так и по значению времени удерживания  $t_R$ . Со временем хранения образцов НЧ увеличилась интенсивность поглощения и несколько сместилось положение «пиков» на хроматограммах за счет изменения количества НЧ в системе и изменения их физико-химических свойств. Также было изучено поведение обратных мицелл, содержащих НЧ железа, после высушивания системы и повторного добавления неполярного растворителя (изооктана) или его замены на другой растворитель или смесь веществ. После повторного растворения высушенных НЧ в изооктане хроматограмма полностью воспроизводилась. Авторы работы предположили, что в твердой фазе НЧ стабилизируются молекулами АОТ и, возможно, молекулами воды. Таким образом, НЧ железа после концентрирования в твердом состоянии могут быть повторно переведены в раствор для дальнейшего применения. При растворении осадка НЧ в других растворителях вид хроматограмм растворов



существенно изменялся в зависимости от используемого для этой цели вещества или смеси веществ.

В работе [96] метод обращенно-фазовой жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (источник ионов с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)), был использован для разделения НЧ серебра и остаточных ионов  $\text{Ag(I)}$ , содержащихся в текстильных изделиях и других средах. НЧ были экстрагированы в водный раствор с добавлением цитрата  $\text{Na}$  в качестве стабилизатора. Для достижения разделения  $\text{Ag(I)}$  и НЧ серебра к подвижной фазе был добавлен тиосульфат натрия. Степень разделения составила 80%, пределы обнаружения составляли порядка  $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ , но было также показано влияние матрицы, содержащей исходные НЧ серебра, на их удерживание. Авторы работы сделали вывод о применимости данной методики для определения содержания  $\text{Ag(I)}$  и НЧ серебра в реальных образцах.

В целом, обращенно-фазовый вариант жидкостной хроматографии чаще всего применяется для исследования физико-химических свойств НЧ, влияния различных факторов на их синтез, а также разделения НЧ в зависимости от их физико-химических свойств и отделения НЧ от остаточных ионов.

#### 1.3.2.3. Нормально-фазовая хроматография

Нормально-фазовая хроматография (НФХ) – это жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза более полярна, чем подвижная [73]. В качестве неподвижной фазы в НФХ наиболее распространены полярные сорбенты – силикагель  $\text{SiO}_2$  и оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . НФХ основана на конкурентном взаимодействии полярных групп молекул разделяемых веществ и молекул растворителя с активными центрами адсорбента [76].

НФХ чаще всего применяется для изучения кинетики адсорбции НЧ на полярных сорбентах и исследования свойств сорбентов, модифицированных

наночастицами (в этом случае выбирается серия тест-соединений, которые анализируются на исходном и модифицированном сорбентах).

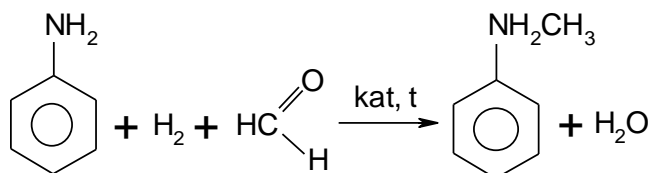
Если концентрация ПАВ в обратно-мицеллярном растворе выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то могут оставаться избыточные молекулы ПАВ. В случае НФХ по мере пропускания раствора через колонку часть избыточных молекул ПАВ будет адсорбироваться на полярном сорбенте, модифицируя его поверхность, делая ее неполярной. При этом элюирование мицелл будет ускоряться [50].

Авторы работ [97, 98] использовали метод нормально-фазовой ВЭЖХ для исследования взаимодействия НЧ серебра, синтезированных радиационно-химическим методом в обратных мицеллах АОТ в изооктане, с поверхностью силикагеля. Для исследования был выбран метод хроматографического титрования, сущность которого сводится к многократному введению в хроматографическую колонку определённого количества ОМ раствора НЧ с последующим элюированием. В отличие от метода фронтальной хроматографии, когда колонка насыщается исследуемым компонентом при однократном пропускании его в большом количестве, метод хроматографического титрования позволяет постадийно исследовать процесс насыщения сорбента, а также определить, как меняются свойства сорбента при разных степенях модифицирования, проведя анализ серии тест-соединений. Авторами работы [97] был сделан вывод, что при пропускании обратно-мицеллярного раствора НЧ через колонку происходит их адсорбция, причём сильнее адсорбируются более крупные частицы. Полярные тест-вещества (анизол и 5-гексилрезорцин) на модифицированном силикагеле были элюированы изооктаном, следовательно, поверхность модифицированного силикагеля менее полярна по сравнению с исходным. При десорбции наночастиц из колонки изопропанолом в первую очередь десорбировались более крупные частицы.

В работе [98] для изучения изменения адсорбционных свойств силикагеля при его модификации НЧ был выбран более широкий диапазон

полярных тест-веществ (анизол, толуол, нитробензол, бензонитрил, анилин, ацетофенон, бензальдегид). После десорбции НЧ из колонки изопропанолом также наблюдалось изменение адсорбционных свойств силикагеля по сравнению с исходным сорбентом.

В работах [99, 100] на силикагеле были исследованы адсорбционные свойства НЧ палладия, полученных радиационно-химическим восстановлением в обратных мицеллах. Авторами работы [100] был получен нанокompозитный материал путём адсорбции радиационно-химических НЧ на поверхности высокопористого ячеистого керамического материала и были изучены его каталитические свойства на примере реакции метилирования анилина:



Использование нанокompозитного палладиевого катализатора позволило повысить селективность процесса по целевому продукту (монометиламину) и снизить температуру синтеза до 55-65 °С. После регенерации катализатора прокаливанием на воздухе при 550°С и последующим восстановлением водородом (регенерация проводилась не менее 15 раз) заметного снижения его каталитической активности не происходило.

Методом нормально-фазовой хроматографии было проведено разделение НЧ железа, синтезированных биохимическим [60] и радиационно-химическим [101] методами в микроэмульсионных системах FeSO<sub>4</sub>-вода/АОТ/изооктан, на фракции в зависимости от их физико-химических свойств. В ходе исследований было обнаружено, что изменение степени гидратации системы (значения ω) не приводит к заметному изменению адсорбционных свойств получаемых частиц по отношению к полярному адсорбенту (силикагелю).

Авторы работы [102] использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) для исследования механизмов адсорбции радиационно-химических НЧ серебра на силикагеле и обращённой фазе (силикагеле, модифицированном С18) и их взаимодействия с некоторыми флавоноидами (кверцетин, морин, рутин).

### ***1.3.3. Исследование адсорбции НЧ на различных носителях и свойствах нанокompозитных материалов***

Одним из способов получения нанокompозитных материалов является метод адсорбции НЧ на поверхности различных носителей. Данный метод является экономичным, так как модификация наночастицами осуществляется только в поверхностном слое материала, а также более удобным для проведения исследовательской работы, так как позволяет гибко варьировать различные характеристики материала (степень заполнения поверхности, размер частиц и т.д.) и сразу изучать их влияние на свойства готового образца. Большое количество работ посвящено изучению кинетики и механизмов сорбции НЧ на поверхности различных материалов, а также исследованию структуры и свойств полученных нанокompозитов. Наиболее широко в качестве носителей для получения нанокompозитных материалов применяются оксиды металлов ( $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) и кремния ( $SiO_2$ ).

В работе [103] спектрофотометрическим методом исследован механизм адсорбции НЧ платины, полученных методом лазерной абляции в водном растворе с добавлением поливинилпирролидона в роли стабилизатора, на поверхности  $TiO_2$ , изучено влияние ионной силы и рН раствора. Авторы работы сделали вывод о том, что адсорбция преимущественно определяется электростатическим взаимодействием, осаждение происходит при умеренных значениях ионной силы и рН выше изоэлектрической точки НЧ.

В [104] методом атомно-силовой микроскопии была исследована адсорбция НЧ золота на поверхности функционализированных НЧ  $SiO_2$ . Гидрофильные функциональные группы на поверхности силохрома ( $-NH_2$ ,

-SH) хорошо удерживали НЧ, а гидрофобные ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ) – нет. При проведении адсорбции НЧ из водно-спиртовой смеси наблюдалось образование агрегатов НЧ определенного размера и формы, с увеличением содержания этанола возрастал и размер агрегатов НЧ.

Авторы работы [105] получали нанокompозитный материал  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  двумя методами: 1) обратно-мицеллярный синтез, 2) пропитка мезопористого силикагеля в гидрозоле НЧ  $\text{ZnO}$ . Полученные материалы были исследованы методами адсорбции-десорбции азота, атомно-абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Все методы показали высокую степень заполнения поверхности обоих материалов.

В работе [106] были исследованы адсорбционные свойства поверхности исходных  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  и модифицированных наночастицами золота и никеля (металлопаровой синтез). В качестве тест-соединений были использованы *n*-алканы и их производные. Было определено, что при иммобилизации НЧ  $\text{Au}$  и  $\text{Ni}$  образовались менее активные электронодонорные и электроноакцепторные центры, чем на поверхности исходных носителей. Изменения адсорбционных свойств композитов  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , по сравнению с исходным носителем, выражены в меньшей степени, чем для композитов  $\text{Au}$ ,  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Au}$ ,  $\text{Ni}/\text{MgO}$ .

Авторы работы [107] исследовали закономерности поверхностного плазмонного резонанса (ППР) адсорбированных НЧ серебра на поверхности силохрома и на пленках серебра, полученных электроосаждением, а также взаимодействие поверхностных плазмонов НЧ с электронно-возбужденными адсорбатами молекул родамина 6Ж (Р6Ж). Было обнаружено усиление флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии НЧ серебра на поверхности силохрома и в матрице поливинилового спирта на серебряных пленках. Полученные результаты могут быть использованы при создании сенсорных материалов на основе пористых кремнеземов.

Кроме оксидов металлов и  $\text{SiO}_2$  в качестве матрицы для получения нанокompозитных материалов могут быть использованы полимерные

материалы [108, 109], углеродное волокно [110], стекла, модифицированные силановыми соединениями [111]. В работе [112] пропиточным методом были получены нанокомпозиты состава НЧ Ag/диатомитовые глины.

В исследованиях [15, 113, 114] нанокомпозитные материалы были получены путем адсорбции НЧ металлов из обратно-мицеллярных растворов состава НЧ Me/AOT/изооктан на поверхности SiO<sub>2</sub>. В [15, 113] методом газовой хроматографии были исследованы сорбционные свойства полученных нанокомпозитов. Изучалось влияние степени модификации поверхности на удерживание молекул тест-соединений различной природы. Было отмечено уменьшение вклада специфических взаимодействий в удерживание молекул сорбатов и уменьшение полярности сорбента с увеличением степени модификации наночастицами.

Авторы [114] проводили исследование кинетики сорбции НЧ Pd из обратно-мицеллярных растворов ( $\omega = 3$  и  $5$ ) на силохроме С-120 методом спектрофотометрии и изучили полученные нанокомпозиты методом атомно-силовой микроскопии. Наиболее полно осаждение НЧ прошло из раствора с  $\omega = 3$ . Также было определено, что средние размеры адсорбированных НЧ на поверхности силохрома возрастают с увеличением величины  $\omega$  раствора.

#### ***1.3.4. Исследование НЧ масс-спектрометрическими методами***

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов. Разделение ионов осуществляется по массам (точнее по отношению масса/заряд, хотя большая часть ионов имеет заряд, равный 1). Регистрация ионов осуществляется в виде спектра масс, позволяющего сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре [115, 116].

За последние 20 лет масс-спектрометрия стала одним из основных методов аналитической химии. Развитие масс-спектрометрии было во

многим мотивировано открытием новых способов генерации стабильных ионов и разработкой соответствующих ионных источников [117].

НЧ имеют большие массы и могут содержать стабилизирующую оболочку. Поэтому, чтобы минимизировать или исключить фрагментацию НЧ, для их исследования чаще всего применяются мягкие методы ионизации (лазерная десорбция/ионизация, иницированная матрицей (МАЛДИ) или поверхностью (ПАЛДИ), электрораспыление). Ионные источники с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) также применяются для исследования НЧ (для определения элементного и изотопного состава) [118].

Методы МАЛДИ и ПАЛДИ основаны на облучении короткими лазерными импульсами образца, представляющего собой твердый раствор анализируемого соединения в органической матрице, или нанесенного на ионизирующую поверхность. Ионизация молекул анализируемого соединения путем поглощения энергии фотонов или в результате ионно-молекулярных реакций приводит к образованию положительных и отрицательных ионов, которые выталкиваются высоким потенциалом из области ионизации и направляются в анализатор [115].

Впервые масс-спектрометрические методы были применены для исследования НЧ золота, стабилизированных тиолами, в середине 1990-х гг [119]. В общем случае масс-спектрометрия является единственным методом, позволяющим решить две основные задачи исследования НЧ – это определение размера ядра НЧ и распределения НЧ по размерам и характеристика стабилизирующего слоя НЧ.

Основными проблемами применения масс-спектрометрии для исследования НЧ связаны с фрагментацией НЧ и потерей защитных лигандов при ионизации, что затрудняет характеристику НЧ [120]. Поэтому к настоящему моменту приоритетными направлениями исследования в данной области являются: 1) подбор оптимальных условий ионизации для минимизации или устранения фрагментации и сохранения стабилизирующей лигандной оболочки НЧ [121-123]; 2) определение размеров и распределения

по размерам НЧ [120, 121, 124-128]; 3) модификация масс-спектрометрического оборудования для точного определения размеров НЧ в широком диапазоне масс [125, 129-132]; 4) изучение состава стабилизирующей лигандной оболочки НЧ [120]; 5) фундаментальное исследование процессов кластерообразования при ионизации НЧ [133-135].

#### 1.3.4.1. Подбор оптимальных условий масс-спектрометрического анализа НЧ

Авторам работы [123] впервые удалось подобрать условия для устранения фрагментации НЧ и лигандов (при исследовании НЧ  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  с массой 7391 Да) в условиях времяпролетной масс-спектрометрии МАЛДИ в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. В качестве матрицы был использован транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил (DCTB) и было подобрано оптимальное значение интенсивности лазера. В данной работе точно был определен размер НЧ, а также исследован состав лигандов, полученных реакцией обмена с использованием тиоловых смесей, что дало возможность подбора оптимальных условий синтеза НЧ в зависимости от того, где они будут применены.

Кластеры серебра труднее исследовать из-за их относительной нестабильности по сравнению с кластерами золота. В работе [121] были подобраны оптимальные условия ионизации электрораспылением кластеров Ag : глутатион (SG). Было определено, что наибольшее влияние на перенос и детектирование кластеров оказывают температура источника, скорость потока газа в распылителе и процессы преобразования ионов в ячейке столкновений. Авторам работы удалось в режиме электрораспыления получить спектры высокого разрешения кластеров  $\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$  без существенной фрагментации.



#### 1.3.4.2. Определение размерных характеристик НЧ масс-спектрометрическими методами

Для определения размерных характеристик НЧ наибольшее распространение получила времяпролетная масс-спектрометрия с иницированной матрицей лазерной десорбцией/ионизацией (ВПМС-МАЛДИ).

Интересная статья [126] посвящена определению размеров 2-х типов углеродсодержащих НЧ (наноалмазов, полученных *ex situ*, и фуллеренов, получаемых *in situ* при ионизации) методом ВПМС-МАЛДИ. Для обоих образцов было получено логарифмическое распределение размеров НЧ, так как процесс роста НЧ за счет самопроизвольной агрегации мелких частиц до более крупных носит такой же характер.

Авторы работы [127] применили ВПМС-МАЛДИ для определения размеров НЧ Pt, стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП,  $M_w = 29000$  Да). Размеры НЧ составили 1-4 нм, полученные результаты показали хорошую сходимость с другими методами (ТЭМ, дифракция рентгеновских лучей). Эксперименты по исследованию покрытых и непокрытых НЧ показали, что одна НЧ стабилизирована одной молекулой ПВП.

В работе [128] тем же методом определены размеры и распределение частиц по размерам для гидрофобных НЧ Ag. В качестве матрицы был использован 9-нитроантрацен, который хорошо поглощает импульс  $N_2$ -лазера ( $\lambda = 337$  нм), позволяет ионизировать гидрофобные НЧ и в то же время слабо взаимодействует с поверхностью частиц. Полученные результаты показали более высокую точность по сравнению с ПЭМ.

#### 1.3.4.3. Разработка и модификация масс-спектрометрического оборудования для анализа НЧ

Авторы работы [131] разрабатывают новый метод масс-спектрометрического анализа на основе мягкой неразрушающей абляции под действием терагерцового излучения. Мягкая неразрушающая абляция

представляет собой перевод в газовую фазу с твердых подложек и из жидкой фазы неорганических наночастиц и биополимеров с сохранением их первичной структуры. Переведенные в газовую фазу нанобъекты затем ионизируются для получения молекулярных ионов. Для проведения экспериментов используется терагерцовое излучение Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ).

В работе [125] для определения размера/массы, элементного состава и численной концентрации НЧ была предложена новая установка – генератор монодисперсных микрокапель (monodisperse microdroplet generator, MDG) с эффективностью переноса вещества  $> 95 \%$ , связанный с ИПС масс-спектрометром. При помощи данной установки были охарактеризованы НЧ Au, Ag,  $\text{CeO}_2$  различных размеров и полидисперсности. Результаты показали хорошую сходимость с другими методами (ТЭМ, фракционирование в поле асимметричного потока).

Авторы работ [129, 130] разработали тандемный масс-спектрометр (tandem charge detection mass spectrometer (CD-MS/MS)), состоящий из источника ионизации электрораспылением, соединенного с двумя устройствами обнаружения заряда (CDD). Данная разработка позволила получать информацию о массах и молекулярно-массовом распределении для соединений с массой от  $10^6$  до  $10^9$  Да.

#### 1.3.4.4. Исследование процессов кластерообразования НЧ в условиях ионизации

В подавляющем большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотнейшей шаровой упаковки атомов (ПШУ), когда каждый атом имеет 12 соседей. Для ГЦК решетки число атомов в плотноупакованном ядре ( $N$ ), построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, составляет

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3),$$

где  $n$  – число слоев вокруг центрального атома, а число атомов на поверхности ( $N_s$ )

$$N_s = 10n^2 + 20n + 12$$

Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, включая 1 центральный атом и 12 атомов первого внешнего слоя. Следующее ядро содержит 55 атомов. В результате получается набор чисел с  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$  и т.д., которые получили название структурных “магических” чисел. Именно такое число атомов содержат стабильные ядра кластеров, являющиеся энергетически более выгодными по сравнению с кластерами, содержащими иное число атомов. Это подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментальными данными.

Однако, как показали исследования, в ходе синтеза нередко формируются стабильные кластеры с числом металлических атомов, отличным от структурных “магических” чисел. Моделирование показало, что эти числа соответствуют кластерам с наиболее устойчивой электронной конфигурацией, в связи с чем такие числа получили название электронных “магических” чисел. Примечательно, что для малых кластеров наиболее устойчива энергетическая конфигурация с электронными “магическими” числами, а при увеличении размера более стабильными оказываются кластеры со структурными “магическими” числами. Так, например, для кластеров натрия NaN пятнадцать первых магических чисел с  $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots, 1220$  являются электронными, а следующие числа, начиная с  $N = 1415$  ( $n = 8$ ), структурными.

Для объяснения существования электронных кластеров и описания их свойств была предложена теоретическая модель «желе» (jellium model), которая рассматривает кластер как один большой атом. При этом кластер разделяется на две квазинезависимые подсистемы: систему валентных

электронов и систему положительных ионов. Считается, что положительный заряд равномерно распределен по сфере диаметром, равным размеру кластера. Обобществленные валентные электроны движутся в поле, создаваемом всеми ионами кластера. Металлические кластеры обладают электронной «шубой», которая экранирует кластер от внешних воздействий. Поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, и определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы [4, 133].

В работе [134] методом ВПМС-МАЛДИ были исследованы НЧ золота, стабилизированные различными тиолами и глутатионом. Авторы [135] проводили синтез биметаллических Ag-Au нанокластеров из смеси  $\text{HAuCl}_4$  / трифторацетат серебра непосредственно в масс-спектрометре в условиях МАЛДИ в присутствии 2-(4-гидроксифенилазо)бензойной кислоты в качестве матрицы. Размеры и структура полученных кластеров (в обоих исследованиях) хорошо объясняются описанной теоретической «моделью желе».

#### 1.3.4.5. Практическое применение НЧ в масс-спектрометрических исследованиях

Металлические НЧ широко используются в качестве матриц для обнаружения природных стероидов, углеводов [136], липидов [137], пептидов [138-140], белков [139], нуклеозидов [141] и других органических соединений и биомолекул, которые трудно и/или не селективно ионизируются в условиях лазерной десорбции/ионизации с использованием органических матриц. При использовании НЧ в качестве матриц ионизация анализа инициируется поверхностью наночастиц, следовательно, данный метод по сути является масс-спектрометрией ПАЛДИ [139].

Также метод масс-спектрометрии был применен для определения состава диэлектрических НЧ в составе активного оптического волокна [142] и для оценки степени проникновения НЧ различной природы в биологические ткани [143].

## 1.4. Оптические свойства НЧ металлов

Для металлов в наноразмерном состоянии характерно интенсивное взаимодействие с электромагнитным излучением. Такого рода взаимодействие может выражаться в виде флуоресценции, поверхностного плазмонного резонанса, рассеяния света. Часто коллоиды НЧ металлов окрашены. Основной причиной возникновения окраски является эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [144-146]. Кроме окраски золи металлов имеют различия в спектральных характеристиках отраженного и прошедшего света. Вышеперечисленные явления возникают в результате взаимодействия электромагнитных волн со сложной системой «нанообъект-в-среде», в которой оптические свойства определяются физическими свойствами среды, состоянием поверхности, размером и геометрией НЧ, а также пространственной упорядоченностью системы [47].

### 1.4.1. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР)

Возникновение ППР – это результат взаимодействия падающего на поверхность НЧ света с электронами проводимости металла. Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы. Под действием переменного электрического поля светового луча подвижные электроны проводимости смещаются. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя, колеблющегося с частотой возбуждающего электрического поля. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света, называемое ППР. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном (рис. 2, а). Для частиц несферической формы и частиц, находящихся в

неоднородном окружении, например, закреплённых на подложке, различные ориентации частицы по отношению к падающей световой волне неравноценны. Например, для цилиндрических частиц частоты поверхностного плазмонного резонанса для колебаний диполей, индуцированных вдоль и поперёк оси цилиндра, различаются, что приводит к появлению в спектре двух полос ППР (рис. 2, б).

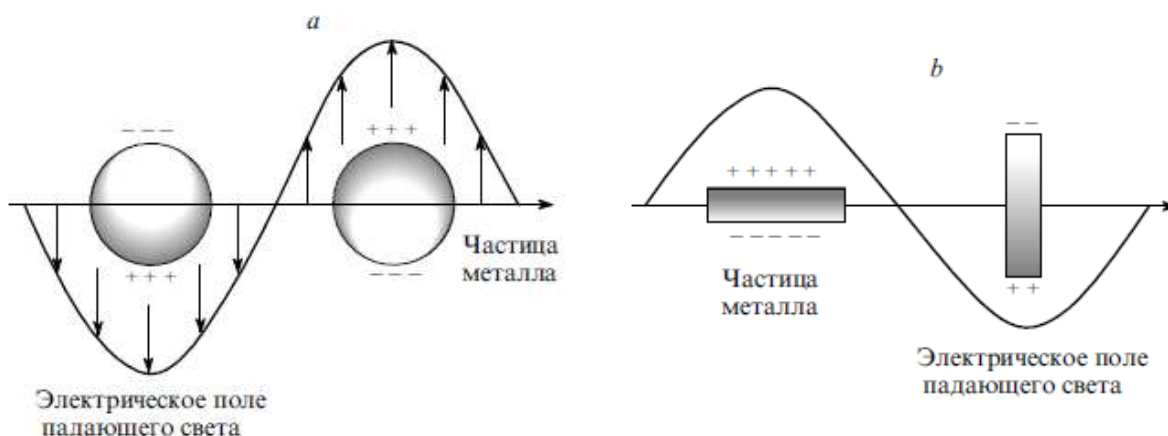


Рис. 2. Взаимодействие электромагнитного излучения с металлическими частицами ( $d_{\text{частицы}} \ll \lambda_{\text{падающей волны}}$ ): а) – сферическая частица, б) – цилиндрическая частица.

Области положительного и отрицательного заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности НЧ в результате смещения электронов проводимости, вызывают поляризацию окружающей среды, в которой находится металлическая частица. Такая поляризация приводит к уменьшению величины частоты колебаний индуцированного диполя и, как следствие, к сдвигу полосы ППР в длинноволновую область. Эти эффекты выражены тем сильнее, чем больше способность окружающей среды к поляризации, т.е. чем больше диэлектрическая проницаемость окружающей среды ( $\epsilon_M$ ) [18]. Среди металлов эффект ППР наиболее выражен у серебра, в существенно меньшей степени – у благородных металлов [47].

## 1.5. Применение НЧ серебра

Серебро известно еще с древних времен и всегда имело важное значение в нашей жизни. Серебро применялось в фотографии, катализе, электротехнике, медицине [147].

С развитием нанотехнологии свойства НЧ серебра активно исследуются и НЧ находят применение в еще более широком круге областей. В обзоре [148] рассмотрены работы, посвященные исследованию антибактериальных (а также антивирусных и антигрибковых [149]) свойств НЧ Ag, а также их применению для обработки сред и функционализации материалов для создания медицинского оборудования, упаковочных материалов, одежды. Антимикробная активность НЧ Ag начинает проявляться уже при низких концентрациях: 3,3 нМ для грамотрицательных (Кишечная палочка) и 33 нМ для грамположительных (Золотистый стафилококк) бактерий [150]. Авторы работы [151] описали 3 этапа проявления антибактериальной активности НЧ Ag (1-100 нм): 1) НЧ с размерами 1-10 нм прикрепляются к клеточной мембране бактерии, и нарушают ее основные функции (проницаемость, дыхание); 2) НЧ проникают внутрь бактерий и вызывают дальнейшее повреждение, взаимодействуют с S- и P-содержащими соединениями (ДНК); 3) при взаимодействии НЧ с компонентами бактериальной клетки происходит высвобождение ионов  $Ag^+$ , которые вносят дополнительный вклад в антибактериальный эффект.

В работе [152] предложены различные фильтровальные элементы, содержащие кластеры Ag, для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов. Было показано, что бактерицидная активность НЧ Ag во много раз эффективнее ионов  $Ag^+$  как в жидких растворах, так и на поверхности различных материалов.

Работа [153] посвящена разработке упаковочных материалов, содержащих НЧ Ag, полученные цитратным синтезом и восстановлением ионов  $Ag^+$  глюкозой в щелочной среде, для хранения пищевых продуктов. Было определено, что используемые для изготовления упаковочных

материалов НЧ должны обладать высоким сродством к поверхности полимера и что миграция серебра с поверхности материала возрастает при снижении рН среды.

Еще одно применение НЧ Ag в медицине – создание наноструктурированных материалов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), которая является универсальным методом для анализа биологических молекул [154].

Благодаря уникальным оптическим свойствам НЧ Ag применяются для создания оптических химических сенсоров и биосенсоров, действие которых основано на явлении ППР. Биосенсоры используются для проведения сложных биохимических анализов в клинических условиях, например, для определения содержания метаболитов, лекарств или гормонов в биологических жидкостях человека [155].

По причине низкой химической стабильности НЧ Ag по сравнению с НЧ Au и благородных металлов они меньше применялись для создания химических сенсоров и биосенсоров. Но возможности их использования расширяются с разработкой новых эффективных стабилизаторов НЧ Ag [156].

Авторы работ [157, 158] разработали селективный химический сенсор на бутиламин на основе оптического волокна с нанесенной на торцевую поверхность пленочной наноструктурой, состоящей из кремнеземных НЧ размером 8-10 нм, модифицированных красителями полиметинового типа. Внесение в сенсорную пленку НЧ Ag диаметром 5-7 нм и нанесение на торец оптического волокна фотонно-кристаллической пленки как пористого зеркала позволило увеличить чувствительность сенсора в 10 раз.

Работы [159, 160] также посвящены разработкам химических сенсоров и биосенсоров на основе НЧ Ag, полученных традиционными методами синтеза [159] и методами биологического синтеза [160].



## Заключение по главе 1

Наночастицы серебра обладают уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях. Метод синтеза в обратно-мицеллярных растворах широко применяется для получения НЧ Ag, так как он позволяет получать стабильные НЧ с узким распределением по размерам. В то же время анализ литературных данных показывает, что обратно-мицеллярные растворы являются сложными и еще недостаточно изученными объектами. Следовательно, есть необходимость в более детальном исследовании НЧ, полученных в таких системах.

Различные варианты жидкостной хроматографии могут быть применены для исследования обратно-мицеллярных растворов НЧ Ag. С помощью метода эксклюзионной хроматографии можно изучить размерные характеристики НЧ и провести препаративное разделение НЧ по размерным фракциям. Методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом режиме можно исследовать сорбционные свойства НЧ Ag в зависимости от условий синтеза. Метод нормально-фазовой ВЭЖХ может быть использован для подробного изучения процесса адсорбции НЧ на полярных кремнеземных сорбентах, которые широко используются для получения нанокompозитных материалов.

Масс-спектрометрические методы совсем недавно начали применяться для анализа НЧ и большая часть работ посвящена изучению НЧ, стабилизированных гидрофильными лигандами или включенных в полимерные матрицы.

Исследования НЧ, синтезированных в обратно-мицеллярных растворах, методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии представляют большой интерес, так как эти методы позволяют изучить влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных НЧ, что очень важно с точки зрения их практического применения.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Объекты исследования

#### Обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag и соли Ag.

Реагенты, использованные для приготовления ОМ растворов:

- 1) изооктан ( $C_8H_{18}$ , 2,2,4-триметилпентан эталонный, «Химвест»);
- 2) поверхностно-активное вещество (ПАВ) АОТ (бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия), «Acros Organics» (96 %), «Fluka» (96 %), «Sigma Ultra» (99 %), «Sigma-Aldrich USP» (99 %);
- 3) нитрат серебра  $AgNO_3$ , «ч.д.а.», «Регионхимснаб»;
- 4) аммиак водный по ГОСТ 3760-79;
- 5) вода тридистиллированная;
- 6) кверцетин (3,5,7,3'4'-пентагидроксифлавоон, Merck).

В работе были исследованы: одна серия ОМ растворов соли  $Ag[NH_3]_2NO_3$  и две серии ОМ растворов НЧ Ag, методы получения которых впервые описаны в работах [48, 59]:

#### 1) Обратно-мицеллярные растворы соли $Ag[NH_3]_2NO_3$

АОТ – мицеллообразующее ПАВ (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия, рис. 3).

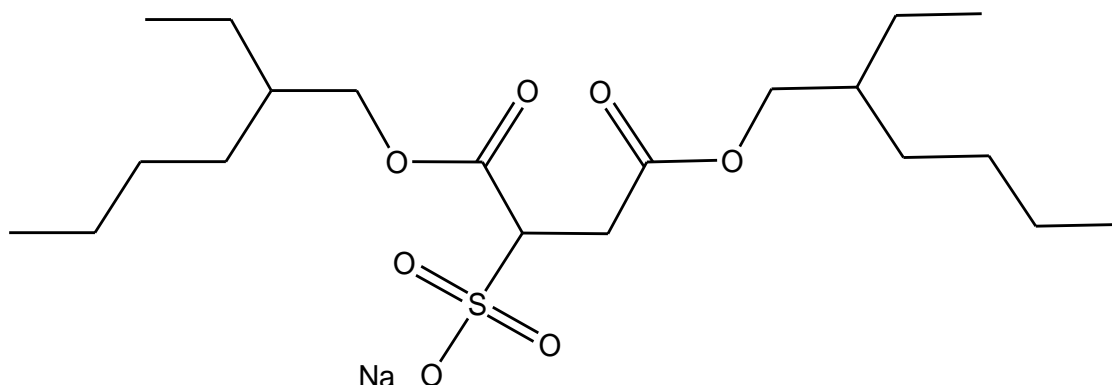


Рис. 3. ПАВ-АОТ – бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия

К раствору 0,15 М АОТ («Acros Organics», 96 %) в изооктане был добавлен 0,3 М водный раствор комплексной соли  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$  ( $1^+$ ) в соответствии со значениями степени гидратации  $\omega$ , равными мольному отношению  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ . Были выбраны значения  $\omega$ : 2, 4, 8, 16, 20.

**2) Обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag, полученных радиационно-химическим методом восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в системе  $\text{Ag}^+/\text{H}_2\text{O}/[\text{АОТ}]/\text{изооктан}$  в лаборатории нанокompозитных материалов (ООО «Ланаком»).** Для синтеза использовали 0,3 М водный раствор комплексной соли  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$  ( $1^+$ ), который был добавлен к раствору 0,15 М АОТ («Acros Organics», 96 %) в изооктане в соответствии со значениями степени гидратации  $\omega$ , равными мольному отношению  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  ( $\omega = 2, 4, 8, 16, 20$ ). Приготовленные растворы предварительно барботировали аргоном, герметизировали и облучали  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  (доза облучения составляла 10 кГр). Образцы данной серии были использованы для исследования размерных характеристик НЧ Ag (ОМ растворы с  $\omega$ , равными 2, 4, 8, 16, 20), для изучения процесса адсорбции НЧ Ag на поверхностях различных сорбентов в хроматографических условиях (ОМ раствор  $\omega 8$ ) и для определения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) НЧ Ag (ОМ растворы  $\omega 2$  и  $\omega 8$ ). Также для определения ТХА НЧ Ag для сравнения был использован ОМ раствор радиационно-химических НЧ Ag ( $\omega 8$ ), полученных из нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ .

**3) Обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag, полученных химическим методом восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в системе  $\text{Ag}^+/\text{H}_2\text{O}/[\text{АОТ}]/\text{изооктан}$ .** Для приготовления ОМ растворов использовали 4 разных образца АОТ: «Acros Organics» (96 %), «Fluka» (96 %), «Sigma Ultra» (99 %), «Sigma-Aldrich USP» (99 %). Концентрация АОТ составляла 0,15 М. В полученные растворы добавляли восстановитель кверцетин (Qr, рис. 4) в

количестве, необходимом для достижения концентрации 103,6 мкМ и оставляли до полной солубилизации кверцетина.

В приготовленные растворы Qr/AOT/изооктан добавляли 0,3 М водный раствор  $\text{AgNO}_3$  в соответствии со значением степени гидратации  $\omega$ , равным 5, и перемешивали с использованием ультразвуковой ванны. Образцы данной серии были использованы для исследования методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии и изучения влияния особенностей различных образцов ПАВ АОТ, применяемых для приготовления ОМ растворов, на синтез НЧ Ag в этих растворах.

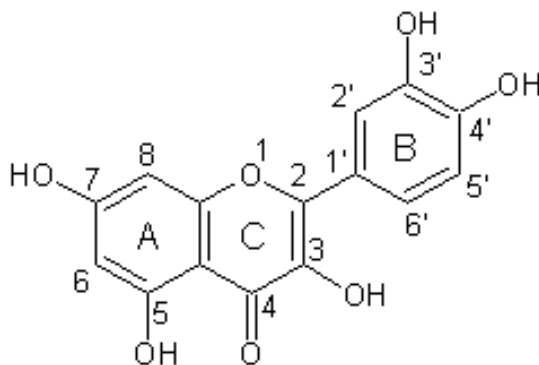


Рис. 4. Структурная формула кверцетина  
(3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонон)

Предполагая, что концентрация ионов серебра в водном растворе и в водном ядре мицеллы постоянна, получаем, что общее содержание ионов  $\text{Ag}^+$  в ОМ растворе пропорционально значению  $\omega$  (табл.1).

**Таблица 1.** Содержание ионов серебра в обратно-мицеллярных системах в зависимости от степени гидратации  $\omega$ .

$\omega$	Концентрация ионов $\text{Ag}^+$ в водном пуле обратной мицеллы, М	Объем водного раствора соли $\text{Ag}^+$ в 1 дм <sup>3</sup> 0,15 М раствора АОТ/изооктан, мл	Концентрация ионов $\text{Ag}^+$ в ОМ растворе $\text{Ag}^+/\text{[H}_2\text{O]}/\text{[АОТ]}/\text{/изооктан}$ , мМ
2	0,3	5,4	1,62
4	0,3	10,8	3,24
8	0,3	21,6	6,48
16	0,3	43,2	12,96
20	0,3	54,0	16,20
5	0,3	13,5	4,05

**Сорбенты.** Для исследования адсорбции НЧ  $\text{Ag}$ , полученных радиационно-химическим методом синтеза ( $\omega 8$ ), на поверхностях различной полярности были использованы два сорбента: силикагель МСА-750 (полярный, полностью гидроксिलированный) и Pronto SIL 120-5 C18 AQ (неполярный, модифицированный углеводородными радикалами  $\text{C}_{18}$ ), их основные характеристики указаны в табл. 2:

**Таблица 2.** Характеристики исследуемых сорбентов

Сорбент	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{пор}}$ , нм	$d_{\text{частиц}}$ , мкм
Pronto SIL 120-5 C18 AQ	300	12	5
Силикагель МСА-750	70	75	10

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Спектрофотометрия

Полученные образцы ОМ растворов НЧ Ag были предварительно исследованы методом спектрофотометрии для подтверждения образования наночастиц в них и определения оптимальной длины волны детектора хроматографа.

Спектры оптического поглощения образцов после проведения синтеза регистрировали с помощью спектрофотометра "Hitachi U-3310" ( $\lambda$  от 190 нм до 900 нм) относительно раствора АОТ/изооктан в присутствии кислорода воздуха. Длина оптического пути кварцевой кюветы 1 мм.

### 2.2.2. Эксклюзионная хроматография (ЭХ).

Эксперименты проводили на хроматографе, оснащенном насосом Knauer WellChrom K-120, колонкой Waters UltraStyragel с размером пор 100 нм и спектрофотометрическим детектором Kratos ( $\lambda = 420$  нм), в качестве подвижной фазы использовался тетрагидрофуран (ТГФ,  $C_4H_8O$ , для градиентной ВЭЖХ, «Pангеас»), скорость потока составляла  $0,65$  см<sup>3</sup>/мин. Для определения размеров НЧ была проведена предварительная градуировка колонки Waters UltraStyragel (рис. 5) по полистирольным стандартам (ПСС) известной молекулярной массы (от 580 до 22000 Да).

**Таблица 3.** Времена удерживания полистирольных стандартов.

Молекулярная масса полистирола, Да	Время удерживания, мин
22000	10,0
11600	11,1
5050	12,5
1700	13,7
580	16,0

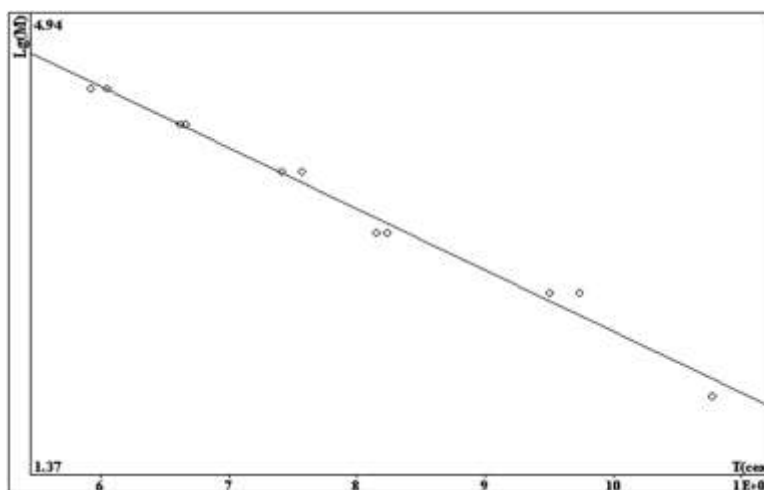


Рис. 5. График градуировки колонки Waters UltraStyragel  $10^3 \text{ \AA}$  для эксклюзионной хроматографии по полистирольным стандартам

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:

$$L = - 0.0047 \cdot T + 7.19,$$

где  $L$  – десятичный логарифм молекулярной массы полистирольного стандарта,

$T$  – время удерживания полистирольного стандарта (сек).

СКО: 2,7 %

Пересчет размеров ПСС в размеры НЧ проводился по эмпирической формуле [78], выведенной для ОМ растворов НЧ:

$$d(\text{Å}) = 0,274 \times M_w^{0,589},$$

где  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса полистирольного стандарта, определенная по градуировочному графику (Да),

$d$  – диаметр частицы (условно сферической) полистирольного стандарта, имеющего соответствующую молекулярную массу (Å).

Для определения стабильности НЧ Ag в ОМ растворах измерение их размерных характеристик проводили в течение года (на 6-й, 8-й, 10-й, 14-й, 16-й, 22-й, 25-й, 30-й, 37-й, 49-й, 64-й, 92-й, 161-й, 245-й, 301-й, 364-й дни после проведения синтеза). Частота проведения измерений с увеличением

срока хранения ОМ растворов уменьшалась, так как предполагалось, что со временем в исследуемых растворах устанавливается равновесие.

### ***2.2.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)***

Данный метод использовался для изучения состава ОМ растворов НЧ Ag, исследования адсорбции НЧ Ag на поверхностях полярного и неполярного сорбентов в хроматографических условиях и расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) НЧ Ag в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Эксперимент проводили на хроматографе Милихром А-02, оснащенном ультрафиолетовым детектором с возможностью многоволнового детектирования в области 190-360 нм и термостатом, обеспечивающим термостатирование колонки при температуре от 308 до 363 К (35-90°C). Детектирование проводили на длинах волн 230, 240, 250, 280, 300, 330 и 360 нм.

2.2.3.1. Исследование адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярного раствора на поверхностях полярного (силикагеля МСА-750) и неполярного (Pronto SIL 120-5C18 AQ) сорбентов методом ВЭЖХ

Для изучения адсорбции НЧ Ag из ОМ раствора на полярном сорбенте была использована колонка 80×2 мм, заполненная сухим способом силикагелем МСА-750 с зернением 10 мкм (средний диаметр пор 75 нм). Масса сорбента в колонке составила 0,094 г.

Для изучения адсорбции НЧ Ag из ОМ раствора на неполярном сорбенте была использована колонка заводского заполнения 75×2 мм, заполненная сорбентом Pronto SIL 120-5C18 AQ с зернением 5 мкм (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова»).

В обоих случаях в качестве подвижной фазы (ПФ) использовался изооктан. Исследование сорбционной емкости материала проводилось путем многократного введения небольших (объемом от 10 до 50 мкл) проб ОМ



раствора НЧ Ag ( $\omega_8$ , радиационно-химический метод синтеза) в колонку с последующим промыванием колонки изооктаном. Измерения проводились при постоянной температуре колонки 308 К.

Для построения графиков зависимости количества серебра в приповерхностном слое сорбента от количества серебра в свободном объеме колонки была проведена предварительная калибровка прибора. Для этого колонка была заменена на фторопластовый капилляр (адсорбция компонентов ОМ растворов на его стенках принималась равной нулю). В хроматограф были введены пробы исследуемого ОМ раствора объемом от 1 до 50 мкл, и по площадям полученных пиков был построен калибровочный график (рис. 6). Максимальное оптическое поглощение ОМ раствора НЧ Ag соответствует длине волны  $\sim 420$  нм, которая соответствует полосе плазмонного резонанса (ППР) НЧ Ag [18]. Но максимальная длина волны детектирования прибора, на котором проводились измерения, составляет 360 нм, поэтому все расчеты для построения калибровочного графика и кривых адсорбции НЧ Ag проводились по данным, полученным при  $\lambda = 360$  нм, т.к. на этой длине волны из всех компонентов ОМ раствора поглощают только НЧ Ag.

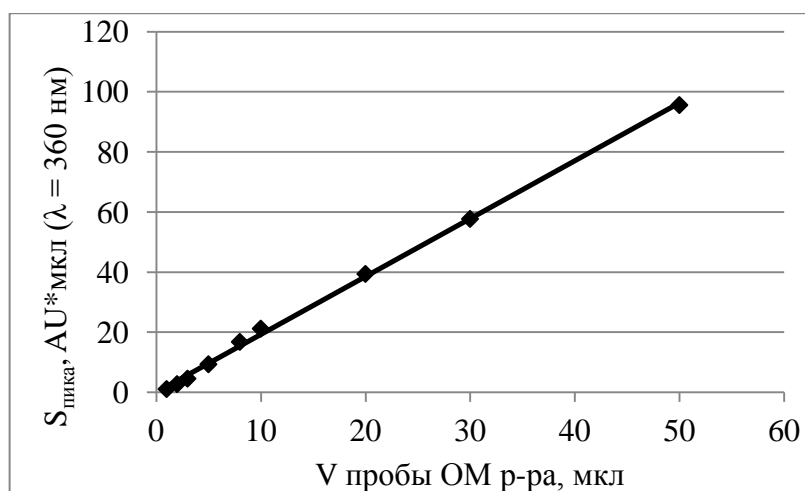


Рис. 6. График калибровки прибора Милихром А-02 по площадям пиков ОМР НЧ Ag  $\omega_8$  по данным при  $\lambda = 360$  нм (для НЧ Ag)

### 2.2.3.2. Расчет термодинамических характеристик адсорбции НЧ Ag из ОМ растворов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФХ)

Данный эксперимент был проведен для ОМ растворов НЧ Ag, полученных радиационно-химическим методом синтеза из комплексной соли  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$  в качестве прекурсора, (серия образцов 2,  $\omega = 2$  и 8) и из нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  ( $\omega = 8$ ) для сравнения.

Определение объемов удерживания  $V_R$  компонентов ОМ растворов (НЧ Ag и ПАВ АОТ) проводилось в условиях ОФХ (неподвижная фаза (НФ) – С18, подвижная фаза (ПФ) – смесь изооктана и тетрагидрофурана (ТГФ) с содержанием ТГФ от 30 до 50 об. % с шагом в 5 об. %, изократический режим) при температуре колонки ( $T_{\text{col}}$ ) от 308 до 338 К с шагом в 10 К. Объемы вводимых проб ОМ растворов НЧ Ag составляли 3 мкл.

На рис. 7-8 для примера приведены хроматограммы ОМ раствора НЧ Ag  $\omega_2$  (прекурсор НЧ –  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ), полученные при одной  $T_{\text{col}}$  и при разных составах ПФ (рис. 7), и ОМ раствора НЧ Ag  $\omega_8$  (прекурсор НЧ –  $\text{AgNO}_3$ ), полученные при одинаковых составах ПФ и при разных  $T_{\text{col}}$  (рис. 8).

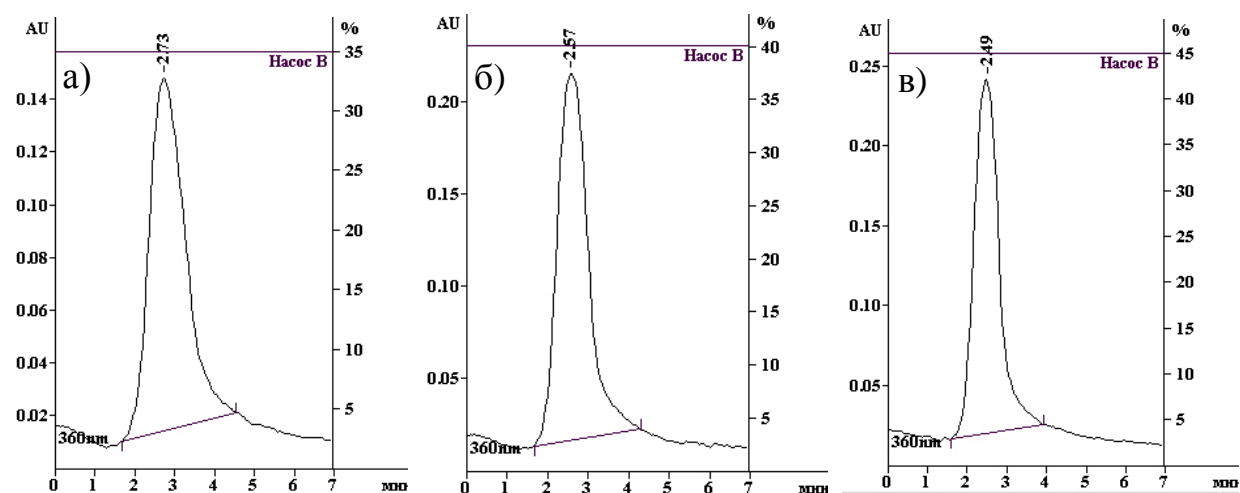


Рис. 7. Хроматограммы ОМ раствора рхНЧ Ag  $\omega_2$  (прекурсор НЧ –  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ), полученные при  $T_{\text{col}} = 318$  К и соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном: а) 65:35; б) 60:40; в) 55:45.

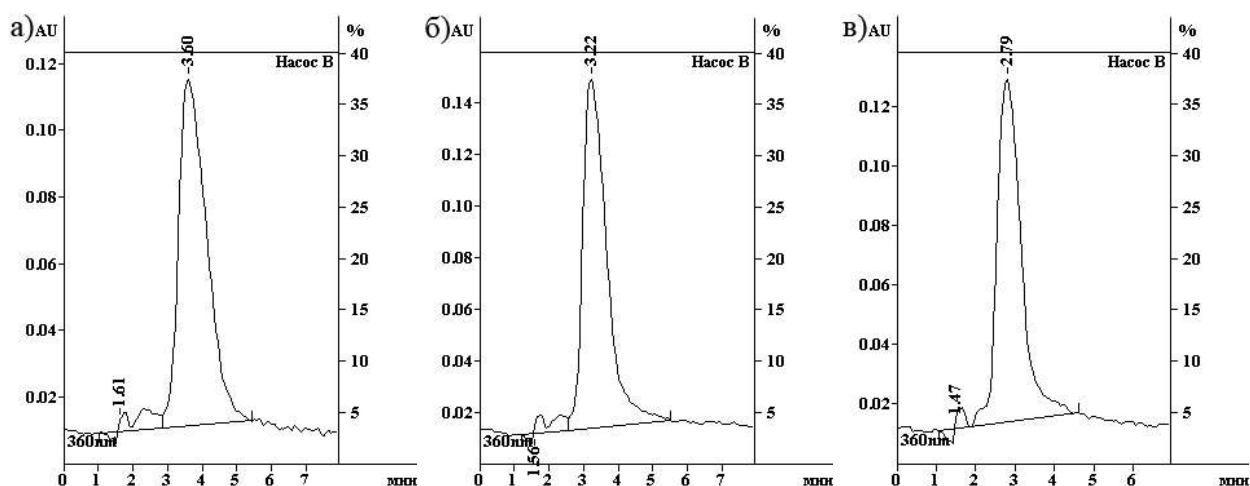


Рис. 8. Хроматограммы ОМ раствора рхНЧ Ag ω8 (прекурсор НЧ – AgNO<sub>3</sub>), полученные при соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном 60:40 и при T<sub>col</sub>: а) 308 К; б) 318 К; в) 328 К.

По полученным данным были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) детектируемых частиц.

В работе [161] было показано, что для адсорбции веществ в условиях ВЭЖХ в интервале концентраций, соответствующем области Генри, выполняется следующее соотношение:

$$K_a = V_R - \alpha = V_R',$$

где  $K_a$  – константа адсорбционного равновесия;  $V_R$  – удерживаемый объем вещества;  $\alpha$  – свободный объем колонки;  $V_R'$  - исправленный удерживаемый объем вещества.

В случае, когда адсорбция веществ является равновесно-обратимой и описывается линейной изотермой, то для определения их ТХА (энтальпии  $\Delta H$ , свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  и энтропии  $\Delta S$ ) могут быть использованы стандартные термодинамические уравнения.

Энтальпия  $\Delta H$  и константа равновесия адсорбции  $K_a$  связаны уравнением:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1)$$

где  $K_a$  – const равновесия адсорбции;  $T$  – температура, К;  $\Delta H$  – энтальпия адсорбции, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Если в первом приближении допустить, что  $\Delta H$  не зависит от температуры, то уравнение (1) можно преобразовать:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{RT} + const, \quad (2)$$

тогда для теплоты адсорбции получим выражение:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln K_a}{dT^{-1}} \quad (3)$$

Уравнение (2) было преобразовано для расчета  $\Delta H$  из экспериментальных данных [162]:

$$\ln \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} * \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

Свободную энергию Гиббса можно вычислить по уравнению изотермы адсорбции:

$$\Delta G = -RT \ln K_a. \quad (5)$$

Выражение для расчета энтропии адсорбции можно вывести из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (6)$$

2.2.3.3. Изучение сорбционной способности НЧ Ag, полученных химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах, приготовленных с использованием различных образцов поверхностно-активного вещества АОТ, в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Использование четырех разных образцов АОТ при приготовлении ОМ растворов для проведения химического синтеза НЧ Ag оказало сильное влияние на степень превращения ионов  $Ag^+$  в НЧ и сорбционную способность полученных НЧ. Для выяснения причин такого влияния данные растворы были исследованы методом ОФХ. В качестве ПФ использовалась

смесь изооктана и ТГФ в градиентном режиме: регенерация – 600 мкл (изооктан : ТГФ = 90:10), 0-200 мкл – изооктан : ТГФ = 90:10, 200-300 мкл – увеличение концентрации ТГФ до 90 об. %, 300-900 мкл – изооктан : ТГФ = 10:90, скорость потока - 100 мкл/мин. Хроматографирование проводили при постоянной температуре 308 К.

#### ***2.2.4. Масс-спектрометрия с активированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ/ПАЛДИ)***

Описанные выше ОМ растворы НЧ Ag, полученные в ОМ растворах, приготовленных из различных образцов ПАВ АОТ, исследованы методом масс-спектрометрии МАЛДИ/ПАЛДИ. Исследование проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II, оснащенный азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм, энергией лазерного импульса 110 мкДж, частотой импульсов 20 Гц, количество импульсов варьировалось в пределах 25-100. Масс-спектрометр оснащен времяпролетным масс-анализатором и детектором на основе многоканальных пластин. Детектирование ионов проводилось в режиме рефлектрона с регистрацией положительных и отрицательных ионов.

Все исследованные образцы ОМ растворов НЧ Ag были нанесены на инертную подложку в исходном виде и высушивались на воздухе.

### **2.3. Оценка погрешностей измерения определяемых величин**

#### ***2.3.1. Жидкостная хроматография.***

Статистическую обработку результатов провели следующим образом:

Расчитали:

1) среднее арифметическое значение измеряемой величины  $\bar{x}$  из  $n$  измерений:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

где  $x_i$  – результат отдельного измерения;  $n$  – число измерений.

2) абсолютное стандартное отклонение, характеризующее разброс данных относительно среднего арифметического значения измеряемой величины  $S(x)$ :

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

3) среднюю относительную случайную погрешность (является оценкой повторяемости измерений, отражающей близость друг к другу результатов последовательно проводимых измерений):

$$\left(\frac{S(x)}{\bar{x}}\right) \cdot 100\%$$

4) доверительный интервал для измеряемой величины  $a$ :

$$a = \bar{x} \pm \frac{t(P, f) \cdot S(x)}{\sqrt{n}},$$

где  $t(P, f) = 4,3$  – коэффициент Стьюдента,  $P$  – доверительная вероятность полученных результатов, равная 0,95;  $f$  – число степеней свободы равное 2 ( $n - 1 = 2$ ) – для трех измерений [163].

Стандартную ошибку аппроксимации рассчитали по формуле [164]:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum d^2}{N-1}},$$

где  $d = |y_i - y_{теор}|$  - остаточное отклонение относительно линии регрессии,  $N$  – число точек ( $N < 30$ ).

### 2.3.2. Масс-спектрометрия

Теоретический расчет изотопной картины для иона, предположительно соответствующего экспериментальному изотопному распределению, проводили с помощью свободно доступной в интернете программы IsoPro®.

Статистическое сравнение полученных масс-спектров МАЛДИ с расчетными проводили с использованием простого теста Стьюдента для трех или более спектров.

1. Для характеристики неизвестного иона из трех масс-спектров выбирали группу пиков, отражающую соответствующее изотопное распределение.

2. Все пики экспериментально полученного изотопного распределения нормировали относительно максимального пика, рассчитывали среднее значение нормированной интенсивности по выборке для каждого пика распределения  $I_{cp}$ . Для сравнения с расчетным значением для этого пика  $a$  используется величина тестовой статистики  $\zeta$ :

$$\zeta = |I_{cp} - a| \cdot n^{1/2} / S(I) \quad (1),$$

где  $n$  – число экспериментальных спектров,  $S(I) = (\sum((I_i - I_{cp})^2)/(n - 1))^{1/2}$  – дисперсия экспериментальных значений,  $I_i$  – единичное экспериментальное значение интенсивности пика.

3. Полученное значение  $\zeta$  сравнивали с табличным значением коэффициента Стьюдента  $t(P, f) = 4,3$ , где  $P$  – доверительная вероятность полученных результатов, равная 0,95;  $f$  – число степеней свободы равное  $2(n - 1 = 2)$ . При  $\zeta < t(P, f) - I_{cp}$  можно считать неотличимым от расчетного значения  $a$  для данного пика.

При выполнении условия  $\zeta < t(P, f)$  для всех пиков экспериментально полученного изотопного распределения считали, что теоретически рассчитанное изотопное распределение в масс-спектре совпадает с экспериментальным и этой группе пиков можно присвоить теоретически рассчитанную брутто-формулу.

Воспроизводимость масс-спектров от опыта к опыту оценивали по воспроизводимости трех – пяти основных (максимальных) пиков в масс-спектре. Относительная воспроизводимость в процентах вычислялась по формуле  $S = S(I) \cdot 100 / S(I)_{cp}$  [165].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Спектрофотометрия

Спектры оптического поглощения ОМ растворов НЧ серебра ( $\omega = 2$  и  $8$ ), полученных радиационно-химическим методом синтеза, приведены на рис. 9. Раствор  $\omega 2$  имеет две характерных полосы поглощения: в УФ-области ( $\sim 250$  нм) и в видимой области (419 нм). Для раствора  $\omega 8$  также наблюдается наличие двух характерных полос поглощения ( $\sim 295$  нм и 420 нм).

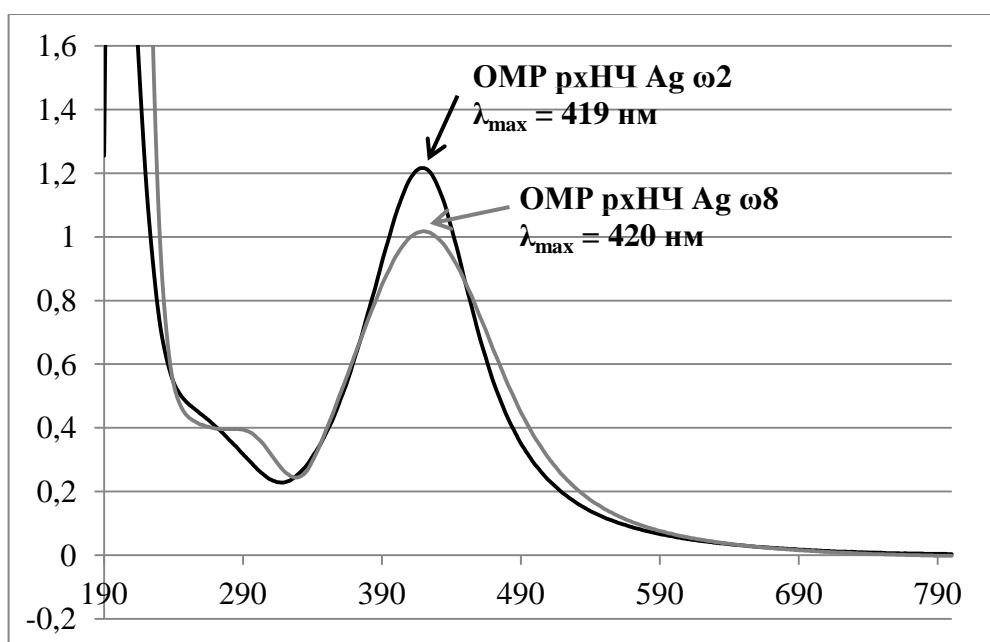


Рис. 9. Спектры оптического поглощения ОМ растворов рхНЧ Ag  $\omega 2$  и  $\omega 8$ .

Поглощение при  $\lambda \approx 420$  нм соответствует полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР) НЧ Ag [18].

Интенсивность полосы поглощения в видимой области у ОМ раствора  $\omega 2$  выше, несмотря на то, что в исходном ОМ растворе  $\omega 8$  (до облучения) содержание соли серебра было выше (раздел 2.1, табл. 1). Это может быть связано с тем, что синтез НЧ в растворе  $\omega 2$  прошел с наибольшей степенью превращения ионов  $\text{Ag}^+$  в НЧ, а также с возможной агрегацией частиц в ОМ растворе  $\omega 8$ . Общий вид спектров ОМ растворов НЧ Ag не сильно меняется в



течение долгого срока хранения [52], приведенные на рис. 9 спектры были измерены после хранения ОМ растворов в течение 2-х лет.

Исходя из полученных данных, при исследовании ОМ растворов НЧ Ag методом эксклюзионной хроматографии детектирование НЧ проводили на длине волны 420 нм.

## **3.2. Эксклюзионная хроматография (ЭХ)**

### ***3.2.1. Размерные характеристики НЧ Ag, синтезированных в обратном-мицеллярных растворах***

Размеры НЧ металлов во многом определяют их свойства (оптические, каталитические и др.), т.к. даже при небольшом изменении размеров значительно меняется соотношение числа поверхностных и объемных атомов в НЧ. Поэтому очень важно контролировать размер НЧ при синтезе и хранении. В работе для решения этих задач был применен метод эксклюзионной хроматографии (ЭХ).

Для определения стабильности НЧ Ag в ОМ растворах измерения их размерных характеристик проводили в течение года (на 6-й, 8-й, 10-й, 14-й, 16-й, 22-й, 25-й, 30-й, 37-й, 49-й, 64-й, 92-й, 161-й, 245-й, 301-й, 364-й дни после проведения синтеза). Частота проведения измерений с увеличением срока хранения ОМ растворов уменьшалась, так как предполагалось, что со временем в исследуемых растворах устанавливается равновесие.

На рис. 10 приведены эксклюзионные хроматограммы ОМ растворов НЧ Ag (со значениями  $\omega$  2 и 8), измеренные на 8-й, 92-й и 364-й дни после проведения синтеза НЧ. Соответствующие значения размеров частиц в исследованных растворах приведены в табл. 4.

Хорошо видно, что даже в течение такого долгого срока хранения время выхода детектируемых частиц (и, следовательно, их размеры) изменяются не очень сильно и не наблюдается тенденции к их укрупнению. На хроматограмме, полученной для ОМ раствора НЧ Ag на 92-й день после синтеза (рис. 10, д), появляется фракция более крупных частиц (время

удерживания  $t_R = 8,34$  мин., размер частиц в максимуме  $d_{\max} = 19,5$  нм, табл. 4). Однако на 364-й день (рис. 10, е) количество частиц крупной фракции снижается, что может указывать на то, что процесс укрупнения частиц в данном ОМ растворе является обратимым.

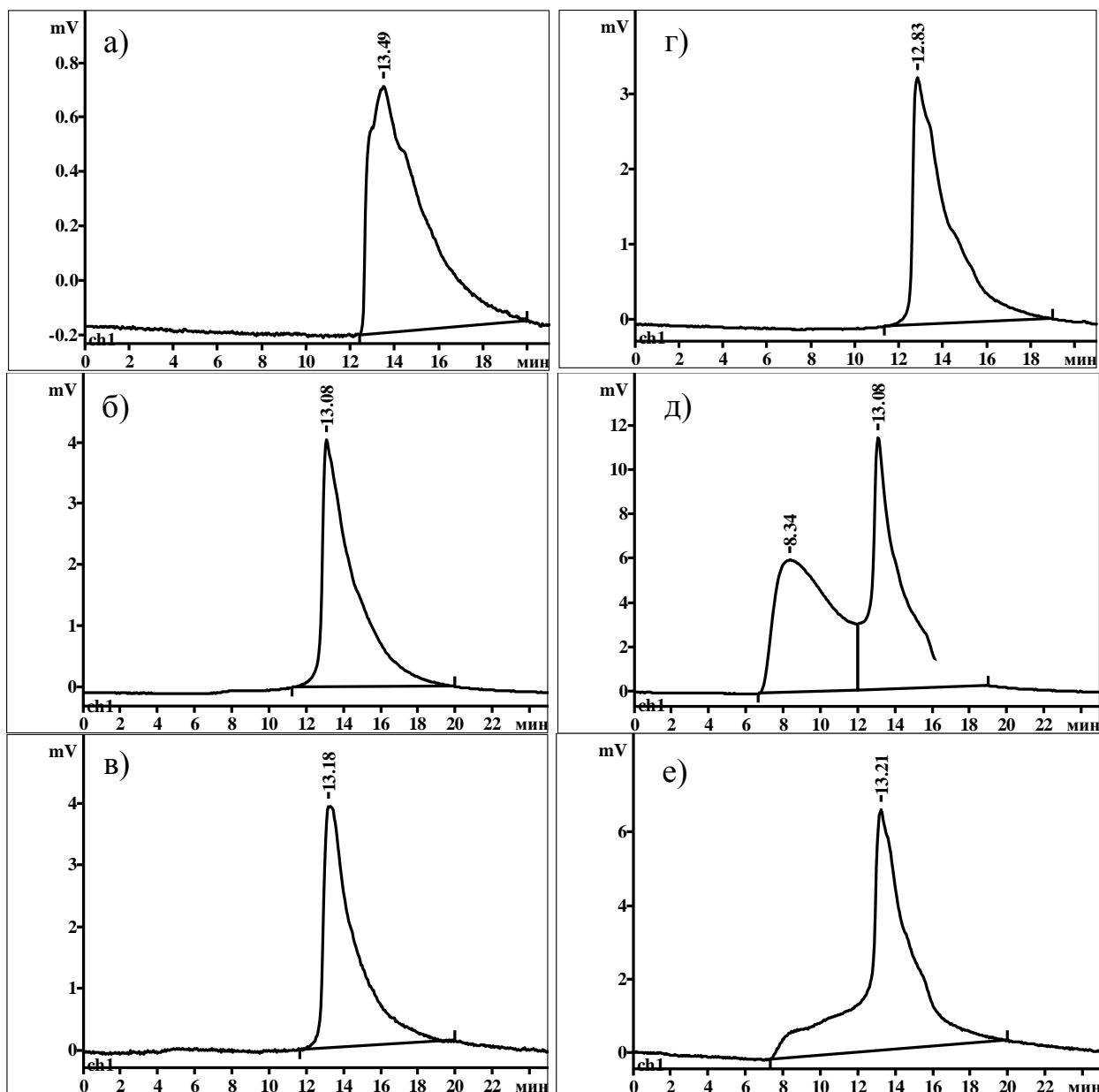


Рис. 10. ЭХ-хроматограммы ОМ растворов НЧ Ag:

- а)  $\omega_2$ , 8-й день после синтеза; б)  $\omega_2$ , 92-й день после синтеза;
- в)  $\omega_2$ , 364-й день после синтеза;
- г)  $\omega_8$ , 8-й день после синтеза; д)  $\omega_8$ , 92-й день после синтеза;
- е)  $\omega_8$ , 364-й день после синтеза

**Таблица 4.** Диапазоны размеров детектированных частиц в исследованных ОМ растворах НЧ Ag по данным ЭХ.

срок хранения образцов, сутки		$\omega 2$	$\omega 8$	
		d мелких частиц, нм	d мелких частиц, нм	d крупных частиц, нм
8	общий диапазон размеров	1,6-3,6	1,9-3,7	-
	максимум	2,6	3,5	-
92	общий диапазон размеров	1,8-3,6	1,9-28,6	
	диапазон размеров частиц с содержанием $\geq 2\%$	1,8-3,6	2,0-3,3	9,8-24,5
	максимум	3,1	3,1	19,5
364	общий диапазон размеров	1,7-3,6	1,9-24,9	
	диапазон размеров частиц с содержанием $\geq 1\%$	1,7-3,6	1,9-9,7	
	максимум	2,9	2,9	

По данным эксклюзионной хроматографии для всех образцов были построены кривые распределения детектируемых частиц по размерам.

На рис. 11-12 приведены распределения для ОМ растворов НЧ Ag  $\omega 8$  (16-й день после синтеза, рис. 11) и  $\omega 2$  (37-й день после синтеза, рис.12).

Для сравнения аналогичный эксперимент был проведен для ОМ раствора, содержащего водные («пустые») мицеллы АОТ без ионов или НЧ серебра. Детектирование для данного образца проводилось на длине волны 254 нм, так как эта длина волны соответствует максимальному поглощению молекул ПАВ АОТ [170]. Соответствующее распределение детектируемых частиц по размерам приведено на рис. 13.

Диапазоны размеров частиц в ОМ растворах НЧ Ag ( $\lambda = 420$  нм) и «пустых» мицелл АОТ ( $\lambda = 254$  нм) различаются не очень сильно, что может быть связано с тем, что детектируемые частицы в обоих растворах имеют сходную структуру. Следовательно, детектируемые частицы в ОМ растворах

НЧ Ag представляют собой обратные мицеллы, содержащие наночастицу в водном пуле.

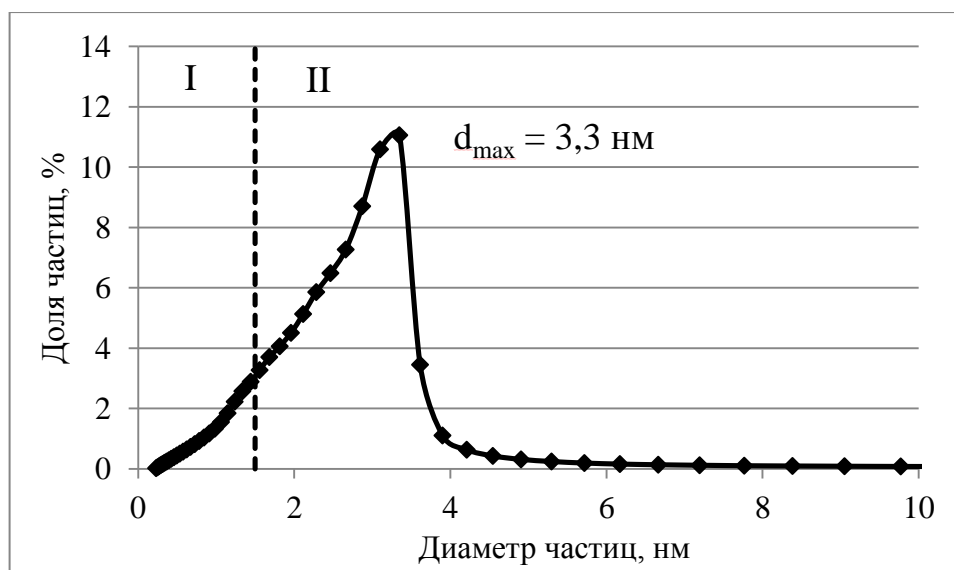


Рис. 11. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМ растворе НЧ Ag  $\omega 8$ , 16-й день после синтеза ( $\lambda = 420$  нм).

I – область остаточных адсорбционных взаимодействий;

II – область эксклюзионного механизма разделения.

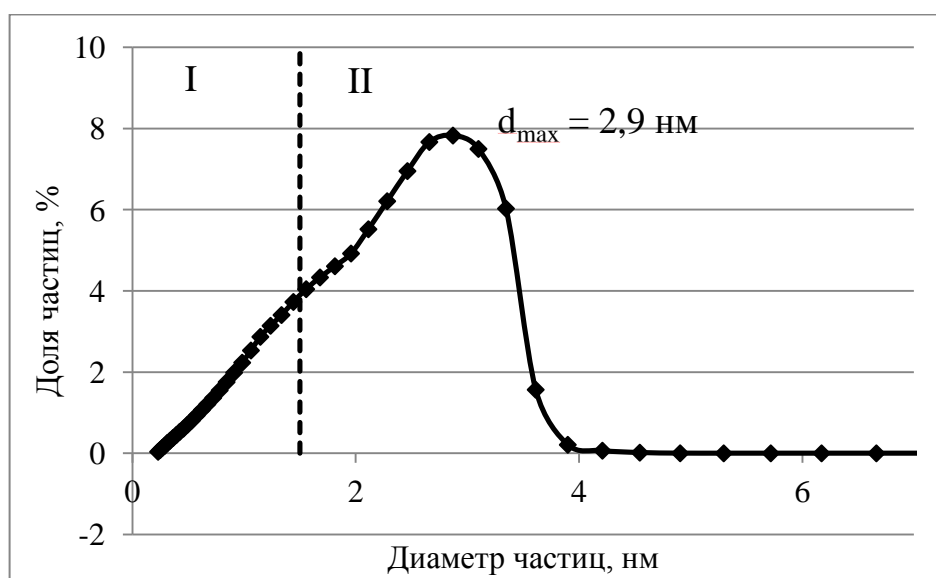


Рис. 12. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМ растворе НЧ Ag  $\omega 2$ , 37-й день после синтеза ( $\lambda = 420$  нм).

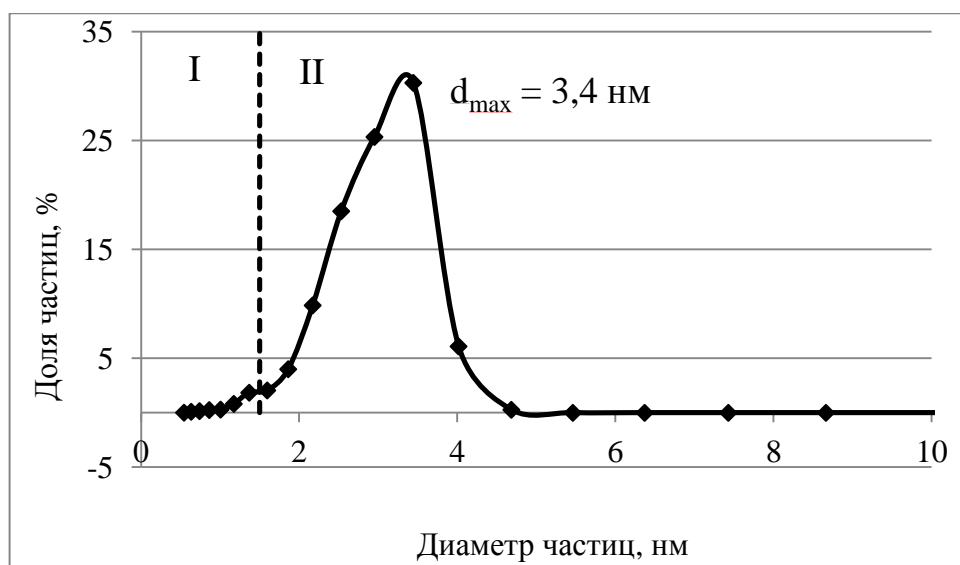


Рис. 13. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМ растворе «пустых» мицелл АОТ ( $\lambda = 254$  нм).

I – область остаточных адсорбционных взаимодействий;

II – область эксклюзионного механизма разделения.

На всех приведенных распределениях присутствуют частицы с размерами  $\leq 1,5$  нм. Учитывая то, что согласно литературным данным [166] длина молекулы АОТ составляет  $\sim 1$  нм, размер НЧ Ag в стабилизирующей оболочке молекул АОТ не может быть таким маленьким даже в хроматографических условиях. Скорее всего, детектирование таких маленьких частиц связано с наличием остаточных адсорбционных взаимодействий частиц с неподвижной фазой (НФ) колонки. В случае ОМ растворов НЧ Ag интенсивность сигнала детектируемых частиц в адсорбционной области выше, чем в растворе «пустых» мицелл, следовательно, мицеллы с НЧ Ag сильнее взаимодействуют с материалом НФ колонки. Граница между областями адсорбционного (I) и эксклюзионного (II) механизмов разделения не является фиксированной, так как неизвестно, каким образом осуществляется переход между эксклюзионным и адсорбционным механизмами.

Таким образом, из приведенных данных следует, что «пустые» мицеллы в растворе состава вода/АОТ/изооктан и детектируемые частицы в ОМ

растворах НЧ Ag имеют схожую структуру, то есть детектируемые частицы в исследуемых растворах представляют собой мицеллы, содержащие наночастицу в водном пуле.

### 3.2.2. Исследование стабильности НЧ Ag, синтезированных в обратном-мицеллярных растворах, при их хранении

Способность НЧ сохранять исходные размеры определяет возможность их использования в течение какого-то времени после проведения синтеза (например, для модифицирования различных носителей в целях получения нанокompозитных материалов), что расширяет возможности их практического применения. В работе методом ЭХ было изучено изменение размеров НЧ Ag, синтезированных методом радиационно-химического восстановления в ОМ растворах, при хранении растворов в течение года. Выше уже было описано, что в ОМ растворе НЧ Ag  $\omega 8$  наблюдалось обратимое образование фракции крупных частиц. Это явление наблюдалось и для остальных ОМ растворов НЧ Ag и также носило обратимый характер.

Примеры распределений детектируемых частиц по размерам для ОМ растворов, содержащих две фракции частиц, приведены на рис. 14-15.

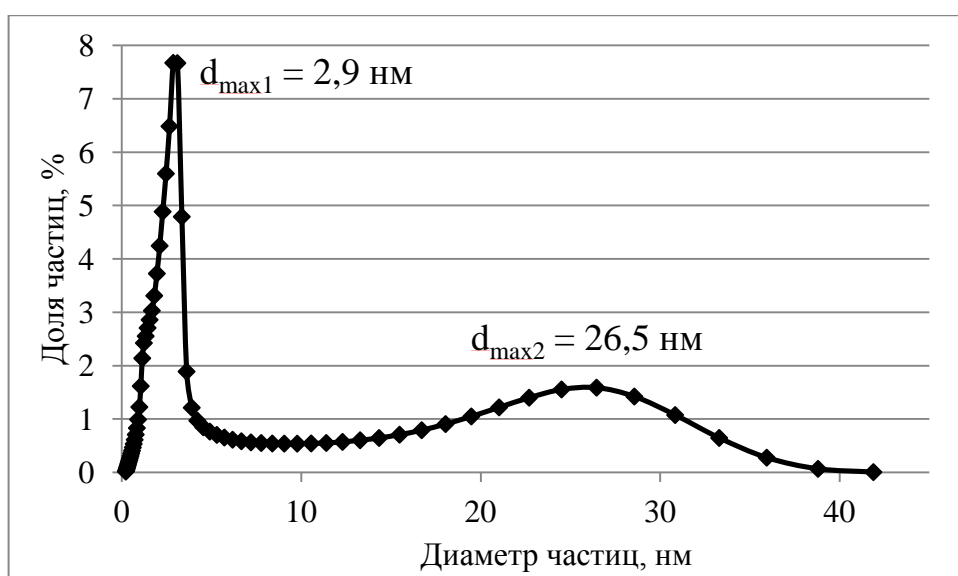


Рис. 14. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМ растворе НЧ Ag  $\omega 16$ , 64-й день после синтеза ( $\lambda = 420$  нм).

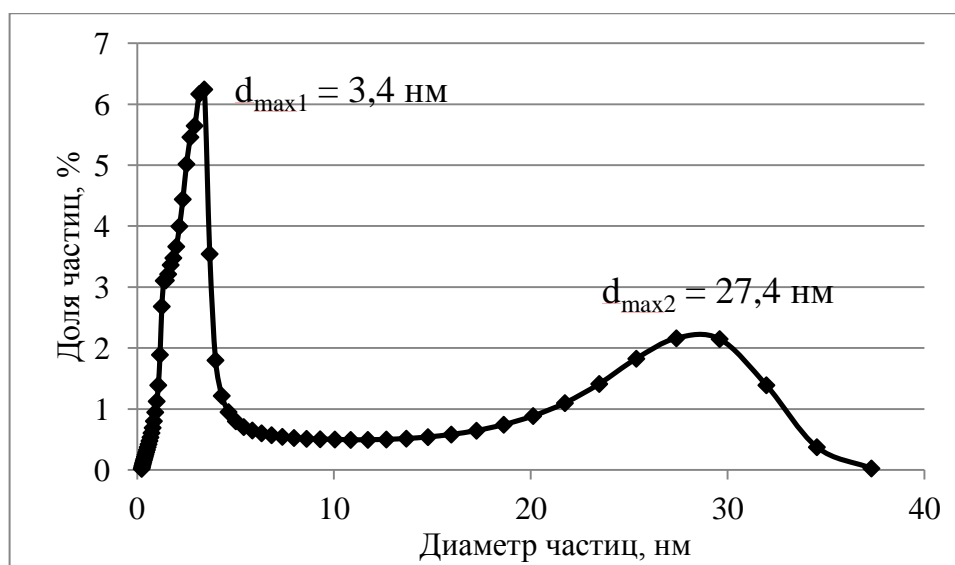


Рис. 15. Распределение детектируемых частиц по размерам в ОМ растворе НЧ Ag ω20, 245-й день после синтеза ( $\lambda = 420$  нм).

На рис. 16-17 отображено изменение размеров частиц мелкой (рис. 16) и крупной (рис. 17) фракций (в максимумах распределения) во всех исследованных ОМ растворах НЧ Ag в течение года.

Из рис. 16 трудно выявить закономерность изменения размеров частиц мелкой фракции. Во всех растворах, кроме ω20, изменение размеров частиц происходит в некоторой степени синхронно: минимальные размеры частицы имеют на 8-й и 64-й дни после синтеза, а максимальные – на 164-й день. Для раствора ω20 наблюдается сдвиг: на 8-й день после синтеза детектируемые частицы имеют минимальные размеры, а на 245-й день – максимальные. Также мы видим, что ни в одном образце не наблюдается заметного укрупнения частиц 1-й фракции, что указывает на их высокую стабильность.

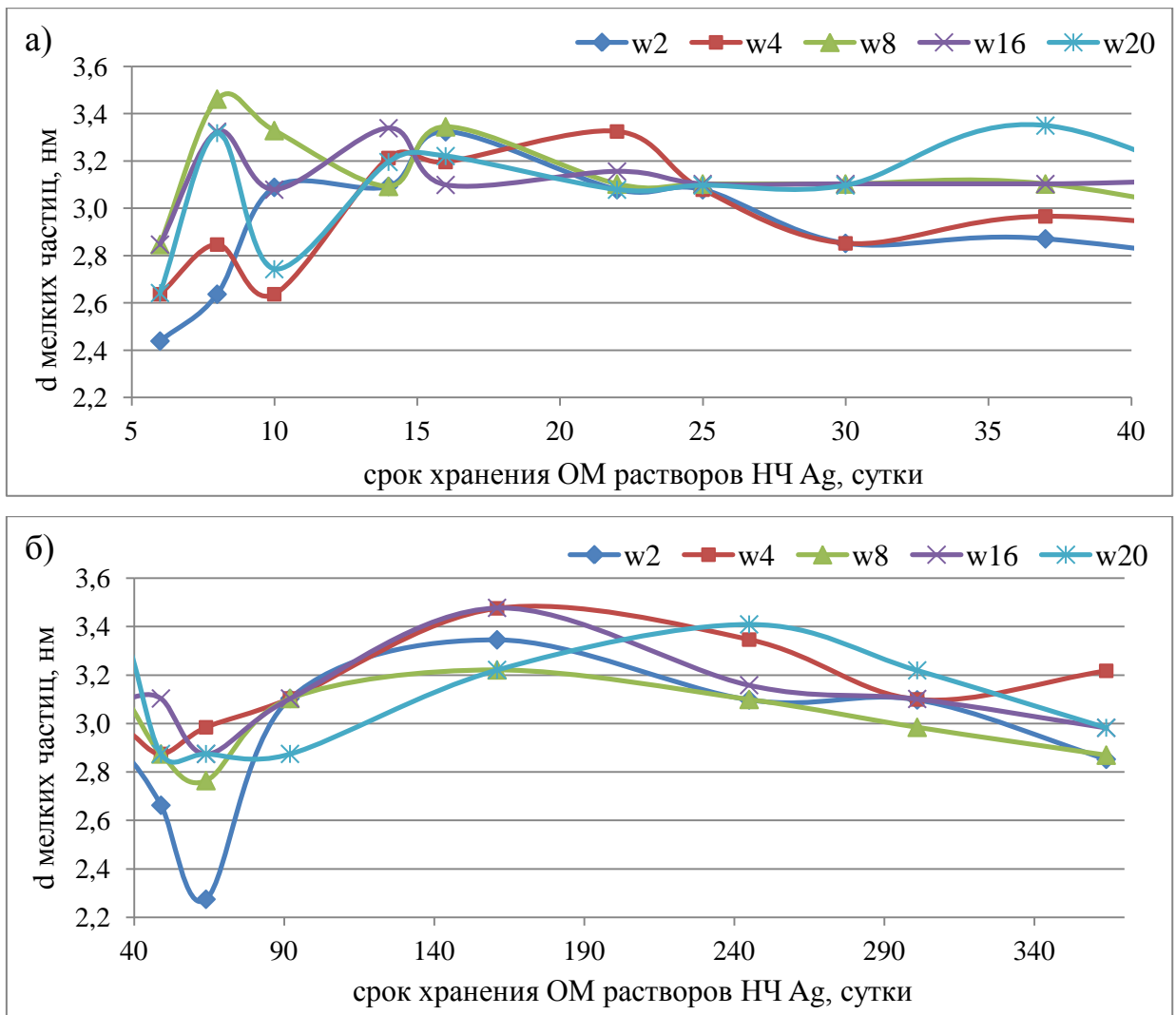


Рис. 16. Изменение размеров детектируемых частиц мелкой фракции в ОМ растворах НЧ Ag, полученных радиационно-химическим методом синтеза ( $\omega = 2, 4, 8, 16, 20$ ), в течение года: а) 6-й – 40-й дни после синтеза, б) 40-й – 364-й дни после синтеза



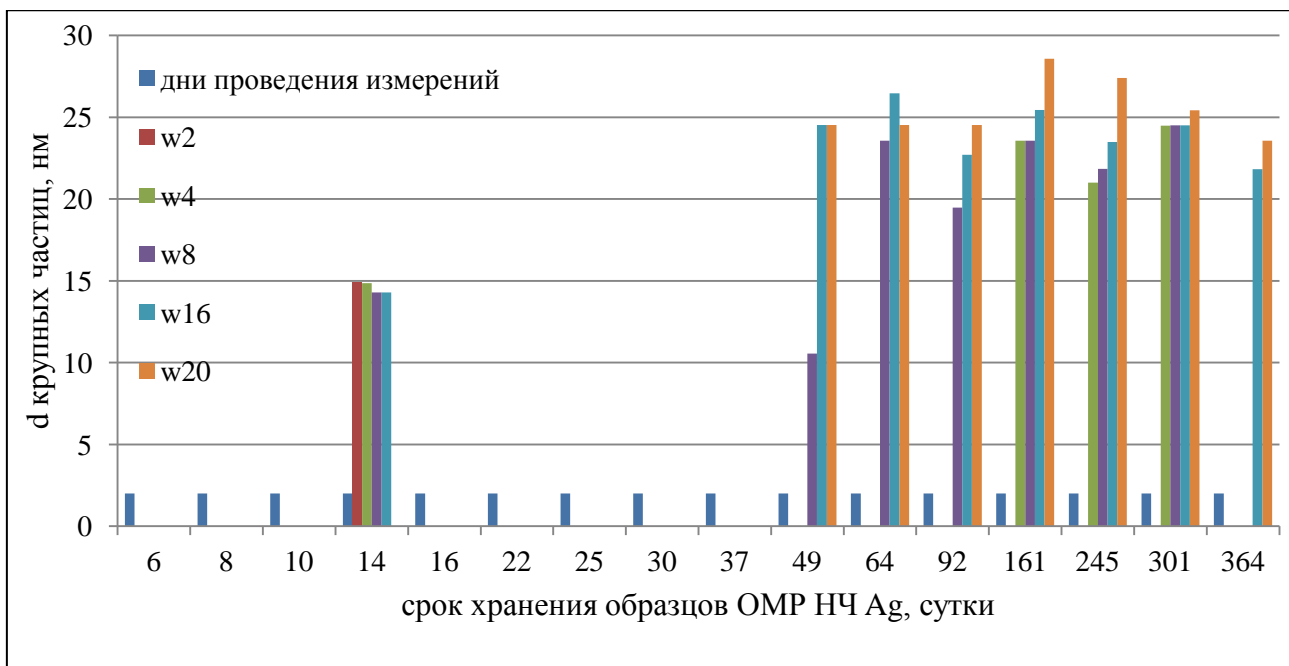


Рис. 17. Изменение размеров детектируемых частиц крупной фракции в ОМ растворах НЧ Ag, полученных радиационно-химическим методом синтеза ( $\omega = 2, 4, 8, 16, 20$ ), в течение года

На рис. 17 приведена схема изменения размеров частиц крупной фракции во всех исследованных растворах в виде диаграммы. Образование крупной фракции частиц наблюдалось не во всех исследуемых растворах и не во все дни проведения эксперимента. Наиболее крупные частицы 2-й фракции на протяжении всего срока хранения наблюдались в растворе  $\omega 20$ . Для частиц 2-й фракции в исследованных растворах тоже не наблюдается тенденции к стабильному укрупнению, иногда происходит их растворение, что позволяет предположить, что частицы крупной фракции являются агрегатами частиц мелкой фракции, которые сохраняют при агрегировании стабилизирующую оболочку молекул АОТ.

В табл. 5 обобщены все полученные данные и приведены диапазоны размеров частиц обеих фракций во всех исследованных образцах.

**Таблица 5.** Диапазоны размеров детектируемых частиц в ОМ растворах радиационно-химических НЧ Ag по данным ЭХ

Срок хранения ОМ растворов, сутки		<b>ω2</b>	<b>ω4</b>	<b>ω8</b>	<b>ω16</b>	<b>ω20</b>
6	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,6-3,6	1,6-3,6	1,4-3,3	1,4-3,3
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
8	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,6-3,6	1,9-3,7	1,6-3,6	1,5-3,6
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
10	d мелких частиц, нм	1,5-3,3	1,6-3,6	1,7-3,6	1,6-3,6	1,6-3,5
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
14	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,6-3,5	1,8-3,6	1,8-3,6	1,6-3,5
	d крупных частиц, нм	14,3-15,4	-	-	13,3-15,4	-
16	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,6-3,5	1,8-3,9	1,7-3,6	1,7-3,5
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
22	d мелких частиц, нм	1,7-3,6	1,7-3,6	2,1-4,6	1,8-3,4	1,8-3,6
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
25	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,7-3,6	2,1-5,3	1,8-3,6	1,7-3,3
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
30	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,7-3,6	2,0-4,2	1,8-3,6	1,7-3,3
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
37	d мелких частиц, нм	1,6-3,6	1,7-3,6	2,0-4,9	1,9-3,9	2,1-3,9
	d крупных частиц, нм	-	-	-	-	-
49	d мелких частиц, нм	1,6-3,4	1,7-3,4	2,1-24,5	1,6-3,5	1,8-3,6

	d крупных частиц, нм	-	-		24,5-26,5	-
64	d мелких частиц, нм	1,7-3,5	1,8-3,8	2,2-29,7	1,6-3,5	1,8-3,6
	d крупных частиц, нм	-	-		19,5-30,8	22,7-26,5
92	d мелких частиц, нм	1,8-3,6	1,8-3,6	2,2-28,6	1,6-3,5	1,9-3,9
	d крупных частиц, нм	-	-		18,1-26,5	22,7-26,5
161	d мелких частиц, нм	2,0-7,8	1,9-4,8	2,3-29,7	1,6-3,5	2,0-4,4
	d крупных частиц, нм	-	-		16,1-29,7	23,6-32,0
245	d мелких частиц, нм	1,7-3,9	1,8-3,9	2,1-26,4	1,6-3,5	2,0-4,3
	d крупных частиц, нм	-	-		17,3-25,4	21,7-32,0
301	d мелких частиц, нм	1,7-3,9	1,8-3,9	2,2-29,7	1,6-3,5	2,0-4,4
	d крупных частиц, нм	-	21,0-26,4		16,7-26,5	21,8-27,5
364	d мелких частиц, нм	1,7-3,6	1,8-3,8	1,9-9,7	2,0-4,1	2,0-3,8
	d крупных частиц, нм	-	-	-	20,2-21,8	-
ср. диапазон	d мелких частиц, нм	1,7-3,8	1,7-3,7	2,0-4,7	1,7-3,6	1,8-3,7
	d крупных частиц, нм	14,3-15,4	21,0-26,4	4,8-28,1	18,2-25,3	22,5-28,9

Таким образом, обратно-мицеллярные растворы НЧ серебра могут содержать одну или две фракции частиц. Размеры частиц первой фракции находятся в диапазоне ~ 1,6-5,3 нм и изменяются обратимо в небольших пределах (около 1 нм), что свидетельствует об их высокой стабильности. Скорее всего, эти частицы представляют собой обратные мицеллы, содержащие НЧ Ag в водном пуле. Размеры частиц второй фракции находятся в диапазоне ~ 13-32 нм и изменяются обратимо в более широких пределах (5-15 нм), вероятнее всего, они являются агрегатами более мелких частиц.

### 3.3. Изучение адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярных растворов на сорбентах различной полярности в хроматографических условиях

#### 3.3.1. Полярный сорбент силикагель МСА-750

На первом этапе была изучена адсорбция НЧ Ag на полярном сорбенте силикагеле МСА-750.

Насыщение сорбента проводилось путем многократного введения небольших (объемом от 10 до 50 мкл) проб ОМ раствора НЧ Ag в хроматограф с последующим промыванием колонки изооктаном.

Процесс насыщения сорбента можно проследить на рис. 18. Первые порции ОМ раствора НЧ Ag необратимо сорбируются на поверхности сорбента (рис. 18, а). После пропускания > 1 мл ОМ раствора НЧ Ag интенсивность пика резко возрастает, и он детектируется на всех длинах волн, в т.ч. и на  $\lambda = 360$  нм (рис. 18, б). Третья хроматограмма была получена после пропускания через колонку около 2 мл ОМ раствора НЧ Ag: большая интенсивность пика НЧ свидетельствует о высокой степени элюирования НЧ Ag с почти заполненной поверхности сорбента (рис. 18, в).

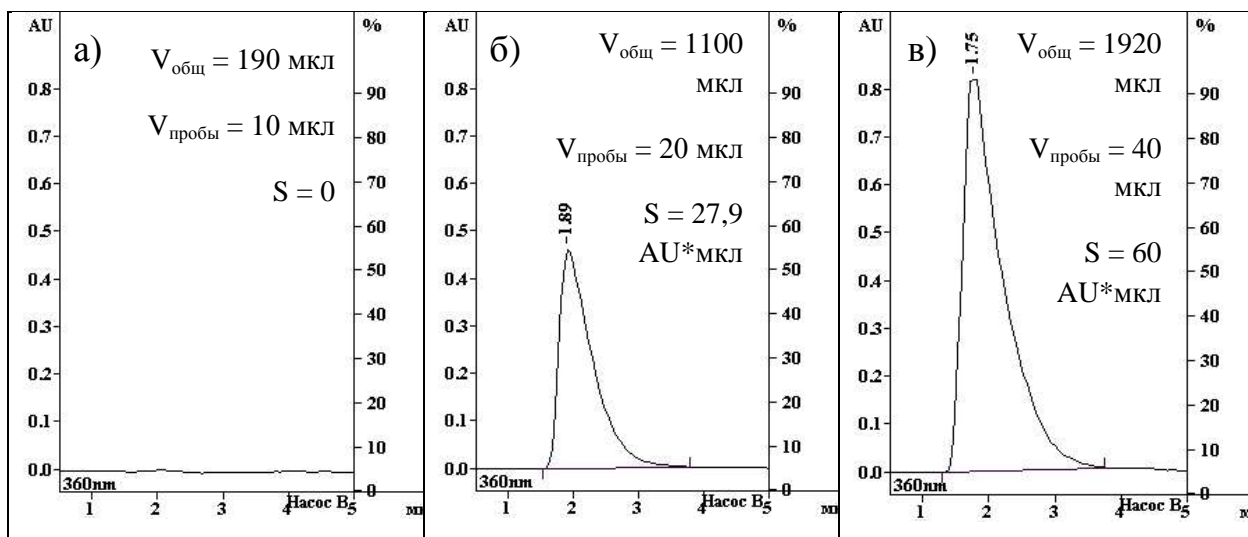


Рис. 18. Хроматограммы адсорбции НЧ Ag из ОМ раствора на поверхности сорбента МСА-750 ( $\lambda = 360$  нм),  $V_{\text{общ}}$  – суммарный объем раствора, пропущенного через колонку,  $V_{\text{пробы}}$  – объем пробы,  $S$  – площадь пика

По полученным данным с применением предварительной калибровки прибора (раздел 2.2.3.1, рис. 6) был построен график зависимости количества Ag в приповерхностном слое сорбента силикагеля МСА-750 от количества Ag в свободном объеме колонки (рис. 19).

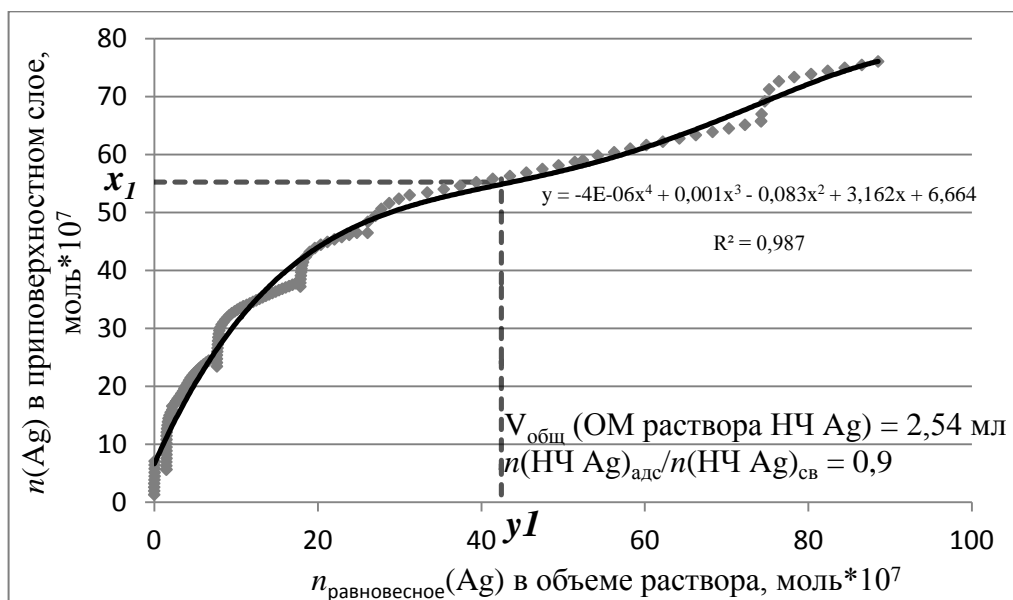


Рис. 19. График зависимости количества Ag в приповерхностном слое силикагеля МСА-750 от количества Ag в свободном объеме колонки;

$n(\text{НЧ Ag})_{\text{адс}}$  – количество Ag в приповерхностном слое, моль;

$n(\text{НЧ Ag})_{\text{св}}$  – количество Ag в свободном объеме колонки, моль

Построенная кривая имеет выпуклую форму, следовательно, в данной системе энергия взаимодействий адсорбат-адсорбент выше, чем адсорбат-адсорбат. Это может быть обусловлено тем, что в случае частичного разрушения мицелл при взаимодействии с поверхностью силикагеля происходит образование свободных НЧ Ag. НЧ Ag обладают избытком поверхностной энергии и могут иметь частичный положительный заряд и за счет этого взаимодействуют с силанольными группами поверхности силикагеля. Кривая не выходит на плато и проходит через точку перегиба ( $x_I$ ;  $y_I$ ), что может быть связано с явлением полимолекулярной адсорбции НЧ Ag на поверхности сорбента.

### 3.3.1.1. Расчет количества адсорбционных центров на поверхности силикагеля МСА-750.

По результатам исследования адсорбции НЧ Ag из ОМ раствора на силикагеле МСА-750 и данным эксклюзионной хроматографии (ЭХ) было рассчитано количество адсорбционных центров для НЧ Ag на поверхности сорбента.

На кривой зависимости количества Ag в приповерхностном слое силикагеля МСА-750 от количества Ag в свободном объеме колонки (рис. 19) были определены координаты точки  $(x_1; y_1)$ , предположительно соответствующей образованию монослоя: (42,1; 53,3).

Далее было рассчитано количество Ag в приповерхностном слое МСА-750, соответствующее образованию монослоя:

$$n_{\text{монослоя}}(\text{Ag}) = 53,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль)} \text{ или } 53,3 \cdot 10^{-7} \times 6,02 \cdot 10^{23} (N_A) = 3,2 \cdot 10^{18} \text{ (атомов)}.$$

Эксклюзионная хроматограмма ОМ раствора НЧ Ag, который был использован для изучения адсорбции НЧ Ag на поверхности силикагеля МСА-750, приведена на рис. 20.

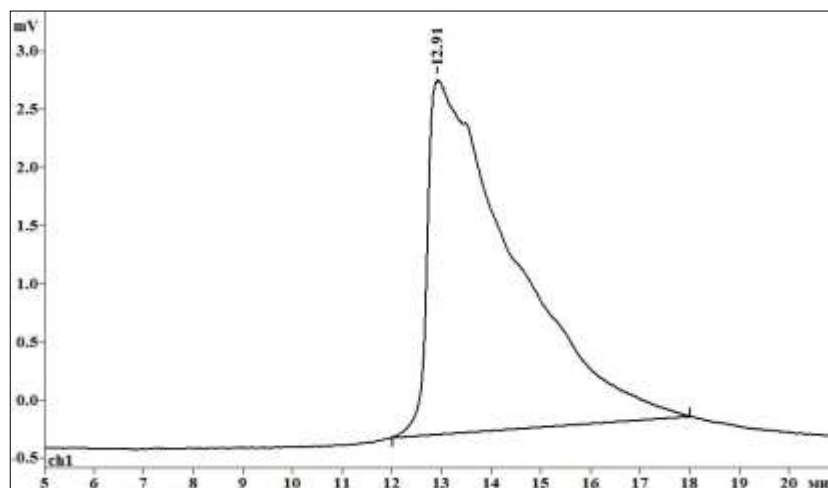


Рис. 20. ЭХ-хроматограмма ОМ раствора НЧ Ag ( $\omega 8$ )

В табл. 6 приведены необходимые величины для расчета объема 1 НЧ Ag по данным эксклюзионной хроматографии и полученное значение.

**Таблица 6.** Расчет объема 1 НЧ Ag по данным ЭХ

$d_{МНЧАg}$ , диаметр мицеллярной НЧ Ag (ЭХ), нм	$l_{АОТ}$ , длина молекулы АОТ [166], нм	$r_{НЧАg}$ , радиус НЧ Ag (без оболочки АОТ), нм	$V_{НЧАg}$ , объем НЧ Ag (без оболочки АОТ), нм <sup>3</sup>
3,4	1,0	0,7	1,44

Радиус свободной НЧ Ag рассчитывали:

$$r_{НЧАg} = \frac{d_{МНЧАg} - 2 \cdot l_{АОТ}}{2}$$

Объем свободной НЧ Ag определяли по формуле:

$$V_{НЧАg} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{НЧАg}^3$$

В табл. 7 приведены необходимые величины для расчета количества адсорбционных центров для НЧ Ag на поверхности силикагеля МСА-750 и полученные значения. В качестве исходных данных для расчета объема 1 атома Ag были использованы справочные величины атомного радиуса и молярного объема серебра [167]. Также произведено сравнение полученной величины с найденными в литературе значениями концентрации силанольных групп на поверхности силикагеля.

**Таблица 7.** Расчет количества адсорбционных центров на поверхности силикагеля МСА-750.

$V_{mAg}$ , молярный объем Ag, см <sup>3</sup> /моль	$V_{Ag}$ , объем 1 атома Ag, нм <sup>3</sup>	$n_{Ag}$ , кол-во атомов в 1 НЧ Ag	$N_{адс}$ , кол-во адс. центров на пов-сти МСА-750	$m_{навески}$ , масса навески МСА-750, г	$S_{уд}$ , удельная пов-сть МСА-750, м <sup>2</sup> /г	$N_{адс,уд}$ , кол-во адс. центров на 1 г МСА-750, г <sup>-1</sup>	$N_{адс,уд}$ , кол-во адс. центров на 1 м <sup>2</sup> МСА-750, м <sup>-2</sup>
10,3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	85	$3,8 \cdot 10^{16}$	0,094	70	$4,0 \cdot 10^{17}$	$5,7 \cdot 10^{15}$
$r_{Ag}$ , атомный радиус Ag, нм	$V_{Ag}$ , объем 1 атома Ag, нм <sup>3</sup>	$n_{Ag}$ , кол-во атомов в 1 НЧ Ag	$N_{адс}$ , кол-во адс. центров на пов-сти МСА-750			$N_{адс,уд}$ , кол-во адс. центров на 1 г МСА-750, г <sup>-1</sup>	$N_{адс,уд}$ , кол-во адс. центров на 1 м <sup>2</sup> МСА-750, м <sup>-2</sup>
0,144	$1,3 \cdot 10^{-2}$	111	$2,9 \cdot 10^{16}$			$3,1 \cdot 10^{17}$	$4,4 \cdot 10^{15}$

а) Расчет количества адсорбционных центров на поверхности МСА-750 из величины молярного объема серебра:

1) Рассчитали объем одного атома серебра:

$$V_{Ag} = \frac{V_{mAg}}{N_A} = \frac{10,3 \cdot 10^{21} (\text{нм}^3 / \text{моль})}{6,02 \cdot 10^{23} (\text{ат.} / \text{моль})} = 1,7 \cdot 10^{-2} (\text{нм}^3)$$

2) Приблизительное число атомов Ag в одной НЧ:

$$n_{Ag} = \frac{V_{\text{НЧ}Ag}}{V_{Ag}} = \frac{1,44}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 85$$

3) Количество адсорбционных центров на поверхности МСА-750 для НЧ Ag определяли, разделив количество Ag (в атомах), соответствующее образованию монослоя на поверхности МСА-750, на число атомов Ag в 1 НЧ:

$$N_{\text{адс}} = \frac{n_{\text{монослоя}}(Ag)}{n_{Ag}} = \frac{3,2 \cdot 10^{18}}{85} = 3,8 \cdot 10^{16}$$

4) Удельное количество адсорбционных центров на поверхности МСА-750 для НЧ Ag (на 1 г. сорбента) рассчитали, разделив общее число адсорбционных центров на массу навески сорбента:

$$N_{\text{адс,уд}} = \frac{N_{\text{адс}}}{m_{\text{навески}}} = \frac{3,8 \cdot 10^{16}}{0,094} = 4,0 \cdot 10^{17} (\text{г}^{-1})$$

5) Удельное количество адсорбционных центров на поверхности МСА-750 для НЧ Ag (на 1 м<sup>2</sup> сорбента) рассчитали, разделив  $N_{\text{адс,уд}}$  (на 1 г. сорбента) на удельную площадь поверхности сорбента:

$$N_{\text{адс,уд}} = \frac{N_{\text{адс,уд}} (\text{г}^{-1})}{S_{\text{уд}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{17}}{70} = 5,7 \cdot 10^{15} (1 / \text{м}^2)$$

б) Расчет количества адсорбционных центров на поверхности МСА-750 из величины атомного радиуса серебра:

1) Рассчитали объем одного атома серебра:

$$V_{Ag} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{Ag}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 0,144^3 = 1,3 \cdot 10^{-2} (\text{нм}^3)$$



Остальные расчеты были проведены как в (а):

$$n_{Ag} = \frac{1,44}{1,3 \cdot 10^{-2}} = 111$$

$$N_{\text{адс}} = \frac{3,2 \cdot 10^{18}}{111} = 2,9 \cdot 10^{16}$$

$$N_{\text{адс,уд}} = \frac{2,9 \cdot 10^{16}}{0,094} = 3,1 \cdot 10^{17} (\text{г}^{-1})$$

$$N_{\text{адс,уд}} = \frac{3,1 \cdot 10^{17}}{70} = 4,4 \cdot 10^{15} (1/\text{м}^2)$$

Из литературных данных известно, что количество силанольных групп на 1 г силикагеля предельно гидроксильированного составляет от  $2,03 \cdot 10^{20}$  до  $3,19 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$  [168, 169].

Следовательно получаем, что 1 мицеллярной НЧ Ag при заполненном монослое соответствует от 510 до 1030 силанольных групп на поверхности силикагеля МСА-750.

Необходимо учитывать, что при взаимодействии мицелл с поверхностью силикагеля может происходить их частичное разрушение. С одной стороны, это является причиной образования свободных НЧ Ag, которые химически адсорбируются на силикагеле, а с другой стороны, приводит к частичной модификации поверхности молекулами ПАВ АОТ, которые блокируют адсорбционные центры для НЧ Ag.

Согласно полученным результатам, в хроматографических условиях возможно нанесение из ОМ раствора от  $4,4 \cdot 10^{15}$  до  $5,7 \cdot 10^{15}$  НЧ Ag размером 1,4 нм (без мицеллярной оболочки АОТ) на  $1 \text{ м}^2$  поверхности полностью гидроксильированного силикагеля. После такого нанесения степень заполнения поверхности силикагеля наночастицами Ag без мицеллярной оболочки ( $\Theta$ ) будет составлять  $\Theta \sim$  от  $6,6 \cdot 10^{-3}$  до  $8,5 \cdot 10^{-3}$  монослоя.

### 3.3.2. Неполлярный сорбент Pronto SIL 120-5C18 AQ

Изучение адсорбции НЧ Ag на поверхности Pronto SIL 120-5C18 AQ проводилось аналогично.

На рис. 21 приведены хроматограммы, позволяющие проследить процесс насыщения сорбента. Первая хроматограмма (рис. 21, а) была получена после пропускания через колонку первой пробы (50 мкл) ОМ раствора НЧ Ag: интенсивность выходящего сигнала близка к нулевому значению, то есть почти все НЧ Ag перешли в приповерхностный слой сорбента. Вторая хроматограмма была получена после пропускания общего объема ОМ раствора НЧ Ag ( $V_{\text{общ}}$ ), равного 2 мл, через колонку (объем одной пробы ( $V_{\text{пробы}}$ ) = 50 мкл): интенсивность пика значительно возрастает (рис. 21, б), часть НЧ Ag элюируется из колонки, что свидетельствует о частичном заполнении поверхности сорбента наночастицами Ag и другими компонентами ОМ раствора. Третья хроматограмма (рис. 21, в) была получена после пропускания  $V_{\text{общ}} > 3$  мл раствора НЧ Ag через колонку: интенсивность пика НЧ на ней максимальна, НЧ Ag практически не удерживаются, что свидетельствует о насыщении поверхности сорбента.

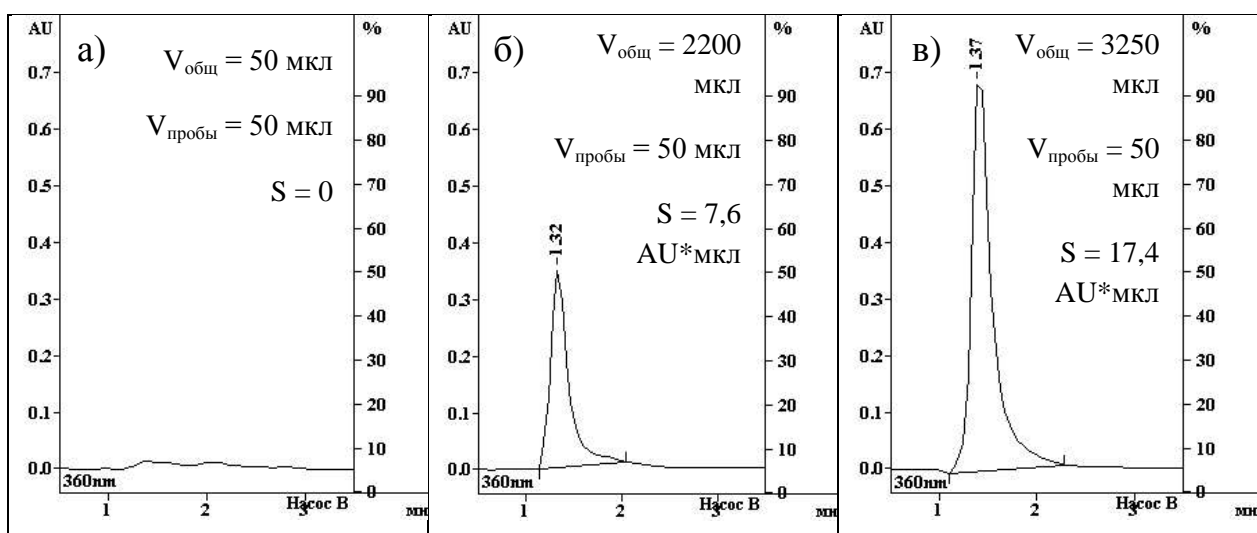


Рис. 21. Хроматограммы адсорбции НЧ Ag из ОМ раствора на поверхности сорбента Pronto SIL 120-5C18 AQ ( $\lambda=360$  нм),

$V_{\text{общ}}$  – суммарный объем раствора, пропущенного через колонку,

$V_{\text{пробы}}$  – объем пробы,  $S$  – площадь пика

По полученным данным с применением предварительной калибровки прибора (раздел 2.2.3.1, рис. 6) был построен график зависимости количества Ag в приповерхностном слое сорбента Pronto SIL 120-5C18 AQ от количества Ag в свободном объеме колонки (рис. 22).

В целом, данная кривая по форме близка к линейной, но на ней есть три участка (I, II, III), на которых происходит снижение количества НЧ Ag в приповерхностном слое сорбента при его увеличении в свободном объеме колонки. Каждому из этих участков на графике при проведении эксперимента соответствовало элюирование адсорбированных НЧ из колонки. При этом элюат имел темно-коричневую окраску, характерную для ОМ раствора НЧ, и сигнал детектора на всех длинах волн имел очень высокую интенсивность пика. Важно отметить, что элюирование наночастиц происходило только после нахождения колонки в статическом режиме в течение нескольких часов и последующего продолжения насыщения сорбента.

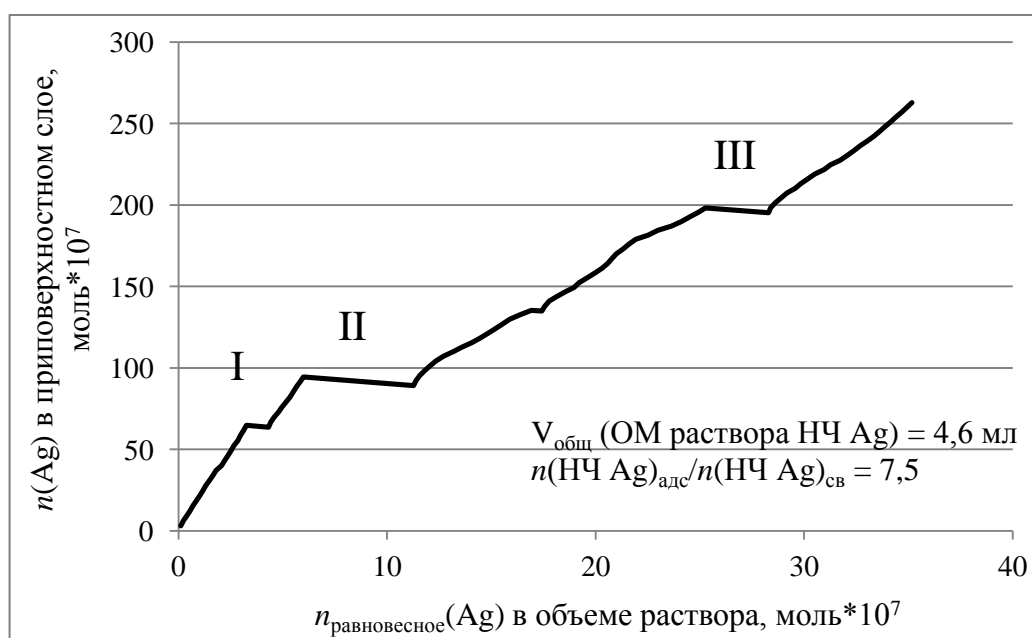


Рис. 22. График зависимости количества Ag в приповерхностном слое Pronto SIL 120-5C18 AQ от количества Ag в свободном объеме колонки;

$n(\text{НЧ Ag})_{\text{адс}}$  – количество Ag в приповерхностном слое, моль;

$n(\text{НЧ Ag})_{\text{св}}$  – количество Ag в свободном объеме колонки, моль

На участке III элюат был собран для сравнения с исходным ОМ раствором НЧ Ag. Сравнительный анализ проводился на той же колонке после проведения десорбции НЧ Ag. В качестве ПФ была использована смесь изооктана (40 %) и ТГФ (60 %) в изократическом режиме, скорость потока составляла 200 мкл/мин. Полученные хроматограммы исходного ОМ раствора НЧ Ag и раствора, содержащего элюированные частицы, приведены на рис. 23.

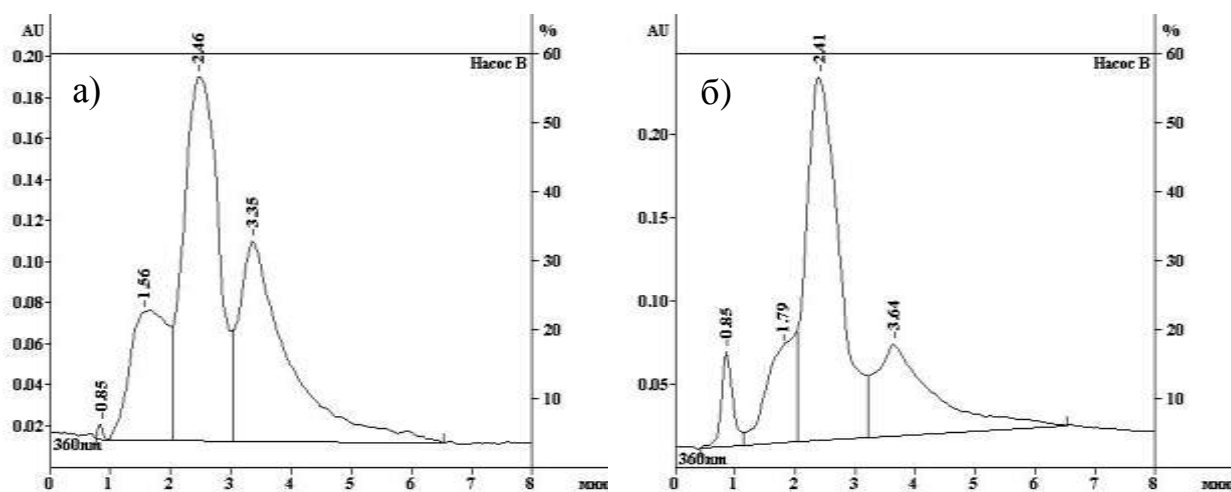


Рис. 23. а) хроматограмма исходного ОМ раствора рхНЧ Ag  $\omega 8$ ,  $V_{пр} = 5$  мкл ( $\lambda = 360$  нм); б) хроматограмма элюата, содержащего элюированные рхНЧ Ag  $\omega 8$ ,  $V_{пр} = 20$  мкл ( $\lambda = 360$  нм)

В табл. 8 приведены результаты обработки полученных хроматограмм: удерживаемые объемы  $V_R$ , площади пиков  $S$ , суммарные площади пиков  $\Sigma S$ , а также отношения интенсивностей поглощения на различных длинах волн по отношению к поглощению на длине волны 360 нм  $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{360}}$  (спектральные отношения). По близким значениям спектральных отношений соответствующих пиков можно говорить о том, что после концентрирования частиц в колонке не произошло сильного изменения их сорбционных свойств и структуры.

**Таблица 8.** Удерживаемые объемы  $V_R$ , площади пиков  $S$  и отношения интенсивностей поглощения  $I_{\lambda_x}/I_{\lambda_{360}}$  пиков частиц исходного ОМ р-ра НЧ Ag и р-ра, содержащего элюированные частицы.

проба	исходный раствор ( $V_{пр} = 5$ мкл)				раствор после концентрирования ( $V_{пр} = 20$ мкл)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
№ пика								
$V_R$ , мкл	170	312	496	673	171	368	478	727
$S$ , AU*мкл	0,2	9,1	23,4	17,2	2,4	5,8	27,3	9,2
$\Sigma S$ , AU*мкл	49,9				44,7			
$I_{\lambda_{230}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>325,2</b>	1,8	1,4	1,4	<b>96,3</b>	1,9	1,7	1,9
$I_{\lambda_{250}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>27,1</b>	1,3	1,3	1,2	<b>21,0</b>	1,5	1,4	1,4
$I_{\lambda_{270}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>15,8</b>	1,1	1,1	1,0	<b>18,5</b>	1,2	1,2	1,1
$I_{\lambda_{280}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>14,8</b>	1,0	1,0	1,0	<b>16,7</b>	1,1	1,0	1,0
$I_{\lambda_{300}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>8,4</b>	0,8	0,8	0,1	<b>6,9</b>	0,9	0,8	0,7
$I_{\lambda_{330}}/I_{\lambda_{360}}$	<b>3,4</b>	0,8	0,7	0,7	<b>3,1</b>	0,8	0,8	0,7

Значительные расхождения в значениях спектральных отношений можно наблюдать только в 1-ом пике.

Важно отметить, что общая площадь пиков НЧ после элюирования снижается, если учитывать, что объем пробы элюата превышает объем исходного раствора в 4 раза, что может происходить из-за уменьшения общей концентрации НЧ Ag в пробе.

Возможно, процесс элюирования НЧ происходит из-за того, что в статическом режиме в колонке происходит перераспределение молекул АОТ в адсорбированных мицеллах с НЧ Ag, которое может сопровождаться агрегацией НЧ и изменением структуры их мицеллярных оболочек. В

результате мицеллы слабее взаимодействуют с поверхностью неполярного сорбента C18 и вытесняются неполярной подвижной фазой (изооктаном).

В табл. 9 приведены суммарные количества НЧ Ag, находящиеся в приповерхностном слое сорбента и в свободном объеме колонки, для обоих исследованных сорбентов:

**Таблица 9.** Равновесные количества НЧ Ag, находящиеся в приповерхностном слое сорбентов Pronto SIL 120-5C18 AQ и MCA-750 и в свободном объеме колонки

Исследуемый сорбент	Наночастицы серебра	
	$n(\text{НЧ Ag})_{\text{адс}}$ , моль · 10 <sup>6</sup>	$n(\text{НЧ Ag})_{\text{св}}$ , моль · 10 <sup>6</sup>
Pronto SIL 120-5C18 AQ	26,3	3,5
MCA-750	7,6	8,8

Количество НЧ, адсорбированных на поверхности неполярного Pronto SIL 120-5C18 AQ, превышает равновесное количество НЧ в объеме колонки в 7,5 раз. Вероятнее всего, при адсорбции НЧ на C18 не происходит разрушение их мицеллярной оболочки: неполярные фрагменты молекул АОТ в мицеллах взаимодействуют с привитыми углеводородными группами поверхности сорбента. Мицелла при этом может деформироваться, но сохраняет свою структуру. Большая часть НЧ удерживается в колонке внутри мицелл и не взаимодействует с поверхностью сорбента напрямую. Удерживание, в основном, происходит за счет дисперсионных взаимодействий, поэтому полную десорбцию частиц удалось провести введением в хроматографическую колонку небольшого количества ТГФ (рис. 24).

Незначительное изменение свойств частиц после цикла сорбции-десорбции на поверхности C18 также указывает на то, что при взаимодействии НЧ Ag с поверхностью сорбента не происходит разрушения стабилизирующей оболочки молекул АОТ.

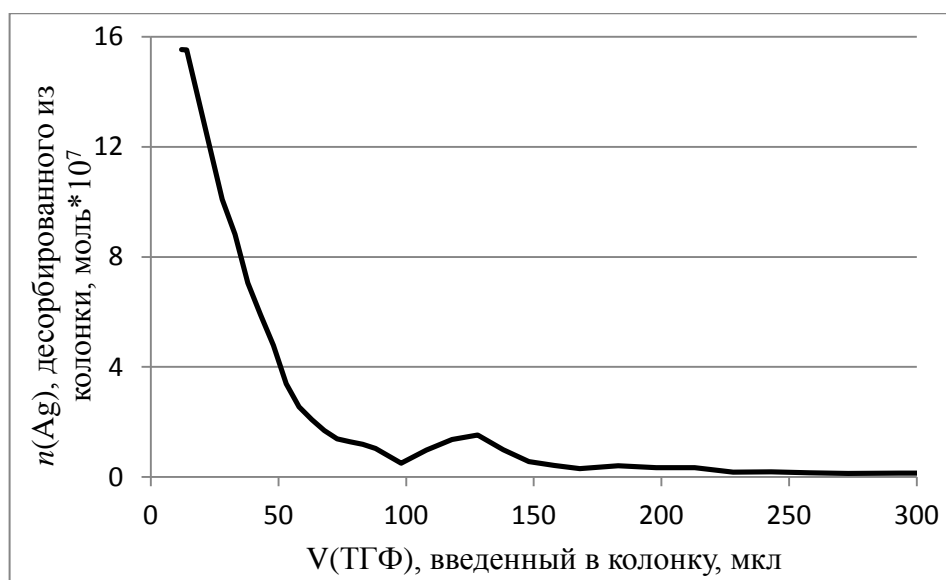


Рис. 24. Десорбция НЧ Ag с поверхности Pronto SIL 120-5C18 AQ тетрагидрофураном

В случае полярного сорбента МСА-750 равновесное количество адсорбированных НЧ немного меньше, чем свободных. Возможно, это связано с тем, что НЧ Ag напрямую взаимодействуют с активными центрами поверхности силикагеля, и адсорбция наночастицы возможна только после частичного разрушения и перестройки ее мицеллярной оболочки, которая требует дополнительной энергии. Это подтверждается тем, НЧ Ag очень прочно удерживаются на поверхности силикагеля МСА-750, их десорбцию осуществить не удалось. Также возможен процесс модификация поверхности силикагеля свободными молекулами ПАВ АОТ.

На основании полученных результатов можно предположить, что на неполярном сорбенте С18 происходит адсорбция НЧ Ag в мицеллярной оболочке за счет дисперсионных взаимодействий неполярных фрагментов молекул АОТ в мицеллах с привитыми октадецильными группами сорбента, а взаимодействие НЧ Ag с поверхностью силикагеля, вероятнее всего, происходит напрямую и сопровождается перестройкой их мицеллярных оболочек.

### 3.4. Определение термодинамических характеристик адсорбции НЧ Ag из обратно-мицеллярных растворов в условиях ВЭЖХ

Термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) были рассчитаны из хроматографических данных (ОФХ): НФ – С18, ПФ – смесь изооктана и ТГФ (изократический режим) с содержанием ТГФ от 30 до 50 об. % с шагом в 5 об. %, скорость потока ПФ составляла 100 мкл/мин.  $T_{col}$  составляла от 308 до 338 К с шагом в 10 К.  $V_{пробы}$  (ОМ растворов НЧ Ag) = 3 мкл. Варьирование скорости потока ПФ и  $V_{пробы}$  не повлияло на величину исправленного удерживаемого объема ( $V_R'$ ) основного пика детектируемых частиц, что позволило подтвердить, что проведенные измерения соответствуют области линейной изотермы адсорбции.

На рис. 25-26 приведены хроматограммы проб некоторых исследованных образцов, полученные при  $T = 318$  К, но при разных составах ПФ. Слева направо возрастает содержание ТГФ в ПФ.

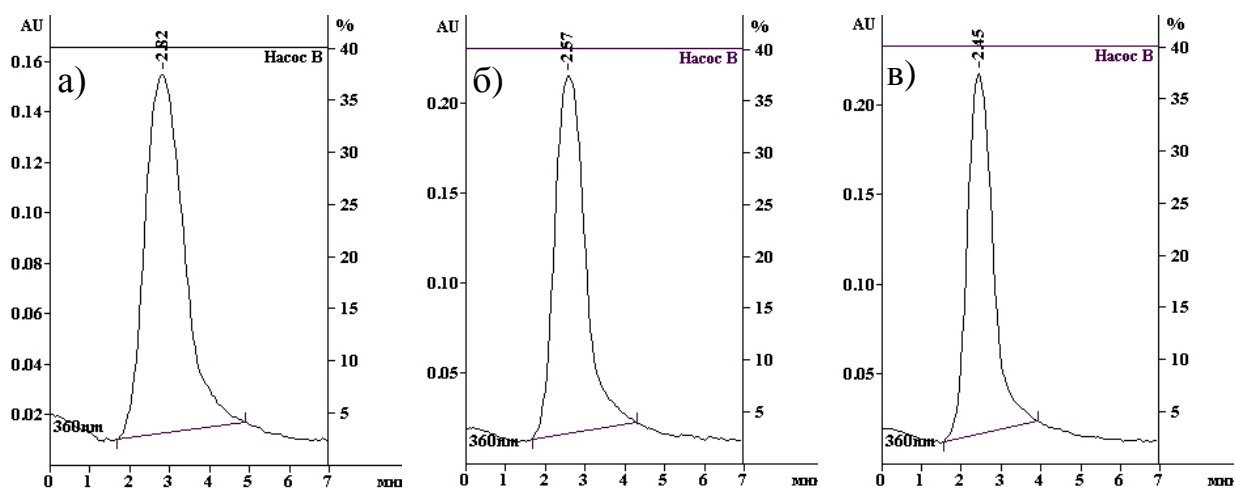


Рис. 25. Хроматограммы ОМ раствора рНЧ Ag  $\omega 8$  (прекурсор НЧ –  $Ag[NH_3]_2NO_3$ ), полученные при  $T = 318$  К и соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном: а) 65:35; б) 60:40; в) 55:45.



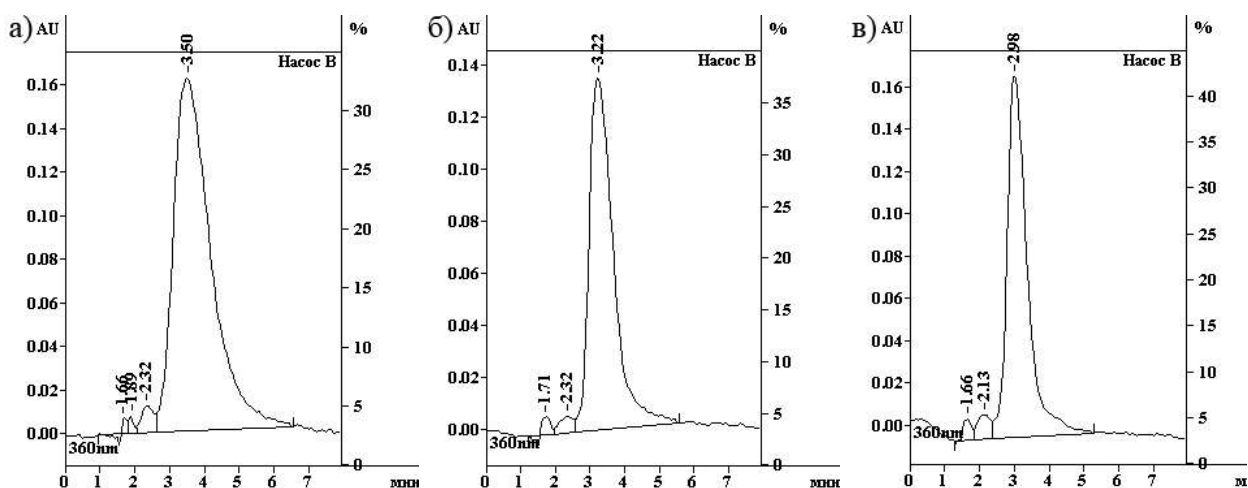


Рис. 26. Хроматограммы ОМ раствора рхНЧ Ag  $\omega$ 8 (прекурсор НЧ – AgNO<sub>3</sub>), полученные при T = 318 К и соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном: а) 65:35; б) 60:40; в) 55:45.

На приведенных хроматограммах видно, что время удерживания ( $t_R$ ) основного пика детектируемых частиц снижается при увеличении содержания ТГФ в ПФ, что и ожидалось, так как ТГФ обладает бóльшей элюирующей силой по отношению к металлическим НЧ, чем изооктан. Также можно заметить, что при увеличении процента ТГФ в ПФ пик НЧ становится более узким и симметричным.

На рис. 27-28 приведены хроматограммы проб некоторых исследованных образцов, полученные при постоянном составе ПФ (40 об. % ТГФ, 60 об. % изооктан), но при различных температурах. При увеличении температуры происходит уменьшение времени выхода основного пика детектируемых частиц. Такой результат позволяет сделать вывод о том, что адсорбция детектируемых частиц в данных условиях является экзотермическим процессом.

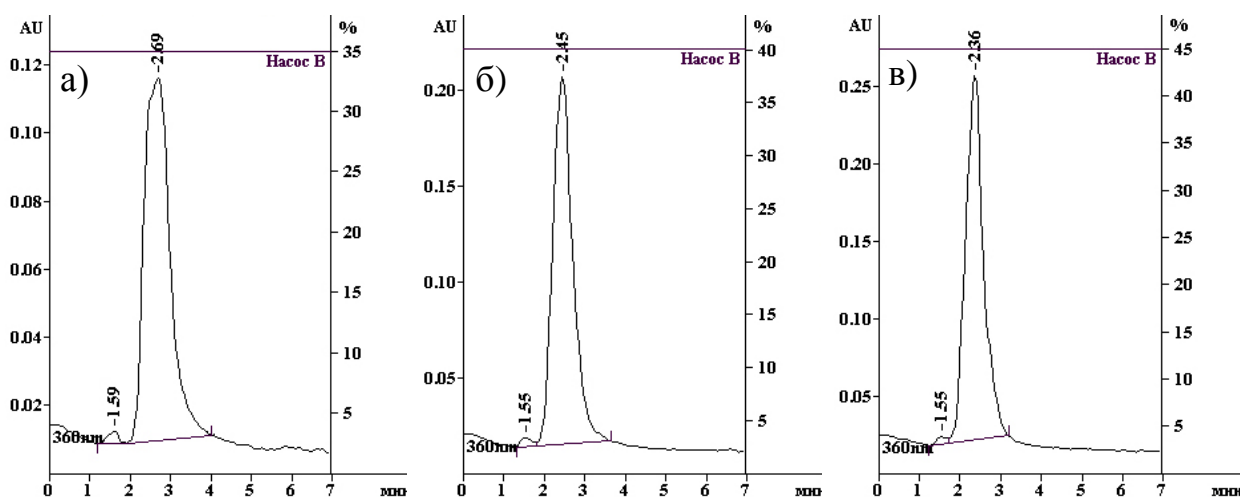


Рис. 27. Хроматограммы ОМ раствора рхНЧ Ag  $\omega_2$  (прекурсор НЧ – Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>), полученные при соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном 60:40 и при T<sub>col</sub>: а) 308 К; б) 318 К; в) 328 К.

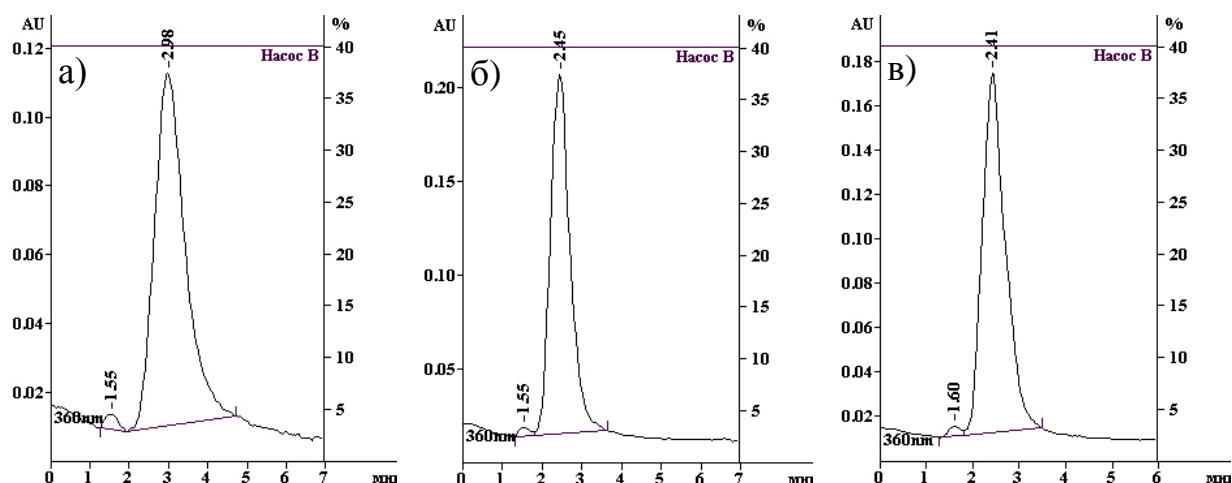


Рис. 28. Хроматограммы ОМ раствора рхНЧ Ag  $\omega_8$  (прекурсор НЧ – Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>), полученные при соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном 60:40 и при T<sub>col</sub>: а) 308 К; б) 318 К; в) 328 К.

На рис. 29 приведены хроматограммы всех исследованных ОМ растворов НЧ Ag, полученные в одинаковых условиях (состав ПФ: 40 об. % ТГФ, 60 об. % изооктана, T<sub>col</sub> = 318 К).

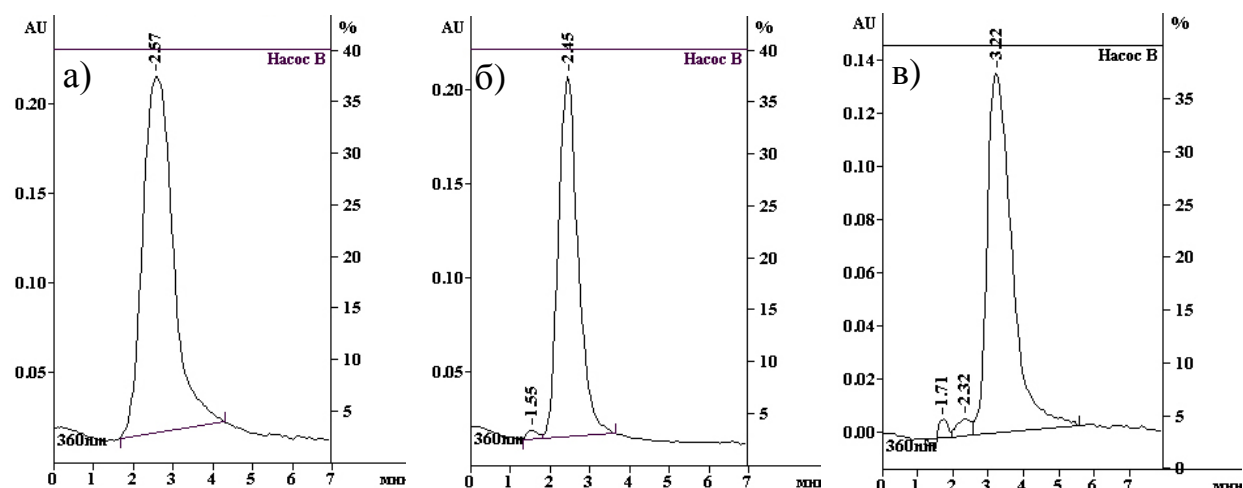


Рис. 29. Хроматограммы ОМ растворов рхНЧ Ag: а)  $\omega 2$  (прекурсор НЧ –  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ), б)  $\omega 8$  (прекурсор НЧ –  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ), в)  $\omega 8$  (прекурсор НЧ –  $\text{AgNO}_3$ ), полученные при соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном 60:40 и при  $T_{\text{col}} = 318 \text{ K}$ .

Значительное отличие времени удерживания пика частиц, полученных из нитрата серебра, указывает на влияние исходного МСС, состава и рН дисперсной водной фазы ОМ раствора на свойства НЧ, синтезированных в этом растворе.

В табл. 10 приведены исправленные удерживаемые объемы  $V_R'$ , значения  $\ln V_R'$ , необходимые для расчетов ТХА, определенные для всех исследованных образцов при разных составах ПФ.

**Таблица 10.** Хроматографические величины для расчета ТХА

Образец ОМ р-ра	Состав ПФ	Т, К	$1/T \cdot 10^3$	Т, К	$1/T \cdot 10^3$	Т, К	$1/T \cdot 10^3$	Т, К	$1/T \cdot 10^3$
		308	3,25	318	3,14	328	3,05	338	2,96
		$V_{R'}'$ , мкл	$\ln V_{R'}'$	$V_{R'}'$ , мкл	$\ln V_{R'}'$	$V_{R'}'$ , мкл	$\ln V_{R'}'$	$V_{R'}'$ , мкл	$\ln V_{R'}'$
НЧ Ag $\omega_2$ прекурсор НЧ – Ag[NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	30 % ТГФ, 70 % изооктан	127	4,9	130	5,0	121	4,8	98	4,6
	35 % ТГФ, 65 % изооктан	115	4,7	100	4,6	94	4,5	94	4,5
	40 % ТГФ, 60 % изооктан	110	4,7	89	4,5	77	4,3	72	4,3
	45 % ТГФ, 55 % изооктан	104	4,7	78	4,4	57	4,1	64	4,2
	50 % ТГФ, 50 % изооктан	92	4,5	69	4,2	47	3,9	53	4,0
НЧ Ag $\omega_8$ прекурсор НЧ – Ag[NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	30 % ТГФ, 70 % изооктан	188	5,2	137	4,9	109	4,7	99	4,6
	35 % ТГФ, 65 % изооктан	153	5,0	98	4,6	97	4,6	108	4,7
	40 % ТГФ, 60 % изооктан	133	4,9	75	4,3	73	4,3	78	4,4
	45 % ТГФ, 55 % изооктан	120	4,8	68	4,2	65	4,2	68	4,2
	50 % ТГФ, 50 % изооктан	116	4,8	63	4,2	58	4,1	57	4,1
НЧ Ag $\omega_8$ прекурсор НЧ – AgNO <sub>3</sub>	35 % ТГФ, 65 % изооктан	197	5,3	174	5,2	159	5,1	136	4,9
	40 % ТГФ, 60 % изооктан	178	5,2	145	5,0	104	4,6	97	4,6
	45 % ТГФ, 55 % изооктан	161	5,1	124	4,8	92	4,5	83	4,4

Из полученных хроматографических данных были построены температурные зависимости логарифма  $V_{R'}$  (рис. 30-32). Стрелкой показано увеличение содержания ТГФ в ПФ. Далее из этих зависимостей по уравнениям (3), (5) и (6) (раздел 2.2.3.2) были рассчитаны ТХА детектируемых частиц (табл. 11).

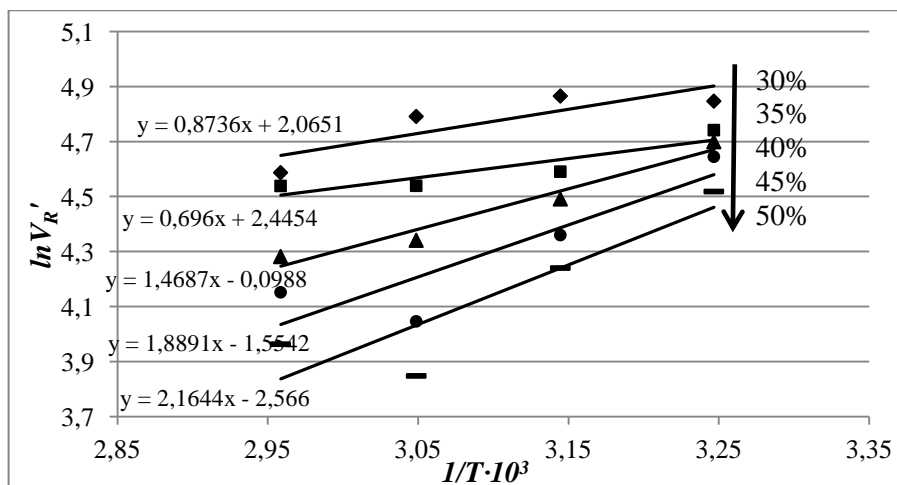


Рис. 30. Графики зависимости  $\ln V_R'$  от обратной температуры для ОМ р-ра НЧ Ag  $\omega 2$  (прекурсор НЧ – Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) при разных составах ПФ

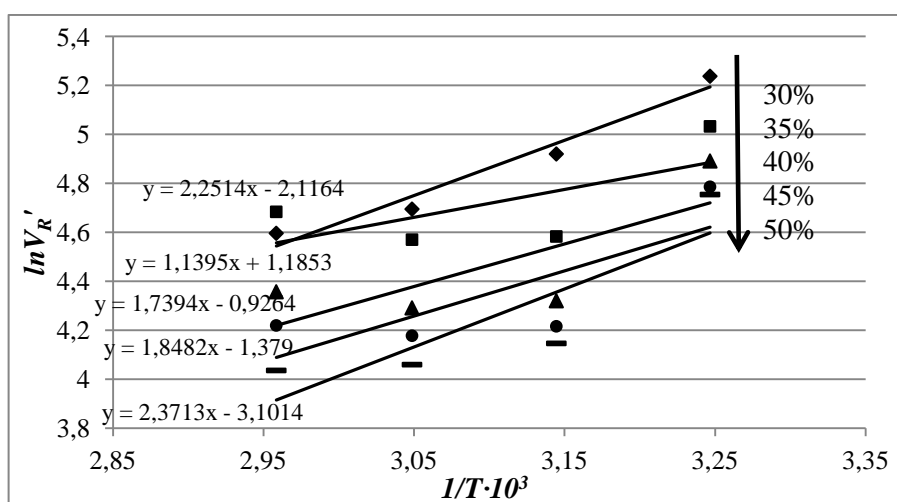


Рис. 31. Графики зависимости  $\ln V_R'$  от обратной температуры для ОМ р-ра НЧ Ag  $\omega 8$  (прекурсор НЧ – Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) при разных составах ПФ

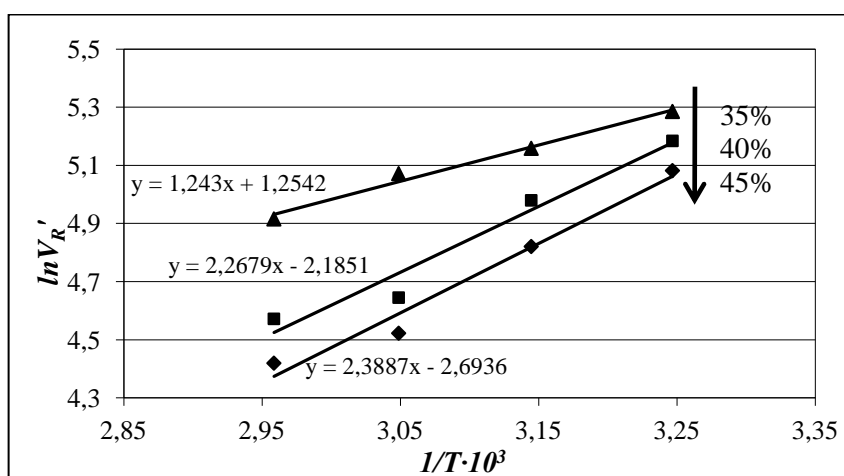


Рис. 32. Графики зависимости  $\ln V_R'$  от обратной температуры для ОМ р-ра НЧ Ag  $\omega 8$  (прекурсор НЧ – Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) при разных составах ПФ

Обратно-мицеллярные растворы – это многокомпонентные системы, поэтому температурные зависимости  $V_R'$  детектируемых частиц и, следовательно, константы адсорбционного равновесия ( $K_a$ ) в интервале концентраций, соответствующей области Генри [161], не являются линейными (рис. 30-32), но мы применили линейную аппроксимацию для упрощения расчета в целях приближенного определения ТХА из экспериментальных данных.

**Таблица 11.** ТХА детектируемых частиц, полученные для ОМ растворов НЧ Ag при различных составах подвижной фазы.

Состав ПФ	НЧ Ag $\omega_2$ (прекурсор НЧ – Ag[NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> )			НЧ Ag $\omega_8$ (прекурсор НЧ – Ag[NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> )			НЧ Ag $\omega_8$ (прекурсор НЧ – AgNO <sub>3</sub> )		
	$\Delta H$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta G$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta S$ , Дж· <sup>-1</sup> моль· <sup>-1</sup> ·К	$\Delta H$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta G$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta S$ , Дж· <sup>-1</sup> моль· <sup>-1</sup> ·К	$\Delta H$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta G$ , кДж· <sup>-1</sup> моль	$\Delta S$ , Дж· <sup>-1</sup> моль· <sup>-1</sup> ·К
70% i-C8, 30% ТГФ	-7,3 ±1,8	-12,8 ±0,2	<b>17,2</b> ±5,6	<b>-18,7</b> ±1,5	-13,0 ±0,2	<b>-17,6</b> ±4,6	-	-	-
65% i-C8, 35% ТГФ	-5,8 ±1,1	-12,4 ±0,2	<b>20,3</b> ±3,5	-9,5 ±4,3	-12,7 ±0,4	<b>9,9</b> ±13,5	-10,3 ±0,5	-13,7 ±0,1	<b>10,4</b> ±1,6
60% i-C8, 40% ТГФ	-12,2 ±1,0	-11,9 ±0,1	<b>-0,8</b> ±3,1	-14,5 ±4,9	-12,0 ±0,4	<b>-7,7</b> ±15,4	-18,8 ±1,6	-13,0 ±0,2	-18,2 ±4,9
55% i-C8, 45% ТГФ	-15,7 ±3,2	-11,5 ±0,2	-12,9 ±9,9	-15,4 ±4,8	-11,7 ±0,4	<b>-11,5</b> ±14,8	-19,9 ±1,3	-12,6 ±0,3	-22,4 ±4,0
50% i-C8, 50% ТГФ	-18,0 ±3,5	-11,1 ±0,3	-21,3 ±10,9	-19,7 ±4,5	-11,4 ±0,4	-25,8 ±14,1	-	-	-

Все определенные значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  адсорбции являются отрицательными, что характерно для адсорбционного процесса, среднее значение  $\Delta H$  возрастает по абсолютной величине с увеличением содержания ТГФ в ПФ (начиная с 35 об. % ТГФ). Значения  $\Delta S$  в некоторых случаях являются положительными (при 30 % ТГФ в ПФ для ОМ раствора НЧ Ag (Ag[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>,  $\omega_2$ ), при 35 % ТГФ в ПФ для всех образцов) или близкими к

нулю (при 40 % ТГФ в ПФ для ОМ растворов НЧ Ag ( $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_8$ ), при 45 % ТГФ в ПФ для ОМ раствора НЧ Ag ( $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ,  $\omega_8$ )). Данные значения не характерны для адсорбционного механизма, увеличение энтропии системы может быть связано с тем, что помимо адсорбционного процесса в нее вносит вклад взаимодействие компонентов ОМ раствора (ПАВ, воды, НЧ Ag, остаточного количества прекурсора – соли серебра) с компонентами ПФ. Из общей тенденции изменения ТХА выпадают значения для ОМ раствора НЧ Ag ( $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ,  $\omega_8$ ) при 30 % ТГФ в ПФ:  $\Delta S < 0$  и  $\Delta H$  велико по абсолютной величине. Вероятно, это происходит из-за того, что при данном составе ПФ раствор сохраняет обратно-мицеллярную структуру на всем диапазоне температур, при которых проводились измерения (308-338 К).

При анализе в данных условиях ОМ раствора состава АОТ/изооктан, не содержащего НЧ Ag и их прекурсоры (соли Ag), вид хроматограммы и времена удерживания основных пиков не менялись при изменении содержания ТГФ в ПФ. Вероятно, при отсутствии в мицеллах НЧ Ag происходит их разрушение в хроматографической системе, либо они хроматографируются без удерживания. На рис. 33 для примера приведена хроматограмма, полученная при 30 % ТГФ в ПФ,  $T_{\text{col}}$ , равной 308 К и  $\lambda = 250$ -360 нм (характерная полоса поглощения ОМ раствора АОТ/изооктан  $\sim 254$  нм [170]).

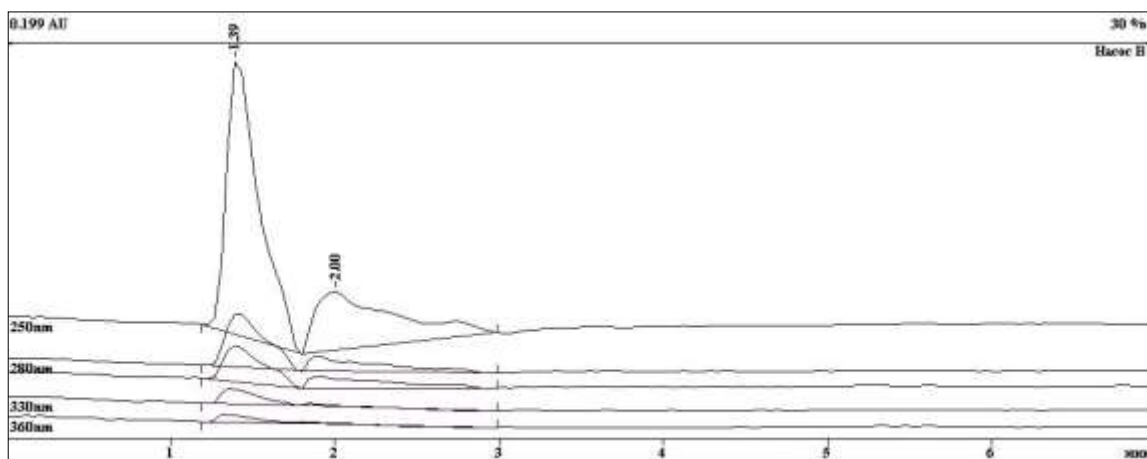


Рис. 33. Хроматограмма ОМ раствора АОТ/изооктан, соотношение  
изооктан : ТГФ в ПФ = 70:30,  $T_{col} = 308 \text{ K}$

Полученные результаты позволяют утверждать, что присутствие НЧ Ag в мицеллах оказывает значительное влияние на их термодинамические характеристики адсорбции в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Поскольку эти результаты получены впервые, их невозможно сравнить с литературными данными для подтверждения их надежности. Однако можно предположить, что определенные значения ТХА НЧ Ag найдут широкое применение для выяснения механизма адсорбции мицеллярных НЧ и изучения межмолекулярных взаимодействий в системе ПАВ АОТ/НЧ – поверхность сорбента.



### 3.5. Исследование обратно-мицеллярных растворов НЧ Ag, полученных реакцией химического восстановления, методом ВЭЖХ

В работе методом ОФХ были исследованы ОМ растворы НЧ Ag, полученных реакцией химического восстановления ионов  $Ag^+$  кверцетином (хНЧ Ag). Для приготовления ОМ растворов были использованы 4 разных образца АОТ, степень гидратации растворов ( $\omega$ ) = 5.

Предварительно полученные растворы были исследованы методом спектрофотометрии.

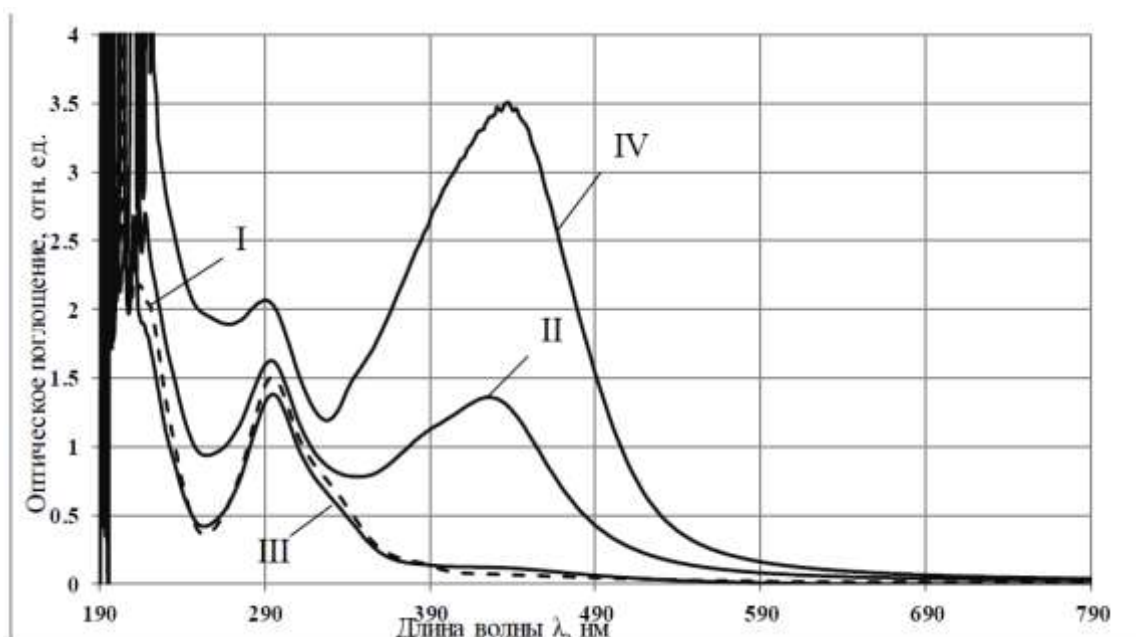


Рис. 34. Спектры оптического поглощения ОМ растворов хНЧ Ag, измеренные через 2-е суток после синтеза; образцы ПАВ АОТ: I – Sigma Ultra 99%, II – Fluka 96%, III – Sigma USP 99%, IV – Acros Organic 96%.

На рис. 34 приведены спектры оптического поглощения ОМ растворов НЧ Ag, измеренные через двое суток после проведения синтеза НЧ. Наиболее высокая интенсивность полосы плазмонного резонанса (ППР) НЧ Ag ( $\lambda \sim 420$  нм) [18] наблюдается для ОМ раствора НЧ Ag, приготовленного с использованием образца АОТ IV (Acros Organics, 96 %), для ОМ раствора II, (АОТ Fluka, 96 %) ее интенсивность значительно меньше, а для остальных двух растворов она практически не выражена. Также на спектрах всех растворов выражена полоса поглощения в диапазоне 290-300 нм. Таким

образом, по данным спектрофотометрии в ОМ растворе (АОТ IV) восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  до НЧ прошло с наибольшей степенью превращения.

На рис. 35 приведены ОФХ хроматограммы четырех исследованных ОМ растворов НЧ Ag. Условия хроматографирования: ПФ – смесь изооктана и ТГФ в градиентном режиме: регенерация – 600 мкл (изооктан : ТГФ = 90:10), 0-200 мкл – изооктан : ТГФ = 90:10, 200-300 мкл – увеличение концентрации ТГФ до 90 об. %, 300-900 мкл – изооктан : ТГФ = 10:90, скорость потока - 100 мкл/мин,  $T_{\text{col}} = 308 \text{ K}$ ,  $V_{\text{пробы}} = 10 \text{ мкл}$ .

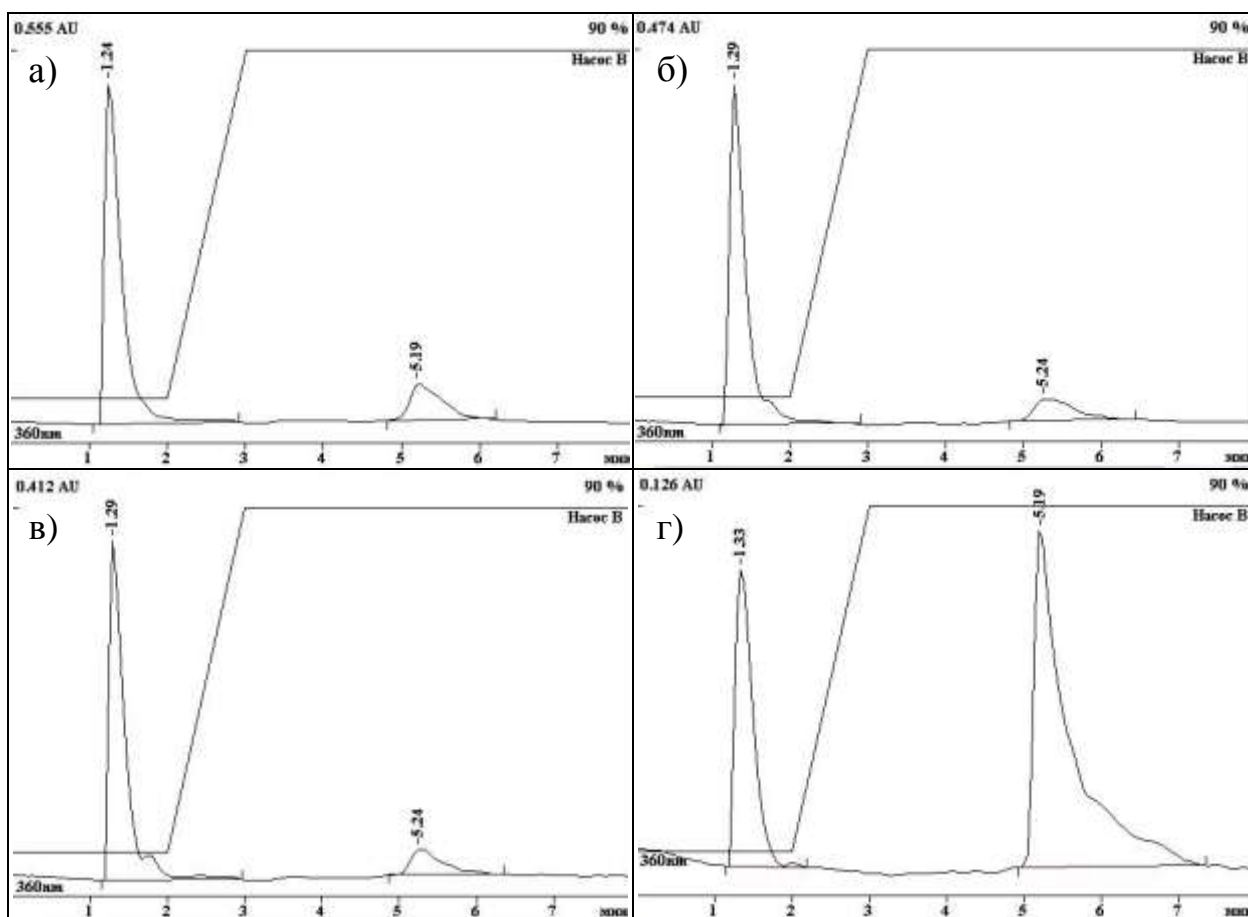


Рис. 35. Хроматограммы ОМ растворов хНЧ Ag ( $\omega = 5$ ,  $\lambda = 360 \text{ нм}$ ); образцы ПАВ АОТ: а) – Sigma Ultra 99%, б) – Fluka 96%, в) – Sigma USP 99%, г) – Acros Organic 96%.

Важно отметить, что в условиях анализа детектируемые частицы серебра хроматографируются в виде двух пиков: часть их удерживается на сорбенте и выходит из колонки только после повышения концентрации ТГФ, а другая часть частиц не удерживается на сорбенте и выходит с мертвым объемом. Можно предположить, что 1-му пику соответствует избыток НЧ в пробе, которые не отличаются по физико-химическим свойствам от частиц во 2-ом пике, но не удерживаются в колонке по причине ограниченной сорбционной емкости сорбента по отношению к ним. Это предположение было подтверждено тем, что наблюдалось уменьшение площади 1-го пика при снижении объема вводимой пробы ОМ раствора НЧ Ag.

В табл. 12 приведены значения площадей обоих пиков на хроматограммах всех исследованных образцов.

**Таблица 12.** Характеристики пиков на хроматограммах образцов xНЧ Ag  $\omega$ 5 ( $\lambda = 360$  нм).

№ пика	1		2	
	$V_R$ , мкл	S, AU*мкл (360 нм)	$V_R$ , мкл	S, AU*мкл (360 нм)
Sigma Ultra 99 %	124	12,5	523	2,4
Fluka 96 %	129	10,0	527	1,5
Sigma USP 99 %	129	8,7	526	1,2
<b>Acros Organic 96 %</b>	<b>135</b>	<b>2,7</b>	<b>521</b>	<b>5,8</b>

Следует отметить ОМ раствор НЧ Ag, приготовленный из образца АОТ IV (Acros Organic 96 %, рис. 35, г), для которого площадь 2-го пика, соответствующего удерживаемым НЧ, ~ в 2 раза превышает площадь 1-го пика, следовательно, сорбционная способность частиц, синтезированных в этом растворе, по отношению к использованному сорбенту в условиях хроматографирования значительно выше, чем в других образцах.

### 3.6. Масс-спектрометрическое исследование поверхностно-активного вещества АОТ, обратном-мицеллярных растворов соли Ag и НЧ Ag, полученных методом химического синтеза

Исследование ОМ растворов хНЧ Ag ( $\omega = 5$ ), приготовленных из различных образцов ПАВ АОТ, методами спектрофотометрии и ОФХ показало, что в одном из образцов образование стабильных НЧ прошло с наибольшим выходом (раздел 3.5). В трех других образцах при хранении наблюдалось выпадение белого аморфного осадка. Для выяснения причины такого различия в протекании процесса синтеза НЧ было проведено исследование ОМ растворов данной серии методом масс-спектрометрии МАЛДИ/ПАЛДИ. Дополнительно были исследованы: ОМ раствор состава АОТ/изооктан и ОМ растворы соли серебра.

#### 3.6.1. Обратном-мицеллярные растворы АОТ/изооктан

На рис. 36-37 представлены масс-спектры ОМ раствора АОТ/изооктан, не содержащего ионы и НЧ Ag, полученные в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Состав молекулярных ионов и аддуктов, присутствующих в масс-спектрах, приведен в табл. 13.

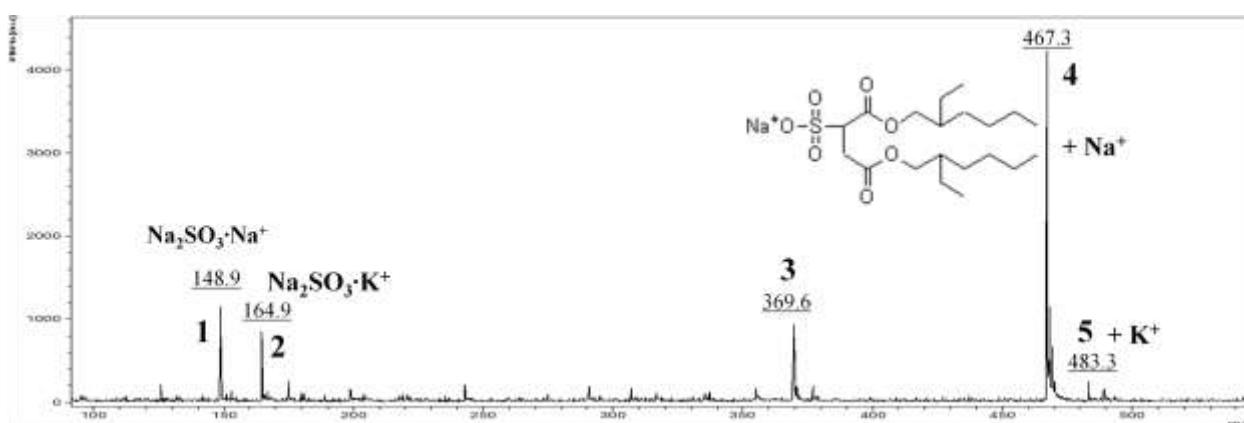


Рис. 36. Фрагмент масс-спектра 0,15 М раствора АОТ в изооктане, режим регистрации положительных ионов.

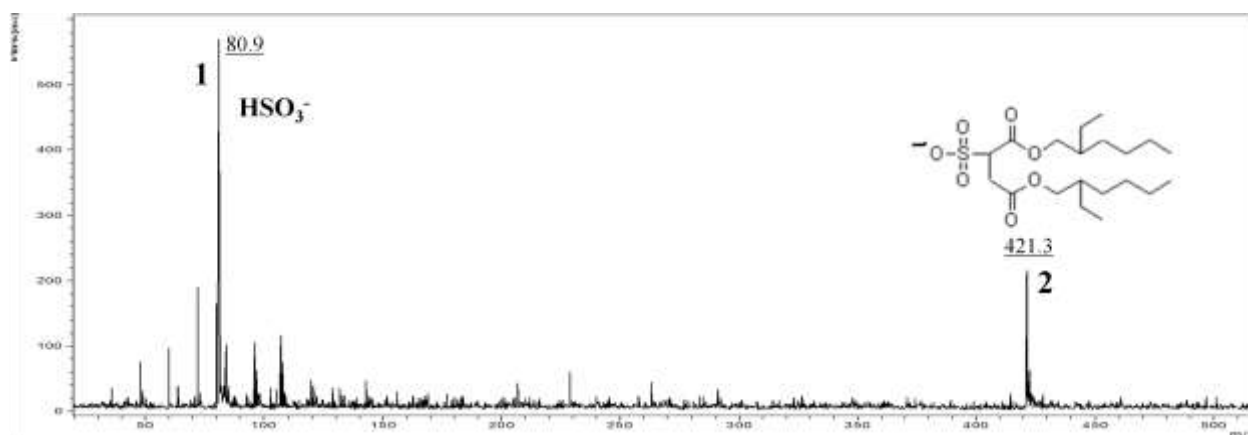


Рис. 37. Фрагмент масс-спектра 0,15 М раствора АОТ в изооктане, режим регистрации отрицательных ионов.

**Таблица 13.** Предполагаемые ионы и аддукты в составе масс-спектров ОМ раствора АОТ/изооктан.

Режим регистрации	№ пика	m/z, Да	Брутто-формула	Предполагаемый ион (аддукт)
положительных ионов	1	148,9	$O_3Na_3S_1$	Сульфит натрия · $Na^+$
	2	164,9	$O_3Na_2S_1K_1$	Сульфит натрия · $K^+$
	3	369,6	-	Не идентифицирован
	4	467,3	$C_{20}H_{37}O_7Na_2S_1$	Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия · $Na^+$
	5	483,3	$C_{20}H_{37}O_7Na_1S_1K_1$	Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия · $K^+$
отрицательных ионов	1	80,9	$HO_3S_1$	Гидросульфит $HSO_3^-$
	2	421,3	$C_{20}H_{37}O_7S_1$	Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат <sup>-</sup>

Сульфит натрия на спектре в режиме регистрации положительных ионов мог образоваться в результате отщепления  $SO_3$ -группы от молекулы АОТ. Сопоставление этих двух спектров нам позволило точно идентифицировать бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (ПАВ АОТ): на спектре в режиме регистрации положительных ионов он присутствует в катионированной

форме (+ ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ), а в отрицательных ионах – в декатионированной форме (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат<sup>-</sup>).

На рис. 38 приведен масс-спектр ПАВ АОТ, растворенного в смеси ацетонитрил/вода, полученный в режиме регистрации положительных ионов. В целом при замене растворителя качественный состав масс-спектра почти не изменился.

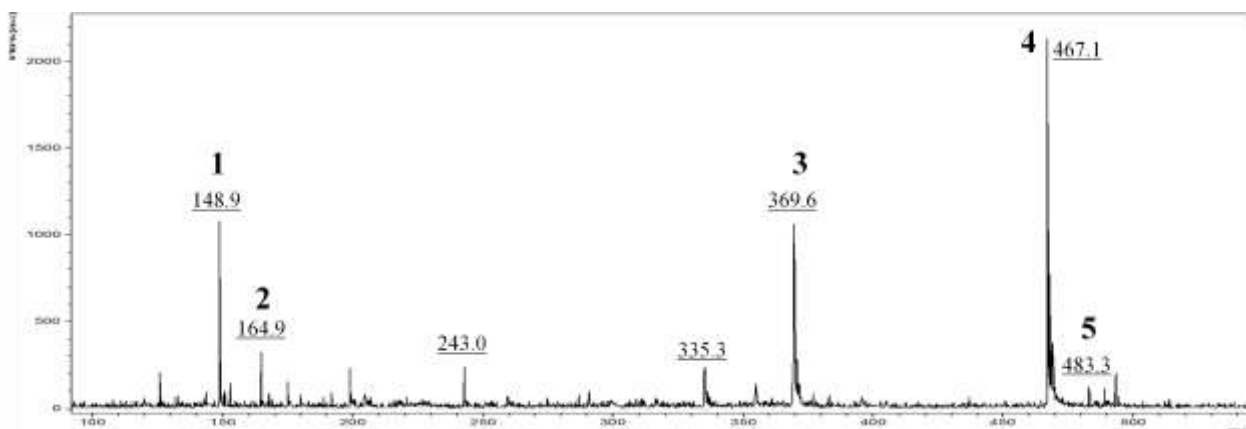


Рис. 38. Фрагмент масс-спектра 0,15 М раствора АОТ в смеси ацетонитрил/вода (1/1), режим регистрации положительных ионов.

### ***3.6.2. Обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag, полученных методом химического синтеза***

На рис. 39 приведен масс-спектр ОМ раствора НЧ Ag I (АОТ Sigma Ultra) в режиме регистрации положительных ионов. В составе масс-спектра кроме ионов и аддуктов, указанных в табл. 13, присутствуют изотопные распределения, соответствующие иону  $\text{Ag}^+$  и кластерам  $\text{Ag}_n \cdot \text{Ag}^+$  ( $n = 1, 2, 4$ ).

В составе масс-спектров ОМ растворов химических НЧ Ag, приготовленных из образцов АОТ II и III, не было существенных отличий от масс-спектра, приведенного на рис. 39, то есть ионизация компонентов этих растворов происходит похожим образом (рис. 40).

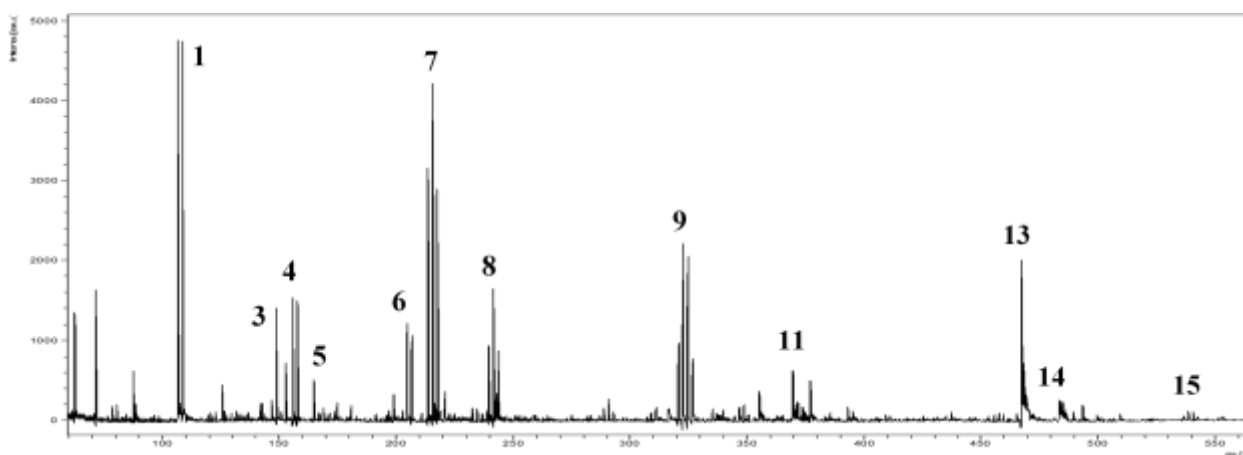


Рис. 39. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag I, зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

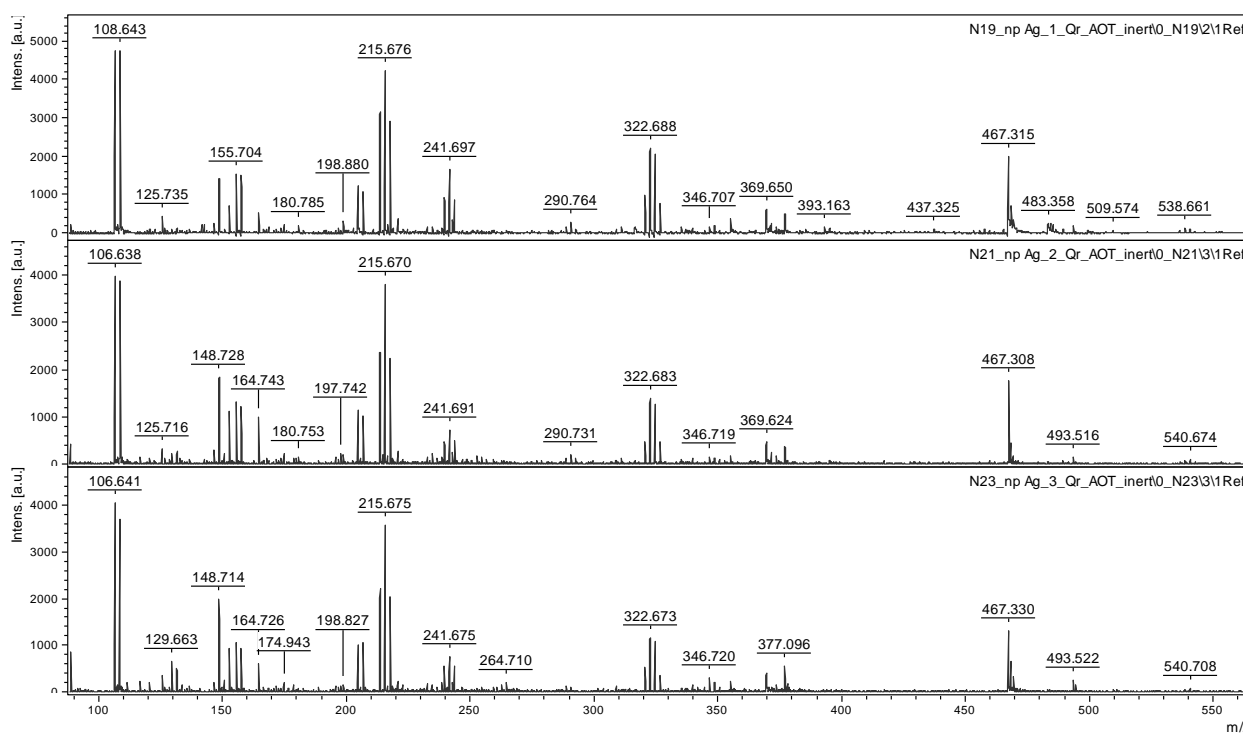


Рис. 40. Сравнение масс-спектров ОМ растворов хНЧ Ag, зарегистрированных в диапазоне  $m/z$  60-3600:

а) ОМ раствор НЧ Ag I, б) ОМ раствор НЧ Ag II, в) ОМ раствор НЧ Ag III

В составе масс-спектра ОМ раствора НЧ Ag, приготовленного из образца АОТ IV, который приведен на рис. 41, есть существенные отличия. Здесь удалось обнаружить аддукты  $Ag_n \cdot Na^+$  и  $Ag_n \cdot Na \cdot H^+$ , а также кластеры серебра с большим числом атомов. Также зарегистрирован масс-спектр ( $m/z$

= 553, № пика – 16), соответствующей молекуле АОТ, катионированной ионом  $\text{Ag}^+$ .

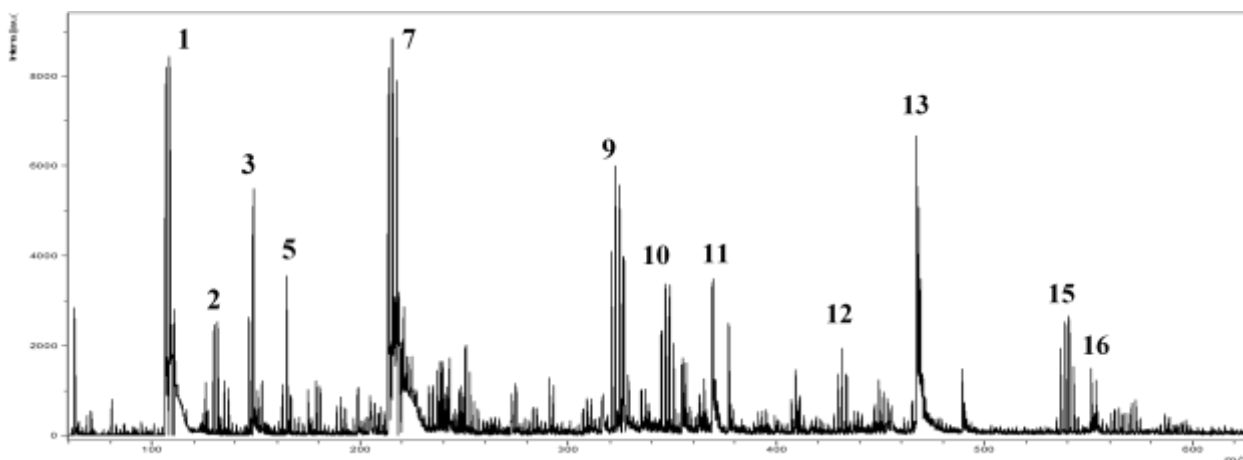


Рис. 41. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag IV, зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

При сужении массового диапазона регистрации ионов нам удалось обнаружить кластеры серебра с числом атомов до 21 (рис. 42, пик 28).

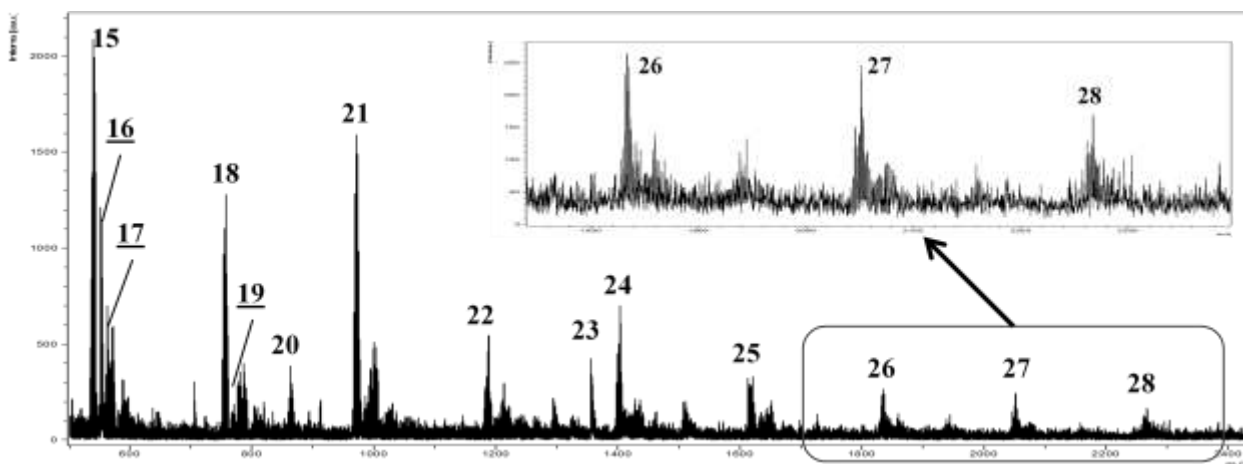


Рис. 42. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag IV, зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  500-3600

Отдельно надо отметить пик с соотношением  $m/z$ , равным 1356, (№ пика – 23) который, вероятнее всего, соответствует тримеру молекулы АОТ, катионированному ионом  $\text{Na}^+$ .



Подробно состав кластерных и молекулярных ионов и аддуктов в масс-спектрах всех исследованных ОМ растворов хНЧ Ag описан в табл. 14.

**Таблица 14.** Предполагаемые ионы и аддукты в составе масс-спектров ОМ растворов хНЧ Ag (режим регистрации положительных ионов).

№ пика	m/z, Да	Брутто-формула	Предполагаемый ион (аддукт)	ОМ растворы хНЧ Ag, масс-спектры которых содержат данный ион (аддукт)
1	106,6	Ag <sub>1</sub>	Ag <sup>+</sup>	I, II, III, IV
2	129,7	Ag <sub>1</sub> Na <sub>1</sub>	Ag·Na <sup>+</sup>	IV
3	148,7	O <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> S <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·Na <sup>+</sup>	I, II, III, IV
4	155,7	Ag <sub>1</sub> + 49 Да	Не идентифицирован	I, II, III
5	164,8	O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·K <sup>+</sup>	I, II, III, IV
6	204,7	Ag <sub>1</sub> + 98 Да	Не идентифицирован	I, II, III
7	215,7	Ag <sub>2</sub>	Ag·Ag <sup>+</sup>	I, II, III, IV
8	241,7	Ag <sub>2</sub> + 26 Да	Не идентифицирован	I, II, III
9	322,7	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> ·Ag <sup>+</sup>	I, II, III, IV
10	346,7	H <sub>1</sub> Na <sub>1</sub> Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> ·Na <sub>1</sub> ·H <sup>+</sup>	IV
11	369,6	-	Не идентифицирован	I, II, III, IV
12	431,7	Ag <sub>4</sub>	Ag <sub>3</sub> ·Ag <sup>+</sup>	IV
13	467,3	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия·Na <sup>+</sup>	I, II, III, IV
14	483,3	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>1</sub> S <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия·K <sup>+</sup>	I, II, III
15	538,7	Ag <sub>5</sub>	Ag <sub>4</sub> ·Ag <sup>+</sup>	I, II, III, IV
16	553,3	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>1</sub> S <sub>1</sub> Ag <sub>1</sub>	Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия·Ag <sup>+</sup>	IV
17	562,7	H <sub>1</sub> Na <sub>1</sub> Ag <sub>5</sub>	Ag <sub>5</sub> ·Na <sub>1</sub> ·H <sup>+</sup>	IV
18	754,6	Ag <sub>7</sub>	Ag <sub>6</sub> ·Ag <sup>+</sup>	IV

19	778,6	$H_1Na_1Ag_7$	$Ag_7 \cdot Na_1 \cdot H^+$	IV
20	863,5	$Ag_8$	$Ag_7 \cdot Ag^+$	IV
21	970,4	$Ag_9$	$Ag_8 \cdot Ag^+$	IV
22	1186,3	$Ag_{11}$	$Ag_{10} \cdot Ag^+$	IV
23	1356,0	$C_{60}H_{111}O_{21}Na_4S_3$	(Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) $_3 \cdot Na^+$	IV
24	1402,2	$Ag_{13}$	$Ag_{12} \cdot Ag^+$	IV
25	1618,1	$Ag_{15}$	$Ag_{14} \cdot Ag^+$	IV
26	1833,9	$Ag_{17}$	$Ag_{16} \cdot Ag^+$	IV
27	2051,7	$Ag_{19}$	$Ag_{18} \cdot Ag^+$	IV
28	2265,7	$Ag_{21}$	$Ag_{20} \cdot Ag^+$	IV

По данным таблицы хорошо видно, что при ионизации компонентов IV образца ОМ раствора хНЧ Ag образуется более широкий спектр кластерных ионов серебра и аддуктов. Кроме того, в составе масс-спектров ОМ растворов хНЧ Ag I-III были обнаружены ионы (аддукты) с соотношением  $m/z = 156, 205$  и  $242$ , которые пока не удалось идентифицировать. Вероятнее всего, данные ионы (аддукты) содержат в своем составе 1 ( $m/z = 156$  и  $205$ ) или 2 ( $m/z = 242$ ) атома серебра. Возможно, образование этих ионов (аддуктов) происходит из-за наличия примесей в составе образцов ПАВ АОТ I-III, которые обуславливают низкую эффективность процесса синтеза НЧ серебра в ОМ растворах, приготовленных из этих образцов АОТ.

Те же ОМ растворы хНЧ Ag были исследованы после их хранения в течение полугода. В ОМ растворах (I-III) к этому моменту произошло выпадение белого аморфного осадка. Осадки и растворы над ними были отобраны и исследованы.

На рис. 43-44 приведены полученные масс-спектры ОМ растворов хНЧ Ag I и II (растворы над осадками).

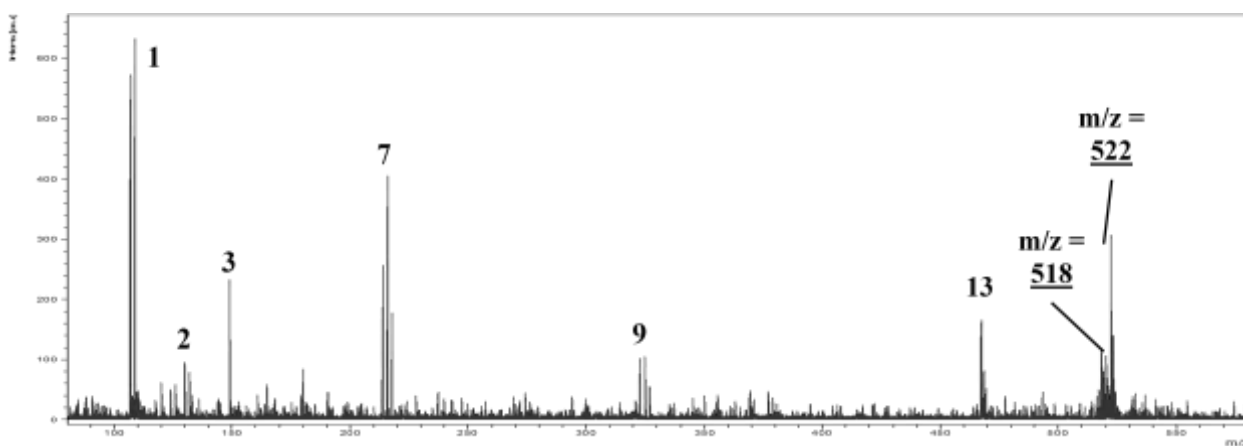


Рис. 43. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag I (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

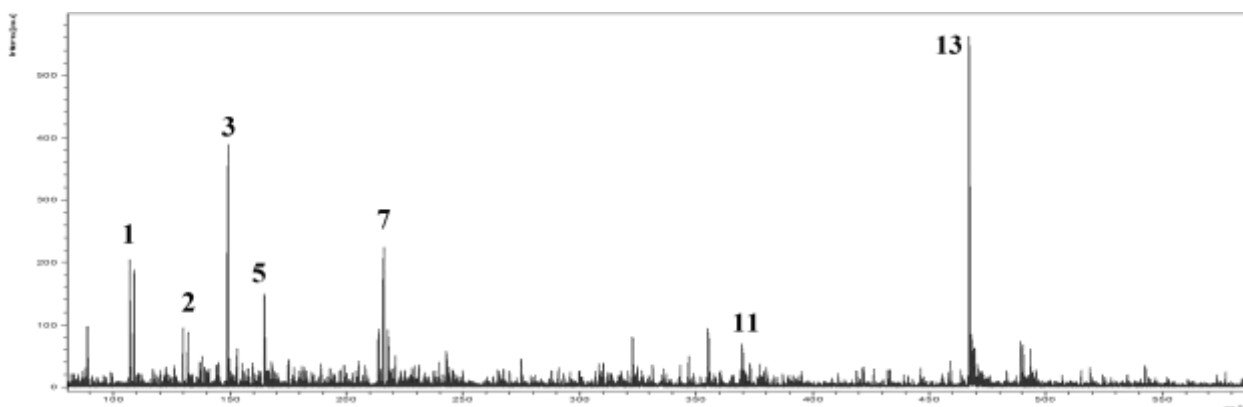


Рис. 44. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag II (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

После хранения данных ОМ растворов в течение полугода произошло изменение качественного состава их масс-спектров: исчезли не идентифицированные ионы (аддукты) с соотношением  $m/z$  156, 205 и 242, кластеры  $Ag_4 \cdot Ag^+$  ( $m/z = 538,7$ ) – для обоих образцов, и  $Ag_2 \cdot Ag^+$  ( $m/z = 322,7$ ) – для образца II. Вероятно, компоненты ОМ растворов, входящие в состав не идентифицированных ионов, а также часть ионов и НЧ серебра входят в состав осадка. В обоих образцах произошло образование аддуктов  $Ag \cdot Na^+$  ( $m/z = 129,7$ , пик 2), которых не было в исходных масс-спектрах, для образца I зарегистрировано несколько ионов (аддуктов) с  $m/z = 518$  и 522, которые

пока не удалось идентифицировать. Вероятнее всего, эти пики соответствуют аддуктам ПАВ АОТ.

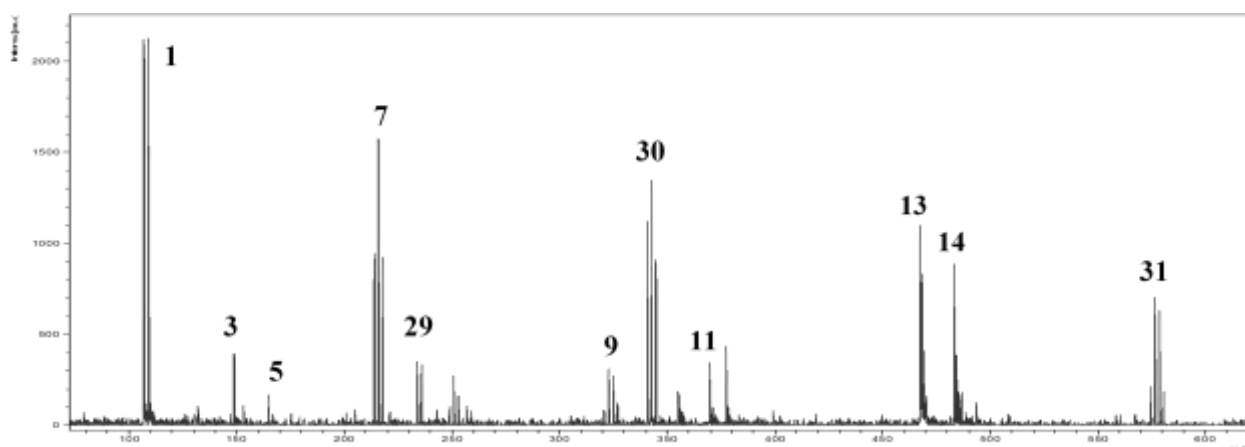


Рис. 45. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag III (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

В составе масс-спектра III образца ОМ раствора НЧ Ag (раствор над осадком, рис. 45) появились изотопные распределения, вероятнее всего соответствующие аддуктам кластеров серебра. Подробно они описаны в табл. 15.

**Таблица 15.** Предполагаемые ионы и аддукты в составе масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag III (срок хранения: полгода, режим регистрации положительных ионов).

№ пика	$m/z$ , Да	Брутто-формула	Предполагаемый ион (аддукт)
29	233,9	$H_1O_3Na_2S_1Ag_1$	$Ag \cdot Na_2SO_3 \cdot H^+$
30	342,8	$H_1O_3Na_2S_1Ag_2$	$Ag_2 \cdot Na_2SO_3 \cdot H^+$
31	576,6	-	не идентифицирован

По данным таблицы, идентифицированные аддукты содержат сульфит-ионы. Аддукты могли образоваться в результате отщепления  $SO_3$ -группы от молекулы АОТ или из-за наличия в образце ПАВ АОТ примесей, содержащих ионы  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_3^-$ .

Качественный состав масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag IV, в котором не наблюдалось выпадение осадка, после хранения образца в течение полугода немного изменился: исчезли некоторые кластеры серебра и аддукты ( $Ag_3 \cdot Ag^+$ ,  $Ag_7 \cdot Ag^+$  и др.), но по-прежнему наблюдалось образование крупных кластеров серебра (рис. 46-47).

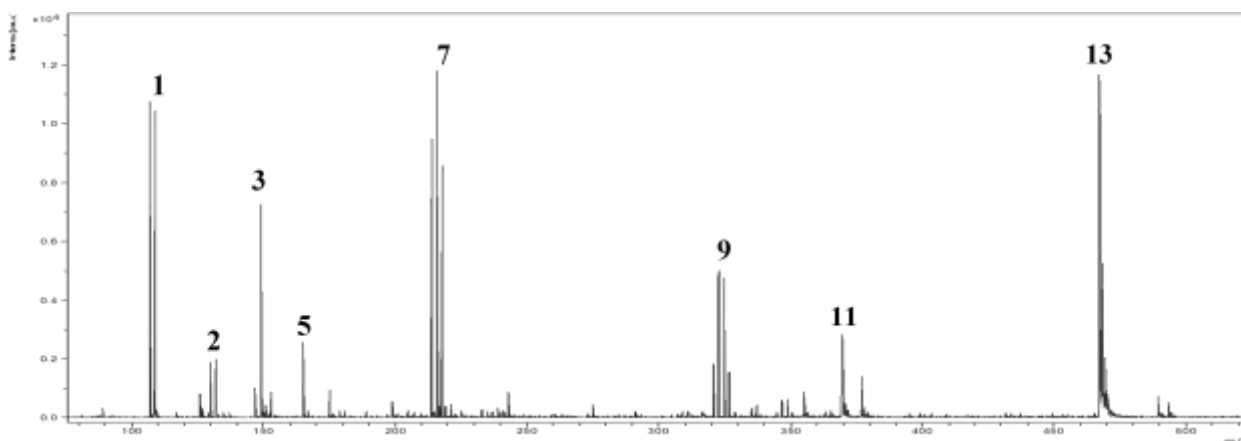


Рис. 46. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag IV (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

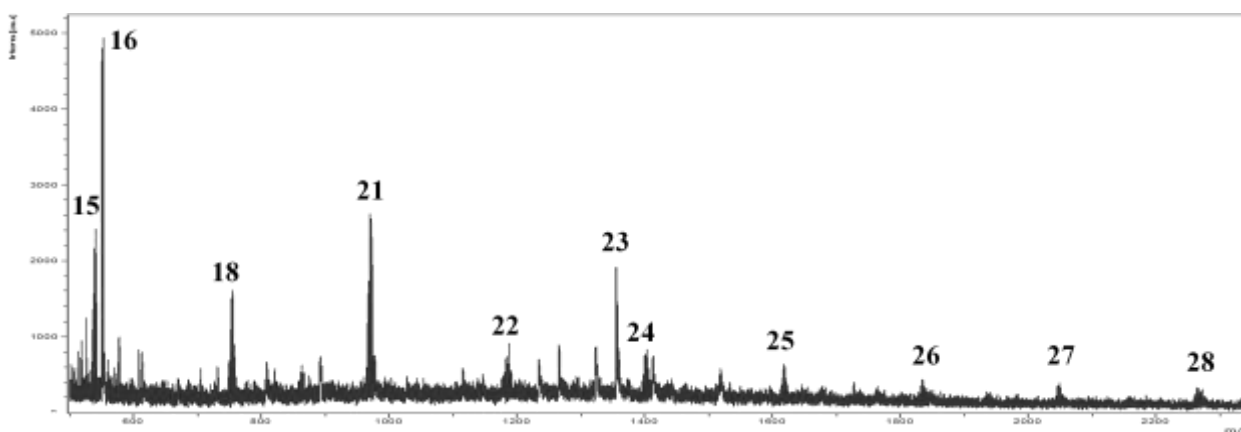


Рис. 47. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора хНЧ Ag IV (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  500-3600

На рис. 48-49 приведены масс-спектры осадков из ОМ растворов хНЧ Ag I (рис. 48) и III (рис. 49). По качественному составу данные спектры почти не отличаются от спектров, полученных для тех же ОМ растворов до появления в них осадка (рис. 39-40). Они содержат не идентифицированные

ионы (аддукты) с соотношением  $m/z$  156, 205 и 242 (пики 4, 6 и 8, соответственно), которые не были зарегистрированы в растворах над осадками (рис. 43-45). Составы приведенных масс-спектров подтверждают наше предположение о том, что низкая эффективность синтеза НЧ и выпадение осадка в ОМ растворах может быть связано с наличием примесей в образцах ПАВ АОТ I-III.

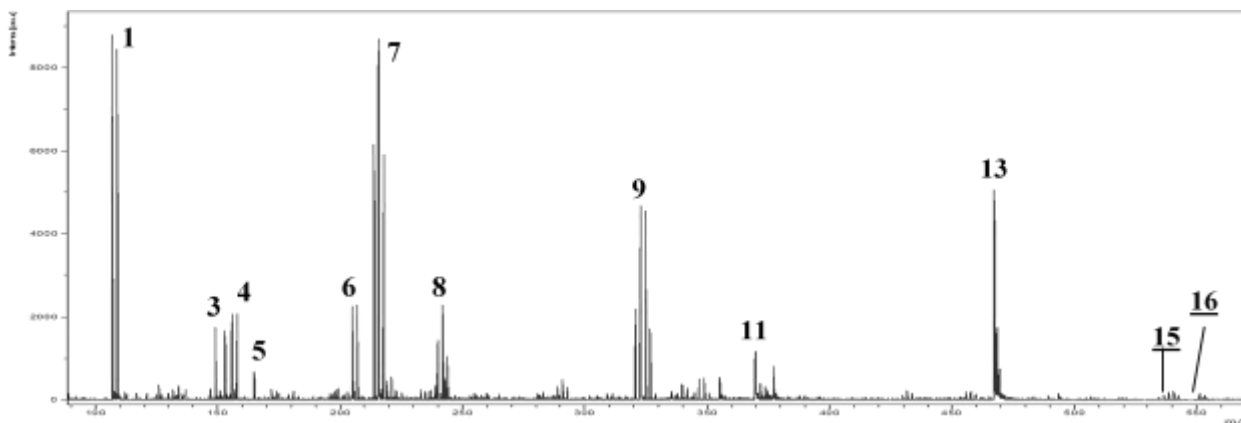


Рис. 48. Фрагмент масс-спектра осадка из ОМ раствора хНЧ Ag I (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

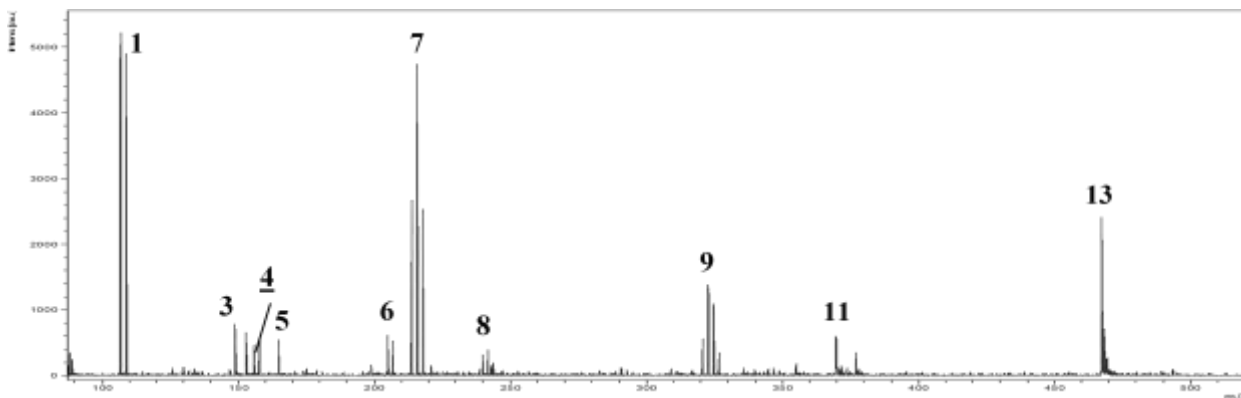


Рис. 49. Фрагмент масс-спектра осадка из ОМ раствора хНЧ Ag III (срок хранения раствора: полгода), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

В составе масс-спектра осадка ОМ раствора хНЧ Ag I (рис. 48) также удалось обнаружить бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия  $\cdot Ag^+$  ( $m/z = 553$ , пик 16).

### 3.6.3. Обратно-мицеллярные растворы соли $Ag[NH_3]_2NO_3$

Для сравнения масс-спектрометрическим методом были исследованы ОМ растворы соли серебра  $Ag[NH_3]_2NO_3$  ( $\omega = 2$  и  $8$ ), которая являлась прекурсором НЧ, полученных радиационно-химическим методом синтеза. Для приготовления растворов был использован IV образец ПАВ АОТ (Acros Organic, 96 %).

Исходные ОМ растворы соли хранились в темноте, часть каждого из растворов была отобрана в пробирку и хранилась на свету в течение одного дня. При хранении растворов на свету они приобрели насыщенную красно-коричневую окраску, характерную для ОМ растворов НЧ Ag, что могло произойти из-за фотохимического восстановления ионов  $Ag^+$  до НЧ.

В составе масс-спектров ОМ раствора  $Ag[NH_3]_2NO_3$   $\omega 2$ , хранившегося в темноте и на свету, не было никаких различий, на рис. 50 приведен масс-спектр, полученный для раствора, хранившегося в темноте.

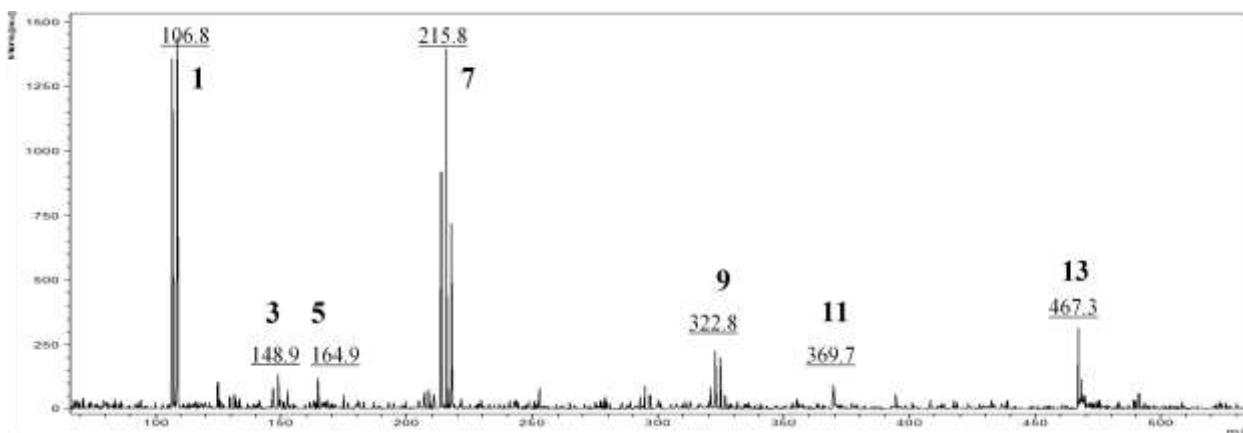


Рис. 50. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора соли  $Ag[NH_3]_2NO_3$  ( $\omega = 2$ , раствор хранился в темноте), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

В составе масс-спектра присутствуют кластеры серебра с числом атомов до 3-х (пики 1, 7, 9),  $Na_2SO_3$ , катионированный ионами  $Na^+$  (3) и  $K^+$  (5),  $AOT \cdot Na^+$  (13).

На рис. 51-52 приведены масс-спектры ОМ раствора  $Ag[NH_3]_2NO_3$   $\omega 8$ . Спектр, полученный для раствора, который хранился на свету (рис. 52),

немного отличается по составу (содержит  $\text{Ag}\cdot\text{Na}^+$ ,  $m/z = 130$ , пик 2) и интенсивность зарегистрированных пиков увеличилась в 6,5 раз (при одинаковой мощности лазера). Возможно, это связано с тем, что концентрация соли в данном ОМ растворе в 4 раза выше, чем в ОМ растворе  $\omega 2$  (раздел 2.1, табл. 1), и реакция фотохимического восстановления ионов  $\text{Ag}$  до НЧ прошла с большим выходом.

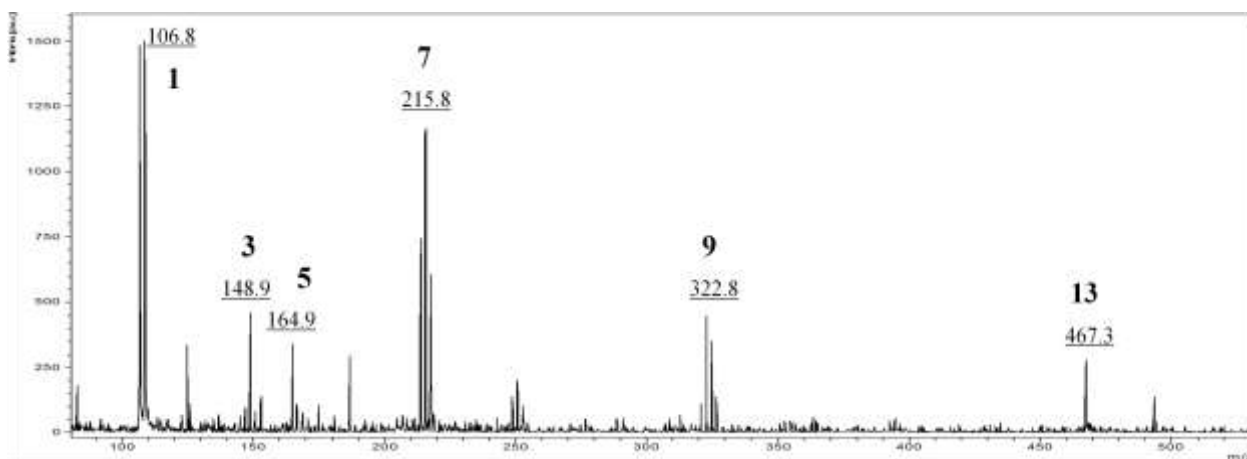


Рис. 51. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора соли  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$  ( $\omega = 8$ , раствор хранился в темноте), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600

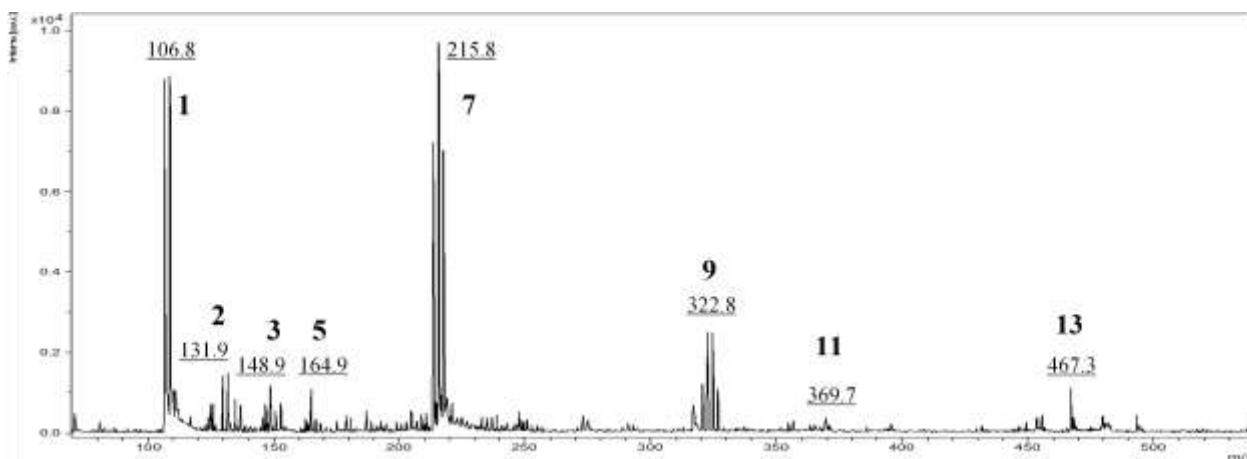


Рис. 52. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора соли  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$  ( $\omega = 8$ , раствор хранился на свету в течение суток), зарегистрированного в диапазоне  $m/z$  60-3600



В то же время, при ионизации компонентов исследованных ОМ растворов соли Ag не было зарегистрировано образование более крупных кластеров серебра (с числом атомов > 3).

В табл. 16 обобщены полученные результаты и приведены идентифицированные ионы и аддукты в составе масс-спектров всех исследованных образцов.

**Таблица 16.** Ионы и аддукты в составе исследованных ОМ растворов

1	АОТ / изооктан	режим регистрации положительных ионов	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{Na}_1\text{S}_1 \cdot \text{Na}^+$ ), бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{K}^+$ ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{Na}_1\text{S}_1 \cdot \text{K}^+$ ), не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
		режим регистрации отрицательных ионов	$\text{HSO}_3^-$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат <sup>-</sup> ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{S}^-$ )
2	ОМ раствор хНЧ Ag I	свежий раствор	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )
		раствор над осадком (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 518, 522$ )
		осадок (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )
3	ОМ раствор хНЧ Ag II	свежий раствор	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )
		раствор над осадком (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
		осадок (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )

4	ОМ раствор хНЧ Ag III	свежий раствор	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )
		раствор над осадком (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{K}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 370, 577$ )
		осадок (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированные ионы ( $m/z = 156, 205, 242, 370$ )
5	ОМ раствор хНЧ Ag IV	свежий раствор	$\text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_3 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$ , $\text{Ag}_3 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_5 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$ , $\text{Ag}_6 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_7 \cdot \text{Na}_1 \cdot \text{H}^+$ , $\text{Ag}_7 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_8 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{10} \cdot \text{Ag}^+$ , (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) $_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag}_{12} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{14} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{18} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{20} \cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
		раствор (срок хранения – полгода)	$\text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_3 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag}_4 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_6 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_8 \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{10} \cdot \text{Ag}^+$ , (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) $_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Ag}_{12} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{14} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{16} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{18} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_{20} \cdot \text{Ag}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
6	ОМ раствор соли $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ( $\omega = 2$ )	хранился в темноте	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
		хранился на свету в течение 1-го дня	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
7	ОМ раствор соли $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ ( $\omega = 8$ )	хранился в темноте	$\text{Ag}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )
		хранился на свету в течение 1-го дня	$\text{Ag}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}^+$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}^+$ , $\text{Ag} \cdot \text{Ag}^+$ , $\text{Ag}_2 \cdot \text{Ag}^+$ , бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия $\cdot \text{Na}^+$ , не идентифицированный ион ( $m/z = 370$ )

В составе полученных масс-спектров ОМ растворов НЧ Ag не удалось обнаружить кверцетин (Qr), который был использован в качестве восстановителя при синтезе НЧ Ag. Ниже приведены масс-спектры: 1) ОМ раствора АОТ/изооктан/Qr (рис. 53), 2) раствора Qr в этиловом спирте (рис. 54), полученные в режиме регистрации положительных ионов. На рис. 54 кверцетину (Qr·H<sup>+</sup>) соответствует пик с m/z ~ 303, кроме того, обнаружен аддукт Qr·Na<sup>+</sup> (m/z ~ 325). В составе масс-спектра ОМ раствора АОТ/изооктан/Qr данные ионы обнаружить не удалось (рис. 53), что может быть связано с тем, что Qr не ионизируется в присутствии изооктана и/или ПАВ АОТ.

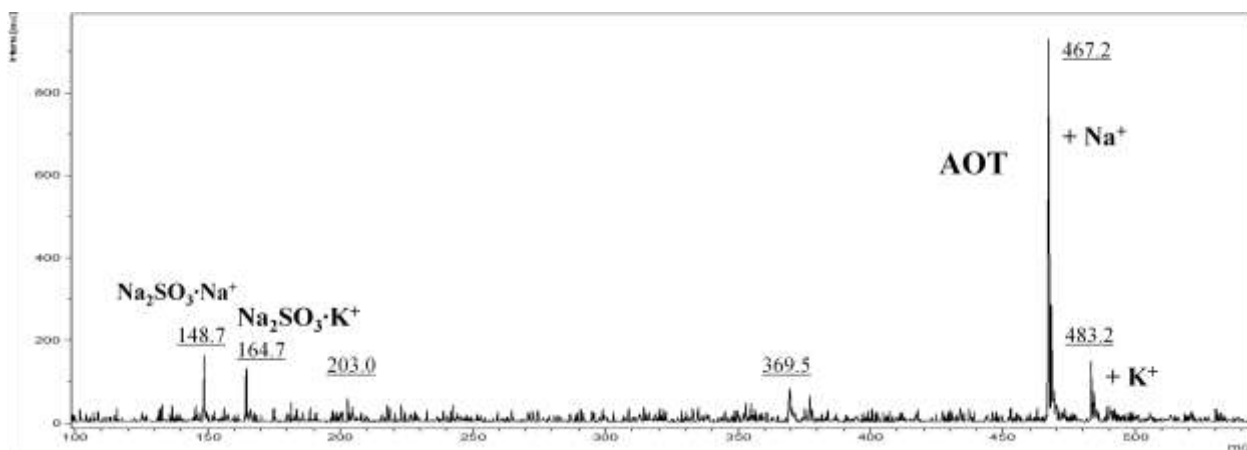


Рис. 53. Фрагмент масс-спектра ОМ раствора кверцетина, зарегистрированного в диапазоне m/z 60-3600

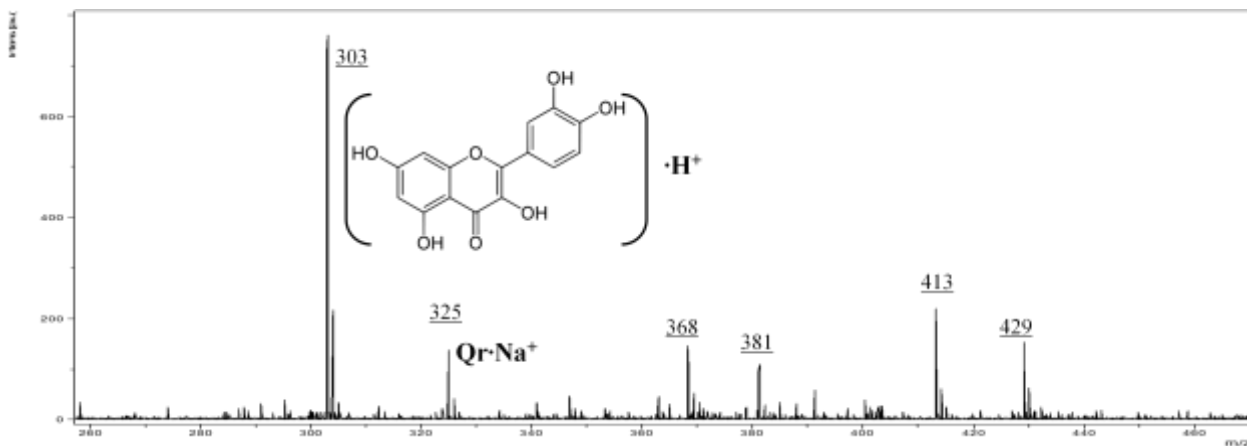


Рис. 54. Фрагмент масс-спектра раствора кверцетина в этаноле, зарегистрированного в диапазоне m/z 60-3600

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения метода масс-спектрометрии для изучения процессов кластерообразования при ионизации НЧ Ag, синтезированных в ОМ растворах. Было показано, что состав образующихся кластеров зависит от образца ПАВ АОТ, использованного для приготовления ОМ раствора. Возможно, это связано с особенностями синтеза различных образцов ПАВ АОТ, или с наличием в них микропримесей. При исследовании обратномилллярного раствора НЧ Ag, приготовленного из IV образца АОТ (Acros Organic, 96 %), обнаружены кластеры серебра с числом атомов до 21. Вероятнее всего, это связано с тем, что в данном ОМ растворе степень восстановления ионов серебра до наночастиц является максимальной.

Сопоставив полученные результаты с данными эксклюзионной хроматографии, согласно которым в 1 НЧ Ag содержится ~ 85-111 атомов Ag (раздел 3.3.1.1), получаем, что при ионизации происходит значительная фрагментация НЧ, образование кластеров на поверхности НЧ и их десорбция.

Другой вариант возникновения низкомолекулярных кластеров в диапазоне  $Ag \cdot Ag^+ \dots Ag_{20} \cdot Ag^+$  – это их образование в процессе синтеза НЧ. В [171] описаны 2 механизма роста НЧ в конденсированных средах: «последовательный» и «параллельный». Механизм «последовательного» роста заключается в послойном (атом за атомом) формировании остова частицы, механизм «параллельного» роста включает в себя коалесценцию с последующей коагуляцией уже сформировавшихся кластерных фрагментов. Возможно, обнаруженные масс-спектрометрическим методом кластеры  $Ag \cdot Ag^+ \dots Ag_{20} \cdot Ag^+$  являются промежуточными образованиями, из которых по механизму параллельного роста образуются наноразмерные частицы Ag. Из литературных данных известны такие нанокластеры, образующиеся при синтезе НЧ золота [172].

В составе масс-спектров всех исследованных образцов также были обнаружены аддукты ПАВ АОТ с ионами  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ag^+$ .

## Выводы

1. Методом эксклюзионной хроматографии определены размерные характеристики НЧ Ag, полученных радиационно-химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах, изучено их изменение в течение года. Показано, что обратно-мицеллярные растворы могут содержать одну или две фракции частиц. Размеры частиц первой фракции находятся в диапазоне 1,6-5,3 нм и изменяются обратимо в небольших пределах, что свидетельствует об их высокой стабильности. Размеры частиц второй фракции находятся в диапазоне 15-32 нм и изменяются обратимо в более широких пределах (5-15 нм).

2. Методом ВЭЖХ исследованы процессы адсорбции детектируемых частиц на полярном (силикагель МСА-750) и неполярном (Pronto SIL 120-5C18 AQ) сорбентах, построены кривые зависимости количества серебра в приповерхностном слое от количества серебра в свободном объеме колонки. Показано, что адсорбция частиц на исследованных сорбентах протекает по различным механизмам (с разрушением мицелл на силикагеле и без разрушения мицелл на C18).

3. Впервые проведен анализ обратно-мицеллярных растворов НЧ Ag в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ при различных составах подвижной фазы и температурах колонки. Из полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции детектируемых частиц. Для некоторых составов подвижной фазы обнаружен аномальный эффект в изменении энтропии.

4. Методом обращенно-фазовой ВЭЖХ исследованы обратно-мицеллярные растворы НЧ Ag, полученных химическим методом синтеза, приготовленные с использованием четырех различных образцов поверхностно-активного вещества АОТ. Выяснено, что НЧ Ag, полученные в IV растворе (приготовленном из АОТ «Acros Organics» (96 %)), лучше

адсорбируются на неполярном сорбенте С18 в условиях хроматографического анализа, что позволяет их идентифицировать.

5. Впервые методом масс-спектрометрии с инициированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией обнаружены специфические кластерные ионы серебра с числом атомов до 21 (в т.ч. катионированные), которые образуются при ионизации НЧ серебра, полученных химическим методом синтеза в обратно-мицеллярных растворах. Метод позволил выявить различия в составе кластеров, образующихся при ионизации НЧ серебра, синтезированных в различных условиях.

### Список использованных источников

1. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. М.: Эксмо. 2009. 256 с.
2. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие. Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша». 2007. 125 с.
3. Sergeev G.B., Klabunde K.J. Nanochemistry. Oxford, UK: Elsevier. 2013. 359 p.
4. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 2001. Т.70. № 3. С. 203-239.
5. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419-437.
6. 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.
7. Бакеева И.В. Наноструктуры: основные понятия, классификация, способы получения. Учебное пособие. ГОУ ВПО «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова». 2008. 68 с.
8. Волков А.А. Жидкостная хроматография мицеллярных растворов наночастиц металлов: Дисс. ... канд. хим. наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. М. 2009. 106 с.
9. Немухин А.В. Молекулы в матрицах и кластерах. // Соросовский Образовательный Журн. 2000. Т. 6. № 6. С. 27-31.
10. Помогайло А.Д. Металло-полимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 64-73.
11. Бричкин С.Б. Физико-химические свойства наночастиц и гибридных наноструктур в мицеллярных и коллоидных растворах: Автореф. дисс. ...

докт. хим. наук / Институт проблем химической физики РАН. Черногловка. 2010. 44 с.

12. Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза.

[http://www.nanometer.ru/2008/11/02/12255844853611\\_54400.html](http://www.nanometer.ru/2008/11/02/12255844853611_54400.html)

13. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. 2001. Т. 42. №5. С. 300-316.

14. Fendler J.H., Dekany I. Nanoparticles in solids and solutions. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1996. 580 p.

15. Боровикова С.А. Физико-химические свойства поверхности различных наноматериалов по данным спектрофотометрии и газовой хроматографии: Дисс. ... канд. хим. наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. М. 2011. 119 с.

16. Eastoe J., Hollamby M. J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 128-130. P. 5-15.

17. Cason J.P., Khambaswadkar K., Roberts C.B. Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticle synthesis in reverse micelles. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V.39. P. 4749-4755.

18. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.

19. Татарчук В.В., Булавченко А.И., Дружинина И.А. Кинетика окислительного растворения наночастиц золота в обратных мицеллах Triton N-42 // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1051-1056.

20. Lopez-Quintela M.A., Tojo C., Blanco M.C., Garcia Rio L., Leis J.R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2004. V. 9. P. 264-278.



21. Водолазкая Н.А. Специфика протекания протолитических реакций в обращенных микрокаплях на основе Аэрозоля ОТ. // Вестн. Харьковского национального ун-та. 2011. № 976. Вып. 20. С. 100-113.
22. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение: Автореф. дисс. ... докт. хим. наук / Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН. М. 2011. 53 с.
23. Pileni M.P. Nanosized particles made in colloidal assemblies. // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 13. P. 3266-3276.
24. Uskokovic V., Drogenik M. Synthesis of Materials within Reverse Micelles. // *Surf. Rev. Let.* 2005. Vol. 12. № 2. P. 239-277.
25. Petit C., Pileni M.P. Physical properties of self-assembled nanosized cobalt particles. // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 162–163. P. 519–528.
26. Barber K. N. Size controlled reverse micelle synthesis of metallic cobalt nanoparticles: Diss. ... Bachelor Sci. Chem. Eng. / University of Oklahoma. Norman, Oklahoma. 1999. 142 p.
27. Xu J., Han X., Liu H., Hu Y. Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Stabilized by Gemini Surfactant in Reverse Micelles. // *J. Dispersion Sci. Technol.* <http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200054588>
28. Kumar H., Rani R., Salar R. K. Reverse Micellar Synthesis, Characterization & Antibacterial Study of Nickel Nanoparticles. // *Adv. in Control Chem. Eng. Civil Eng. Mechanical Eng.* 2010. P. 88-94.
29. Kumar H., Rani R., Salar R. K. Synthesis of Nickel Hydroxide Nanoparticles by Reverse Micelle Method and its Antimicrobial Activity. // *Res. J. Chem. Sci.* 2011. V. 1(9). P. 42-48.
30. Wiedwald U., Han L., Biskupek J., Kaiser U., Ziemann P. Preparation and characterization of supported magnetic nanoparticles prepared by reverse micelles. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2010. V. 1. P. 24–47.
31. Cheney B. A. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Supported Bimetallic Catalysts: Diss. ... Master Chem. Eng. / University of Delaware. Delaware. 2010. 96 p.

32. Liu C., Zou B., Rondinone A. J., Zhang Z. J. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanocrystallites. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 6. P. 1141-1145.
33. Kim Y.-J., Li Z., Kim D.-H., Lee D.-W., Ahn J.-H. Synthesis of gold-coated iron nanoparticles by a reverse micelle method. // *J. Ceram. Proc. Res.* 2009. Vol. 10. № 2. P. 216-218.
34. Zelenakova A., Zelenak V., Degmova J., Kovac J., Sedlackova K., Kusy M., Sitek J. The Iron-Gold Magnetic Nanoparticles: Preparation, Characterization and Magnetic Properties. // *Rev. Adv. Master. Sci.* 2008. V. 18. P. 501-504.
35. Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L. Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared from Reverse Micelles as High-Capacity Electrode Materials for Li-Ion Cells. // *Electrochem. Solid-State Let.* 2008. V. 11. P. A198-A201.
36. Vaidya S., Ahmed J., Ganguli A. K. Controlled Synthesis of Nanomaterials using Reverse Micelles. // *Defence Sci. J.* 2008. V. 58. № 4. P. 531-544.
37. Mazhdi M., Hossein Khani P. Structural characterization of ZnO and ZnO:Mn nanoparticles prepared by reverse micelle method. // *Inter. J. Nano Dimension.* 2012. V. 2(4). P. 233-240 ([www.ijnd.ir](http://www.ijnd.ir)).
38. Liu D., Zhang J., Han B., Chen J., Li Z., Shen D., Yang G. Recovery of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized in reverse micelles by antisolvent  $\text{CO}_2$ . // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. V. 227. P. 45–48.
39. Shri Prasad S., Madhavan J. Synthesis and characterization of CdS quantum dots by reverse micelles method. // *Der Pharma Chemica.* 2013. V. 5. P. 1-4.
40. Jiang J., He Y., Wan L., Cui Z., Cui Z., Jessop P.G. Synthesis of CdS nanoparticles in switchable surfactant reverse micelles. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 1912-1914.
41. Dagaonkar M.V., Mehra A., Jain R., Heeres H. J. Synthesis of  $\text{CaCO}_3$  Nanoparticles by Carbonation of Lime Solutions in Reverse Micellar Systems. // *Chem. Eng. Res. Design.* 2004. V. 82. Issue 11. P. 1438–1443.

42. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Особенности получения наночастиц золота анизотропной формы в обратных мицеллах Тритона X-100. // Химия высоких энергий. 2010. Т.44. №1. С. 54-59.
43. Sigal K., Kienskaya K., Ilyushenko E., Kuzovkova A., Nazarov V. Optimization of the Silver Nanoparticles Synthesis in Reverse Micelles via Phase Equilibria. // XXVth ARS Separatoria. Torun, Poland. 2010. P. 99-102.
44. Noritomi H., Umezawa Y., Miyagawa S., Kato S. Preparation of Highly Concentrated Silver Nanoparticles in Reverse Micelles of Sucrose Fatty Acid Esters through Solid-Liquid Extraction Method. // Adv. Chem. Eng. Sci. 2011. V. 1. P. 299-304.
45. Tran T.N.D., Ngo Q.B., Dang V.Q., Huynh T.H., Le A.B., Nguyen H.C., Nguyen T.L., Nguyen V.T. Synthesis of nanosilver particles by reverse micelle method and study of their bactericidal properties. // J. Phys.: Conference Series. 2009. V. 187 012054.
46. Pileni M. P. Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth. // J. Exp. Nanosci. 2006. V. 1. № 1. P. 13–27.
47. Низамов Т.З. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра: Дисс. ... канд. хим. наук / МГУ им. М.В. Ломоносова. М. 2014. 153 с.
48. Ревина А.А. Патент 2357784 от 2009.06.10. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. РФ // Бюллетень изобретений. 2009. № 16.
49. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV. № 3. С. 20-30.
50. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Коломиец Л.Н., Ревина А.А., Волков А.А. Использование газовой и жидкостной хроматографии для исследования адсорбционных свойств наноматериалов и сорбентов, модифицированных стабильными наночастицами металлов // Хроматография на благо России. Сборник статей. М.: «Граница». 2007. С. 43-60.

51. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов серебра в обратных мицеллах под действием  $\gamma$ -излучения. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 353-356.
52. Танасюк Д.А., Горностаева С.В., Ревина А.А., Ермаков В.И. О форме линий оптических спектров поглощения наночастиц серебра, полученных в обратных мицеллах радиационно-химическим методом. // «Исследовано в России». 2006. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/211.pdf>.
53. Ревина А.А., Кезикова А.Н., Алексеев А.В., Хайлова Е.Б., Володько В.В. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц металлов. // Нанотехника. 2005. №4. С. 105-111.
54. Ревина А.А., Паркаева С.А., Суворова О.В., Белякова Л.Д., Сергеев М.О., Золотаревский В.И. Изучение адсорбции наночастиц палладия на кремнезёме методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 578-583.
55. Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Синтез и свойства наноразмерных частиц никеля и нанокompозитов на их основе. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 400-403.
56. Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А., Шаймухаметова Г.Р. Наночастицы платины, нанесённые из обратно-мицеллярных растворов, как катализаторы изотопного обмена в молекулярном водороде. // Катализаторы и мембраны на основе нанотехнологий. <http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru>.
57. Егорова Е.М., Ревина А.А. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 3. С. 334-345.
58. Kurihara K., Kizling J., Stenius P., Fendler J.H. Laser and Pulse Radiolytically Induced Colloidal Gold Formation in Water and in Water-in-Oil Microemulsions. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2574-2579.
59. Ревина А.А. Патент 2312741 (2007). Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. РФ // Бюллетень изобретений. 2007. № 35.

60. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Суворова О.В., Белякова Л.Д. Хроматографические и оптические характеристики стабильных наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах в присутствии кверцетина в качестве восстановителя. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 60-65.
61. Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Боровикова С.А., Ульянова Е.В., Пономарёв К.В., Суворова О.В., Большакова А.Н. Обращённо-фазовая ВЭЖХ наночастиц железа. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 1. С. 56-65.
62. Ревина А.А. Адсорбция и окислительные процессы в современных нанотехнологиях. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 58-63.
63. Petit C., Lixon P., Pileni M.P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 49. P. 12974-12983.
64. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселёва О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных наночастиц в обратных мицеллах. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.
65. Лойко О.П., Халитова А.И., Маулетова Р.М., Тулеуов Б.И., Адекенов С.М. Изучение реакции комплексообразования кверцетина с рением (IV) спектрофотометрическим методом. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2012. Т. 65. № 1. С. 102-105.
66. Malesev D., Kuntic V. Investigation of Metal-Flavonoid Chelates and the Determination of Flavonoids via Metal-Flavonoid Complexing Reactions. // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. № 10. P. 921-939.
67. Рошаль А.Д., Сахно Т.В. Теоретический анализ структуры комплексов 5-гидроксифлавонолов с ионами металлов и производными бора. // Вестн. Харьковского национального ун-та. 2001. Вып. 7(30). С. 123-129.
68. Шевердяев О.Н. Нанотехнологии и наноматериалы. Учебное пособие. М: Изд-во МГОУ. 2009. 112 с.

69. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. 328с.
70. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии. Учебное пособие. Сибирский федеральный ун-т. Красноярск. 2007. 104 с.
71. Liu J.-F., Yu S.-J., Yin Y.-G., Chao J.-B. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. // Trends Anal. Chem. 2012. V. 33. P. 95-106.
72. L'opez-Serrano A., Olivas R.M., Landaluze J.S., C'amara C. Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact. // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 38-56.
73. Хроматография. Основные понятия. Терминология. / Под ред. Даванкова В.А. М.: Сборники научно-нормативной терминологии. Вып. 14. 48 с.
74. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2002. 616 с.
75. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Дж. Киркланда. М.: Мир. 1974. 325 с.
76. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. ВГУ. Воронеж. 2003. 240 с.
77. Басова Е.М., Иванов В.М., Шпигун О.А. Мицеллярная жидкостная хроматография. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1083-1101.
78. Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D. Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. New York: John Wiley & Sons. 1979. 476 p.
79. Fischer Ch.-H, Weller H., Katsikas L., Henglein A. Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 30. HPLC Investigation of Small CdS Particles. // Langmuir. 1989. V.5. P. 429-432.

80. Siebrands T., Giersig M., Mulvaney P., Fischer Ch-H. Steric Exclusion Chromatography of Nanometer-Sized Gold Particles. // *Langmuir*. 1993. V.9. P. 2297-2300.
81. Wilcoxon J.P., Martin J.E., Provencio P. Optical properties of gold and silver nanoclusters investigated by liquid chromatography. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 2. P. 998-1008.
82. Fisher Ch.-H., Giersig M. Colloidal CdS Preparation via Flow Techniques: Ultrasmall Particles and the Effect of a Chromatographic Column. // *Langmuir*. 1992 V. 8. № 5. P. 1475-1478.
83. Fisher Ch.-H., Kenndler E. Analysis of colloids IX. Investigation of the electrical double layer of colloidal inorganic nanometer-particles by size-exclusion chromatography. // *J. Chromatogr. A* 1997. V. 773. P. 179-187.
84. Krueger K. M., Al-Somali Ali M., Falkner J. C., Colvin V. L. Characterization of Nanocrystalline CdSe by Size Exclusion Chromatography. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 11. P.3511-3515.
85. Wilcoxon J.P., Provencio P. Etching and Aging Effects in Nanosize Au Clusters Investigated Using High-Resolution Size-Exclusion Chromatography. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 47. P. 12949-12957.
86. Liu F.-K., Wei G.-T. Effect of Mobile-Phase Additives on Separation of Gold Nanoparticles by Size-Exclusion Chromatography. // *Chromatographia*. 2004. V. 59. № ½. P. 115-119.
87. Wei G.-T., Liu F.-K. Separation of nanometer gold particles by size exclusion chromatography. // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 836. P. 253-260.
88. Wei G.-T., Liu F.-K., Wang C. R. C. Shape Separation of Nanometer Gold Particles by Size-Exclusion Chromatography. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. № 11. P. 2085-2091.
89. Lee S., Lim W., Takeuchi T. Separation of Gold Nanoparticles with a Monolithic Silica Capillary Column in Liquid Chromatography. // *Anal. Sci.* 2012. V. 28. P. 107-113.

90. Arita T., Yoshimuraa T., Adschiri T. Size exclusion chromatography of quantum dots by utilizing nanoparticle repelling surface of concentrated polymer brush. // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 1467-1473. [www.rsc.org/nanoscale](http://www.rsc.org/nanoscale)
91. Liu F.-K. Using Size-Exclusion Chromatography to Monitor the Stabilization of Au Nanoparticles in the Presence of Salt and Organic Solvent. // *Chromatographia*. 2012. V. 75. P. 1099-1105.
92. Liu F.-K. Using Size-Exclusion Chromatography to Monitor Variations in the Sizes of Microwave-Irradiated Gold Nanoparticles. // *ISRN Chromatogr.* V. 2012. Article ID 970685. 7 p.
93. Novak J.P., Nickerson C., Franzen S., Feldheim D.L. Purification of Molecularly Bridged Metal Nanoparticle Arrays by Centrifugation and Size Exclusion Chromatography. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 23. P. 5758-5761.
94. Kowalczyk B., Lagzi I., Grzybowski B.A. Nanoseparations: Strategies for size and/or shape-selective purification of nanoparticles. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 16. P. 135-148.
95. Пономарев К.В. Хроматографические свойства обратномиллеллярных растворов наночастиц палладия: Дисс. ... канд. хим. наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. М. 2013. 122 с.
96. Soto-Alvaredo J., Montes-Bayón M., Bettmer J. Speciation of Silver Nanoparticles and Silver(I) by Reversed-Phase Liquid Chromatography Coupled to ICPMS. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85 (3). P. 1316-1321.
97. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Бемякова Л.Д., Алексеев А.В. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004. Т. 4. Вып. 6. С. 689-700.
98. Романов А.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Использование хроматографии для изучения адсорбции стабильных наночастиц серебра. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. Вып. 2. С. 242-249.



99. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып.2. С. 265-272.
100. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Дубенчук В.Т., Ларионов О.Г. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия. // Росс. Хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 55-60.
101. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Ларионова А.О., Паркаева С.А., Суворова О.В. Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиохимическим методом в обратных мицеллах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 821-829.
102. Ларионов О.Г., Ревина А.А., Татаурова О.Г., Будунова А.Ю. Использование метода тонкослойной хроматографии для изучения адсорбционных свойств наночастиц серебра и их реакций взаимодействия с флавоноидами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 1. С. 19-26.
103. Marzun G., Streich C., Jendrzzej S., Barcikowski S., Wagener P. Adsorption of Colloidal Platinum Nanoparticles to Supports: Charge Transfer and Effects of Electrostatic and Steric Interactions. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 11928–11936.
104. Westcott S.L., Oldenburg S.J., Lee T.R., Halas N.J.. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5396-5401.
105. Bouvy C., Marine W., Su B.-L. ZnO/mesoporous silica nanocomposites prepared by the reverse micelle and the colloidal methods: Photoluminescent properties and quantum size effect. // Chem. Phys. Lett. 2007. [www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)

106. Ланин С.Н., Виноградов А.Е., Власенко Е.В., Ковалева Н.В., Ланина К.С., Хохлова Т.Д., Зунг Ф.Т. Адсорбционные свойства иммобилизованных наночастиц металлов. // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 611-615.
107. Брюханов В.В., Тихомирова Н.С., Горлов Р.В., Слежкин В.А. Взаимодействие поверхностных плазмонов наночастиц серебра на силихроме и шероховатых пленках серебра с электронно-возбужденными адсорбатами молекул родамина 6Ж. // Изв. КГТУ. 2011. № 23. С. 11-17.
108. Sukhov V. M., Dement'eva O.V., Kartseva M.E., Rudoy V.M., Ogarev V.A. Metal Nanoparticles on Polymer Surfaces: 3. Adsorption Kinetics of Gold Hydrosol Particles on Polystyrene and Poly(2-vinylpyridine). // Colloid J. 2004. V. 66. № 4. P. 482-488.
109. Сухов В.М., Дементьева О.В., Карцева М.Е., Рудой В.М. Исследование кинетики адсорбции наночастиц гидрозоля металла на поверхности полимера. // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X. Ч. 3. С. 45-48.
110. Miyajima N., Takagi H., Yamada Y., Hatori H. Adsorption Properties of Surface Modified Carbons with Metal Nanoparticles. // J. Nano Res. 2010. V. 11. P. 125-129.
111. Park S.-H., Im J.-H., Im J.-W., Chun B.-H., Kim J.-H. Adsorption Kinetics of Au and Ag Nanoparticles on Functionalized Glass Surfaces. // Microchemical J. 1999. V. 63. P. 71-91.
112. Runz-Baltazar A., Esparza R., Perez R., Rosas G. Ag nanoparticles adsorption on diatom-montmorillonite clays. // Materials Sci. Forum. 2013. V. 755. P. 91-96.
113. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Буланова А.В., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 98-105.

114. Revina A.A., Belyakova L.D., Parkaeva S.A., Suvorova O.V., Sergeev M.O., Solotarevskii V.I. Studies of Adsorption of Palladium Nanoparticles on Silicon Oxide Using Methods of Spectrophotometry and Atomic Force Microscopy. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. № 6. P. 648-654.
115. Ходорковский М.А. МАЛДИ спектроскопия сложных соединений. Методическое пособие. 20 с. <http://ckp.lab2.phys.spbu.ru/pdf/new/31.pdf>
116. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М: Мир. 1977. 591 с.
117. Экман Р., Зильберинг Е., Вестман-Бринкмальм Э., Край А. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения. М: Техносфера. 2013. 368 с.
118. Bustos A.R.M., Encinar J.R., Sanz-Medel A. Mass spectrometry for the characterisation of nanoparticles. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. P. 5637-5643.
119. Whetten R.L., Khoury J.T., Alvarez M.M., Murthy S., Vezmar I., Wang Z.L., Stephens P.W., Cleveland C.L., Luedtke W. D., Landman U. Nanocrystal gold molecules. // *Adv. Mat.* 1996. V. 8. Issue 5. P. 428-433.
120. Harkness K.M., Cliffel D.E., McLean J.A. Characterization of Thiolate-Protected Gold Nanoparticles by Mass Spectrometry. // *Analyst.* 2010. V. 135. № 5. P. 868-874.
121. Guo J., Kumar S., Bolan M., Desireddy A., Bigioni T.P., Griffith W.P. Mass Spectrometric Identification of Silver Nanoparticles: The Case of  $\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$ . // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 5304-5308.
122. Kane D.B., Oktem B., Johnston M.V. Nanoparticle Detection by Aerosol Mass Spectrometry. // *Aerosol Sci. Technol.* 2010. <http://dx.doi.org/10.1080/02786820117085>
123. Dass A., Stevenson A., Dubay G.R., Tracy J.B., Murray R.W. Nanoparticle MALDI-TOF Mass Spectrometry without Fragmentation:  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  and Mixed Monolayer  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18-x}(\text{L})_x$ . // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5940-5946.

124. Lee D., Park K., Zachariah M.R. Determination of the Size Distribution of Polydisperse Nanoparticles with Single-Particle Mass Spectrometry: The Role of Ion Kinetic Energy. // *Aerosol Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 162-169.
125. Gschwind S., Hagendorfer, Frick D.A., Gunther D. Mass Quantification of Nanoparticles by Single Droplet Calibration Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 5875-5883.
126. Maul J. Measurement of nanoparticle mass distributions by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. 176216. 13 p.
127. Navin J.K., Grass M.G., Somorjai G.A., Marsh A.L. Size Characterization of Colloidal Platinum Nanoparticles by MALDI-TOF Mass Spectrometry. <http://escholarship.org/uc/item/53k2w7nd>
128. Kim B.H., Chang H., Hackett M.J., Park J., Seo P., Hyeon T. Size Characterization of Ultrasmall Silver Nanoparticles Using MALDI-TOF Mass Spectrometry. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. V. 35. № 3. P. 961-964.
129. Doussineau T., Dugourd P., Antoine R. Mass spectrometry investigations of nanoparticles by tandem charge detection mass spectrometry. // *Spectroscop. Eur.* 2012. V. 24. № 4. P. 16-20.
130. T Doussineau T., Dugourd P., Antoine R. When Mass Spectrometry Meets Nanoparticles. Weighing, Manipulating and Fragmenting Single Nanoparticles in the Gas Phase. // *Proc. Inter. Conference Nanomaterials: Appl. Properties.* 2014. V. 3. № 2. 02NNPT06.
131. Попик В.М., Горячкова Т.Н., Куйбида Л.В., Семёнов А.И., Щеглов М.А., Пельтек С.Е. Модификация времяпролетного масс-спектрометра для точного измерения масс наночастиц с применением терагерцового излучения. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2013. Т. 77. № 9. С. 1337.
132. Johnston M.V., Wang S., Reinard M.S. Nanoparticle Mass Spectrometry: Pushing the Limit of Single Particle Analysis. // *Appl. Spectroscop.* 2006. V. 60. № 10. P. 264-272.

133. Напольский К.С., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Кластеры и наноструктуры. Методические материалы. МГУ и. М.В.Ломоносова. 2007. 60 с.
134. Wu Z., Jin R. The Observation of Gaseous Gold Superions Induced from Monodispersed Nanoparticles. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 13966-13970.
135. Kéki S., Nagy L., Deák G., Zsuga M. Bimetallic Silver-Gold Clusters by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2004. V. 15. P. 1455-1461.
136. Lin Y.-H., Tseng W.-L. A Sample Preparation Method for Gold Nanoparticle-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. // Toms S.A., Weil R.J. (eds.). *Nanoproteomics: Methods Protocols. Methods Mol. Biol.* V. 790. P. 167-172.
137. Jackson S.N., Baldwin K., Muller L., Womack V.M., Schultz J.A., Balaban C., Woods A.S. Imaging of lipids in rat heart by MALDI-MS with silver nanoparticles. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. P. 1377-1386.
138. Castellana E.T., Sherrod S.D., Russell D.H. Nanoparticles for Selective Laser Desorption/Ionization in Mass Spectrometry. // *JALA.* 2008. V. 13. P. 330-334.
139. Chiang Ch.-K., Chen W.-T., Chang H.-T. Nanoparticle-based mass spectrometry for the analysis of biomolecules. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1269-1281
140. Hua L., Chen J., Ge L., Tan S.N. Silver nanoparticles as matrix for laser desorption/ionization mass spectrometry of peptides. // *J. Nanopart. Res.* 2007. V. 9. P. 1133-1138.
141. Nizioł J., Ruman T. Silver  $^{109}\text{Ag}$  Nanoparticles for Matrix-Less Mass Spectrometry of Nucleosides and Nucleic Bases. // *Inter. J. Chem. Eng. Appl.* 2013. V. 4. № 2. P. 46-49.
142. Blanc W., Guillermier C., Dussardier B. Composition of nanoparticles in optical fibers by Secondary Ion Mass Spectrometry. // *Optical Materials Express.* 2012. V. 2. № 11. P. 1504-1510.

143. Audinot J.-N., Georgantzopoulou A., Piret J.-P., Gutleb A.C., Dowsett D., Migeon H.N., Hoffmann L. Identification and localization of nanoparticles in tissues by mass spectrometry. // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. P. 230-233.
144. Mock J.J., Barbic M., Smith D.R., Schultz D.A., Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. №15. P. 6755.
145. Hu M., Chen J., Marquez M., Xia Y., Hartland G. V. Correlated Rayleigh Scattering Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Studies of Au-Ag Bimetallic Nanoboxes and Nanocages // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 12558-12565.
146. A. R. Bijanzadeh, M. R. Vakili and R. Khordad. A study of the surface plasmon absorption band for nanoparticles. // *Inter. J. Phys. Sci.* 2012. V. 7(12). P. 1943-1948.
147. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Иванов В.В. Применение серебра (обзор). // *J. Siberian Federal University. Eng. Technol.* 2009. № 3. С. 250-277.
148. Tran Q.H., Nguyen V.Q., Le A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 4. 033001. 20 p.
149. Lee J., Kim K.-J., Sung W.S., Kim J.G., Lee D.G. The Silver Nanoparticle (Nano-Ag): a New Model for Antifungal Agents. // *Silver Nanoparticles*. Edited by Dr. David Pozo Perez. In-Tech. Vukovar, Croatia. 2010. P. 295-308.
150. Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.-H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang C.-Y., Kim Y.-K., Lee Y.-S., Jeong D.H., Cho M.-H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. // *Nanomed. Nanotechnol.* 2007. V. 3. Issue 1. P. 95-101.
151. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. P. 2346-2353.

152. Баранова Е.К. Структура и физико-химические свойства радиационно-генерированных наноструктурных кластеров серебра и механизм их бактерицидного действия в пищевых средах: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. М. 2006. 36 с.

153. Подкопаев Д.О. Разработка и потребительская оценка полимерных упаковочных материалов для продовольственных целей, полученных с применением нанотехнологий: Дисс. ... канд. тех. наук / Московский Государственный университет пищевых производств. М. 2014. 173 с.

154. Семенова А.А. Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / МГУ им. М.В. Ломоносова. М. 2012. 26 с.

155. Мамичев Д.А., Кузнецов И.А., Маслова Н.Е., Занавескин М.Л. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа. // Молекулярная медицина. 2012. № 6. 9 с.

156. Caro C., Castillo P.M., Klippstein R., Pozo D., Zaderenko A.P. Silver nanoparticles: sensing and imaging applications // Silver Nanoparticles. Edited by Dr. David Pozo Perez. In-Tech. Vukovar, Croatia. 2010. P. 201-224.

157. Болдов И.А., Кучьянов А.С., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В. Оптоволоконный химический сенсор на соединения аминного типа. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 1088-1090.

158. Болдов И.А., Кучьянов А.С., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В. Оптические химические сенсоры и датчик на бутиламин. // Фотоника. 2011. № 2. С. 56-60.

159. Wang C., Luconi M., Masi A., Fernández L. Silver nanoparticles as optical sensors // Silver Nanoparticles. Edited by Dr. David Pozo Perez. In-Tech. Vukovar, Croatia. 2010. P. 225-256.

160. Sadowski Z. Biosynthesis and application of silver and gold nanoparticles. // *Silver Nanoparticles*. Edited by Dr. David Pozo Perez. In-Tech. Vukovar, Croatia. 2010. P. 257-276.
161. Larionov O. Application of Chromatography in Physicochemical Investigations. // *Chromatography. Celebrating Michael Tswett's 125th Birthday*. Published by InCom, Duesseldorf. 1997. P. 187-198.
162. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М: Госхимиздат. 1953. 612 с.
163. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012. 47 с.
164. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М: «Мир». 1976. 541 с.
165. Пыцкий И.С. Масс-спектрометрия с поверхностно- и матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией неорганических и органических соединений на поверхностях различного типа: Дисс. ... канд. хим. наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. М. 2012. 162 с.
166. Abel S., Sterpone F., Bandyopadhyay S., Marchi M. Molecular Modeling and Simulations of AOT-Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 19458-19466.
167. Карапетьянц М.Х., Дранкин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. М.: Химия. 1981. 632 с.
168. Antakli S.C., Serpinet J. Determination of the concentration of silanol groups by a chemical reaction with methyl lithium and GC measurements of evolved methane // *Chromatographia*. 1987. V. 23. № 10. P. 767-769.
169. De Boer J.H. Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxyd-Systeme // *Angew. Chem*. 1958. V. 70. № 13. P. 383-389.
170. Пономарев К.В., Ларионов О.Г., Шафигулина А.Д., Буланова А.В. Исследование обратно-мицеллярных растворов состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/соль палладия как прекурсоров наночастиц палладия



методом эксклюзионной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 3. С. 325-331.

171. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 7. С. 635-662.

172. Wu Z., Gayathri C., Gil R. R., Jin R. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> Clusters by NMR and Mass Spectrometry. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6535-6542.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № П-10 и П-39 за 2015 г.

Автор работы выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность:

д.х.н., проф. Александре Анатольевне Ревиной за предоставленные для исследования образцы и помощь в обсуждении полученных результатов;

Ольге Валентиновне Суворовой за предоставленные для исследования образцы;

к.х.н. Бусеву Сергею Алексеевичу, к.х.н. Пономареву Кириллу Валерьевичу и Гончаровой Ирине Сергеевне за помощь в получении экспериментальных данных.