

Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах

Д.В. Пряжников*, М.С. Киселева, И.В. Кубракова

*Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

*Адрес для переписки: Пряжников Дмитрий Владимирович, E-mail: pryaznikov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 24 августа 2015 г., после исправлений – 14 сентября 2015 г.

В целях разработки простой, быстрой и эффективной схемы аналитической пробоподготовки для определения в водных образцах органических загрязнителей нами был получен новый высокодисперсный сорбционный материал с магнитными свойствами ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}$). Искомый сорбционный материал синтезировали путем микроволнового синтеза наночастиц магнетита и их последовательного модифицирования тетраэтоксисиланом и бромидом цетилтриметиламмония (CTAB). Для образцов поверхностно-модифицированного материала были получены данные по размерам и форме частиц, знаку и величине заряда поверхности частиц. Также была охарактеризована структура поверхностного слоя, исходя из полученных данных по сорбции бромида цетилтриметиламмония. Исследована зависимость сорбционных свойств $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}$ по отношению к 4-нонилфенолу (4-НФ) для двух образцов с различным количеством модификатора CTAB на поверхности сорбента. На примере 4-НФ изучены сорбционные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}$, оптимизированы условия количественного извлечения 4-НФ (масса сорбента, объем раствора, pH раствора, время сорбции и десорбции) и разработана методика его определения в водных объектах, включающая стадию магнитной твердофазной экстракции, экстракцию 4-НФ ацетонитрилом и последующее ВЭЖХ-определение. На примере ряда модельных образцов вод с различным минеральным и органическим фоном показано незначительное влияние матричных компонентов на степень извлечения 4-НФ. Проведение единичного определения по предложенной методике занимает 35-40 минут, предел обнаружения 4-НФ – 2 мкг/л.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, микроволновый синтез, магнитная твердофазная экстракция, 4-нонилфенол, ВЭЖХ, природные воды.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 3, pp. 220-229

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.006

Magnetic surface-modified nanosized sorbent for MSPE-HPLC-UV determination of 4-nonylphenol in natural waters

D.V. Pryazhnikov*, M.S. Kiseleva, I.V. Kubrakova

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina, 19, Moscow, 119991, Russian Federation*

*Corresponding author: Dmitrii V. Pryazhnikov, E-mail: pryaznikov@geokhi.ru

Submitted 24 August 2015, received in revised form 14 September 2015

In order to develop a more simple and efficient procedure of preconcentration and determination of the organic pollutants in waters it has been proposed to apply a static mode of magnetic solid-phase extraction using a novel surface-modified nanosized sorbent. The synthesis procedure of the sorbent consisted of: 1) synthesis of magnetite nanoparticles by co-precipitation method; 2) subsequent surface modification with tetraethoxysilane (TEOS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Both stages were performed using microwave heating. The formation of nanoparticles was confirmed by SEM and dynamic light scattering method. The possible structure of the surface adsorption layer of the sorbent particles was characterized by comparing experimental and literature data on the CTAB adsorption. Sorption properties of the material have been investigated using 4-nonylphenol (4-NF) as an example. The extraction of 4-NF from aqueous solutions and surface waters with typical salt and dissolved organic matter content was shown to be quantitative. The

technique based on the magnetic solid-phase extraction and HPLC determination of 4-NF has been developed. The duration of a single analysis was about 35-40 min, detection limit – 2 µg/L of 4-NF.

Keywords: magnetic nanoparticles, microwave synthesis, magnetic separation, 4-nonylphenol, HPLC, natural waters

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы у химиков-исследователей возник повышенный интерес к изучению свойств и способов обнаружения в различных природных объектах поверхностно-активных веществ (ПАВ), являющихся к настоящему времени одним из основных антропогенных загрязнителей биосферы. Это связано с ранее сильно недооцененным воздействием некоторых ПАВ (в частности, неионогенных ПАВ и продуктов их биodeградации) на эндокринную систему и регуляцию репродуктивной системы у человека и животных. К подобным соединениям относят некоторые алкилфенолы, в том числе и 4-нонилфенол (**4-НФ**) [1, 2].

Для корректного количественного определения 4-НФ на практике применяются в первую очередь различные варианты жидкостной [3, 4] и газовой [5, 6] хроматографии с масс-спектрометрическим либо флуориметрическим [7] детектированием. Также весьма активно изучаются возможности иммуноферментных экспресс-вариантов определения [1, 8-10]. Между тем, даже с использованием современного аналитического оборудования задача определения 4-НФ в различных водных объектах на уровне ПДК решается на практике почти исключительно с привлечением тех или иных комбинированных методов (как и для современных экоаналитических определений в целом). Для определения 4-НФ на стадии пробоподготовки предложено использование жидкостно-жидкостной микроэкстракции [3, 11], твердофазной экстракции (**ТФЭ**) с применением как коммерчески доступных [12], так и синтезированных авторами сорбентов [13]. Достижимые на практике пределы обнаружения 4-НФ для комбинированных методик с хроматографическим окончанием составляют порядка 0.01-0.06 мкг/л [3, 4, 7], что вполне позволяет детектировать 4-НФ на уровне ПДК.

Однако стадия пробоподготовки до сих пор является “узким местом” большинства методик количественного химического анализа, поскольку большинство (если не все) из этапов по подготовке пробы к анализу требуют весьма больших затрат времени и практически всегда являются основным источником экспериментальных ошибок. Несмотря на весьма существенные достижения в этой области, данные стадии до сих пор весьма характеризуются малой степенью автоматизации, большими затратами времени, реагентов и малой производительностью. Между тем имеется насущная потребность в современных экоаналитических методиках (в том числе и для полевых экспресс-определений), которые предусматривают максимально

простую, быструю, доступную (и в то же время эффективную) пробоподготовку и использование более доступной и массовой аппаратуры.

В качестве перспективного метода концентрирования при определении различных классов загрязнителей в водных растворах в последнее время рассматривается метод магнитной твердофазной экстракции (**МТФЭ**) [14, 15]. Принцип МТФЭ заключается в концентрировании исследуемых соединений на поверхности сорбента (часто наноразмерного), носитель которого обладает суперпарамагнитными свойствами. Благодаря этим свойствам, частицы сорбента мигрируют к магниту, только когда попадают в магнитное поле. После прекращения действия магнитного поля они мгновенно теряют свои магнитные свойства и легко превращаются в суспензию. Использование различных наноматериалов и наноструктур применительно к химическому анализу уже сейчас фактически оформилось в отдельный раздел аналитической науки (одно из направлений т.н. наноаналитики) [16].

Ранее нами были синтезированы образцы наноразмерных сорбентов на основе магнетита с поверхностью, модифицированной некоторыми ПАВ. Они были охарактеризованы с точки зрения размера и формы частиц, знака и величины заряда поверхности, брутто-состава, структуры поверхности и сорбционных свойств [17, 18]. В отличие от работ-предшественников по получению подобных сорбентов нами синтез наночастиц магнетита и последующее их модифицирование проводился в условиях микроволнового (**МВ**) нагрева с использованием соответствующего коммерчески доступного оборудования. Такой способ синтеза позволяет добиться высокой моносферности наносорбентов [17], а при поверхностном модифицировании последних – получать более высокую степень заполнения поверхности молекулами модификатора [18]. Полученные образцы наноразмерных материалов были испытаны в качестве МТФЭ-сорбентов. На примере толуола, фенола и трибромфенола тем не менее была показана возможность извлечения указанных соединений, причем степень извлечения существенно зависела как от типа извлекаемого соединения, так и от условий МТФЭ.

В данной работе нами преследовались следующие цели: 1) синтез и изучение свойств нового поверхностно-модифицированного наноразмерного МТФЭ-сорбента, эффективного по отношению к 4-НФ, 2) оценка сорбционной способности полученного материала и подбор оптимальных условий концентрирования 4-НФ, 3) апробирование возможности аналитического использования этого сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Для синтеза магнетита использовали $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.», Химмед, Россия) и водный аммиак (25–28 % мас., «ос.ч.», Химмед, Россия). Для стабилизации и модифицирования наноразмерного магнетита использовали тетраэтоксисилан (tetraethoxysilane (TEOS), («ч.д.а.», Реахим, Россия) и бромид цетилтриметиламмония (cetyltrimethylammonium bromide (СТАВ), Merck, Германия, $\geq 97\%$). Исходный раствор 4-НФ (Aldrich, Германия) готовили растворением его навески (~150 мг) в этиловом спирте (30 мл) при комнатной температуре. Рабочие растворы в дистиллированной воде с концентрацией 0.05–2.0 мкг/мл получали непосредственно в день проведения эксперимента соответствующим разбавлением исходного раствора.

Аппаратура. Синтез магнетита проводили в микроволновой системе Discover SP-D (CEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2.45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт, возможно программирование и контроль текущих параметров: температуры и скорости ее подъема, давления, времени и мощности). Изображения наночастиц получены при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония). Распределение частиц по размерам в растворах изучено с использованием анализатора размеров частиц APH-2 (Россия). Магнитную сепарацию проводили, используя постоянный Nd–Fe–В магнит с $(BH)_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ. Для определения рН использовали рН-метр-иономер «Экотест-120» (Россия). Перемешивание растворов осуществляли с помощью устройства для перемешивания LS-120 «ЛАБ-ПУ-02» (Россия).

Количественное определение содержания СТАВ и 4-НФ в растворах проводили на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu Corp., Япония). Для ВЭЖХ-определения 4-НФ использовали хроматографическую колонку Luna C-18(2) (Phenomenex Corp., США), подвижная фаза – смесь ацетонитрил + 0.1 %-ная H_3PO_4 (30 : 70). Для ВЭЖХ-определения СТАВ использовали катионно-обменную колонку IC YK-421 (Showa Denko, Япония), подвижная фаза – смесь этанол: 0.1 %-ная H_3PO_4 (65 : 35). В обоих случаях колонку термостатировали при 45 °С, поток элюента через колонку составлял 1 мл/мин, объем дозирующей петли – 50 мкл. Детектирование 4-НФ проводили спектрофотометрически (270 нм), детектирование СТАВ – кондук-

тометрически (чувствительность 100 мкСм·см⁻¹/В) в режиме обратной полярности.

Синтез и модифицирование наночастиц магнетита. Свежеприготовленный водный раствор солей железа (20 мл), содержащий $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (423 мг) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (873 мг) (расчетные количества для получения 200 мг магнетита; мольное соотношение Fe (III) / Fe (II) = 2 : 1) готовили в дистиллированной воде, из которой предварительно был вытеснен воздух продувкой аргоном в течение 5 минут. В специальный стеклянный сосуд объемом 35 мл наливали раствор солей железа, затем добавляли 5 мл концентрированного водного аммиака, помещали сосуд в микроволновую систему и нагревали полученную суспензию по методике, подробно описанной в работе [17].

После охлаждения реакционной смеси осадок отделяли магнитной сепарацией, промывали трижды дистиллированной водой (по 20 мл) с получением осадка магнетита (Fe_3O_4). Для модифицирования поверхности частиц TEOS синтезированные частицы диспергировали в смеси этанола (17 мл), дистиллированной воды (4 мл) и концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 мл) с последующим добавлением TEOS (0.70 г; 16.80 ммоль/г Fe_3O_4). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение нескольких минут. Далее сосуд с содержимым помещали в микроволновую систему и нагревали по программе, приведенной в табл. 1, в результате чего происходит гидролиз TEOS и модифицирование поверхности Fe_3O_4 продуктами гидролиза (в основном диоксидом кремния). После охлаждения реакционной смеси полученный продукт ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$) отделяли магнитной сепарацией, промывали несколько раз водой и спиртом. Затем его редиспергировали в воде (20 мл), содержащей расчетное количество СТАВ, перемешивали на магнитной мешалке в течение нескольких минут при комнатной температуре. Далее сосуд с суспензией помещали в микроволновую систему и нагревали по программе, приведенной в табл. 1. После охлаждения до комнатной температуры, осадок магнетита, последовательно модифицированного диоксидом кремния и СТАВ ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CTAB}$), отделяли с помощью магнита, промывали несколько раз водой, высушивали и хранили полученный материал в стеклянном бюксе с притертой пробкой при комнатной температуре.

Количество СТАВ для модифицирования определяли, исходя из данных по изотерме сорбции

Таблица 1

Условия микроволнового получения $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CTAB}$

Параметры микроволнового синтеза	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CTAB}$
Температура, °С	90	80
Мощность, Вт	300	300
Время набора, минут	2.5	5
Продолжительность нагрева, минут	15	10

СТАВ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и данных, полученных при сорбционных испытаниях образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ СТАВ с различным содержанием СТАВ. Надосадочную жидкость анализировали (ВЭЖХ) с целью определения состава поверхностного слоя, а полученные модифицированные частицы использовали в сорбционных экспериментах.

Построение изотермы адсорбции СТАВ.

Опыт проводили в пластиковых центрифужных пробирках объемом 50 мл с завинчивающимися крышками. В 30 мл фонового электролита (0.01 М NaNO_3) помещали 10.0 мг $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и перемешивали в течение 3 минут для достижения равновесия. Затем измеряли pH системы и корректировали значение до 8.5 при помощи 0.05 М NaOH либо 0.1 М HNO_3 . После вносили расчетное количество 4-НФ (исходного спиртового раствора) до необходимой концентрации 4-НФ. Проводили сорбцию при перемешивании в течение 10 минут. Далее после магнитной сепарации сорбента определяли в надосадочной жидкости остаточную концентрацию СТАВ (ВЭЖХ) и рассчитывали величину адсорбции. Эксперименты по сорбции 4-НФ проводили при комнатной температуре.

Определение поверхностного заряда частиц сорбента. Экспериментальное определение поверхностных зарядов частиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ проводили потенциометрически по следующей методике. В 30 мл раствора фонового электролита (0.01 М NaNO_3) помещали 30.0 мг сорбента и перемешивали на шейкере в течение 30 минут при постоянном пропускании через суспензию газообразного аргона. После к суспензии прибавляли 2 мл 0.1 N HNO_3 , и перемешивали еще 20 минут. После осуществляли титрование 0.05 М NaOH с помощью микробюретки. После добавления каждой порции титранта суспензию перемешивали еще в течение 1 минуты, далее измеряли pH. Поверхностный заряд наночастиц рассчитывали в соответствии с соотношением [19]:

$$\sigma = F \cdot (n_a - n_b + n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}^+}) / S,$$

где σ – плотность заряда поверхности (Кл/м²), F – постоянная Фарадея (Кл/моль), n_a и n_b – количество молей основания и кислоты, которые добавлялись к суспензии, n_{OH^-} и n_{H^+} – число молей OH^- и H^+ в суспензии при измеренном pH и S – полная площадь поверхности сорбента.

Магнитная твердофазная экстракция 4-НФ. Эксперимент проводили для объемов водных образцов 50, 100 и 500 мл. Для исследования влияния различного минерального и органического фона в процессе МТФЭ использовали разные типы вод: дистиллированная, водопроводная (общая минерализация ≈ 100 мг/л), минеральная вода “Нарзан” (общая минерализация ≈ 2200 мг/л), водный раствор хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}} = 100$ и 500 мг/л) и фильтрат речной воды (источник – р. Тудовка, Тверская обл.; правый приток Волги) с содержанием природного растворенного органического вещества (РОВ) 50

мг/л. Значения pH растворов от 3 до 9 корректировали растворами HNO_3 и NaOH . Навеску сорбента (20 мг) добавляли к 50 мл испытываемого образца воды, в который предварительно вносили рассчитанное количество 4-НФ из исходного раствора так, чтобы концентрация аналита была в пределах 0.05–2.0 мг/мл. Аналит сорбировали при перемешивании в течение 20 минут при комнатной температуре. После отделяли магнитные частицы от раствора с помощью магнита и десорбировали (также при перемешивании) при комнатной температуре. По истечении необходимого времени осадок отделяли с помощью магнита, надосадочную жидкость пропускали через фильтр “Millipore Milliex-HV” (диаметр пор 0.45 мкм) и анализировали на ВЭЖХ.

По результатам сорбционных экспериментов были рассчитаны коэффициенты распределения K_D 4-НФ между фазами сорбента и раствора. Значение коэффициента (мл/г) рассчитывали по формуле:

$$K_D = [(C_0 - C_{\text{ост}}) / C_{\text{ост}}] \cdot (1000 \cdot V_p / m_{\text{СОРБ}}),$$

где C_0 – начальная концентрация 4-НФ (в мг/л) в исследуемом растворе; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация 4-НФ в том же растворе после сорбции; V_p – объем раствора (л); $m_{\text{СОРБ}}$ – масса сорбента (г).

Для кинетических исследований процесса сорбции-десорбции 4-НФ степень сорбции (%) вычисляли по остаточному содержанию 4-НФ (определяли на ВЭЖХ):

$$R_{\text{СОРБ}} (\%) = (C_0 - C_{\text{ост}} / C_0) \cdot 100 \%;$$

степень десорбции 4-НФ (в %) рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{ДЕСОРБ}} (\%) = (C_{\text{ДЕСОРБ}} \cdot V_3) / ((C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot V_p) \cdot 100 \%,$$

где $C_{\text{ДЕСОРБ}}$ – концентрация 4-НФ в элюате (мг/л), V_3 – объем элюата (л); степень извлечения 4-НФ в целом (%) рассчитывали:

$$R_{\text{ИЗВ}} (\%) = (C_{\text{ДЕСОРБ}} \cdot V_3) / (C_0 \cdot V_p) \cdot 100 \%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбента

Размер частиц и структура сорбционно-го слоя. Синтезированный сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ СТАВ образован отдельными сферическими частицами с диаметром около 140 нм (рис. 1, а), а также в значительной части их ассоциатами (рис. 1, б) с преимущественным размером 300–600 нм.

Экспериментальные результаты изучения нековалентного закрепления СТАВ на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ представлены в табл. 2. Графическое изображение изотермы сорбции приведено на рис. 2. Хорошо видно, что изотерма имеет четко выраженную S-образную форму, характерную для адсорбции ионных ПАВ с итоговым формированием на поверхности упорядоченного двойного слоя (бислоя) из молекул сорбата [20, 21]. Полученные данные позволили установить, что максимальное количество нековалентно закрепленного на поверхности СТАВ составляет 0.63 мг/мг (1.701 ммоль/г). Весьма близкие значения (1.676 ммоль/г)

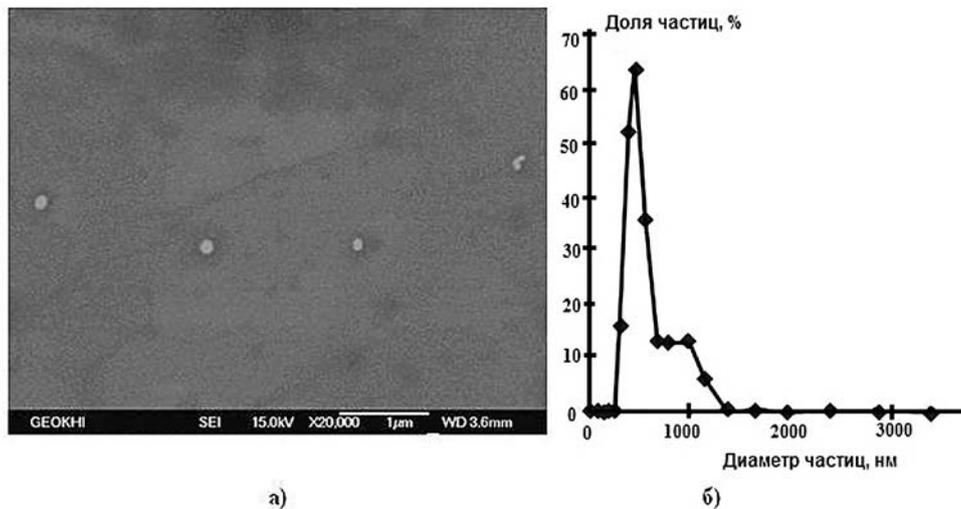


Рис. 1. Магнетит, поверхностно модифицированный TEOS и СТАВ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{СТАВ}$): а) изображение отдельных частиц по данным сканирующей электронной микроскопии; б) распределение частиц по размерам по данным исследований динамического рассеивания света.

были получены авторами работы [22] для сорбции цетилпиридиний хлорида. Исследования по нековалентному закреплению СТАВ на наноразмерном магнетите (Fe_3O_4), выполненные нами ранее [18], показали, что максимальное количество модификатора, удерживаемого поверхностью такого сорбента, составляет лишь 0.27 г/г (0.74 ммоль/г). Таким образом, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ способен адсорбировать примерно вдвое больше молекул ПАВ по сравнению с немодифицированным магнетитом Fe_3O_4 .

Этот вывод находит дополнительное подтверждение в полученных нами данных по определению заряда поверхности для сорбентов типа Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (рис. 3). За счет более высокой плотности заряда адсорбция молекул СТАВ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (протекающая, прежде всего, за счет кулоновских взаимодействий) существенно выше.

В работе [18] нами был использован расчетный метод [23] для количественной оценки заполнения поверхности сорбента (магнетита) молекулами СТАВ, согласно которому адсорбция количественно оценивается безразмерной величиной θ ($0 \leq \theta \leq 2$), равной числу максимально заполненных упорядоченных

Таблица 2

Экспериментальные данные по сорбции СТАВ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

$C_{\text{СТАВ исх}}^1$ мг/л	$C_{\text{СТАВ равн}}^1$ мг/л	$C_{\text{СТАВ адс}}^1$ мг/мг $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$
10.0	4.40	0.0170
20.0	4.90	0.0453
30.0	11.7	0.0549
40.0	12.3	0.0831
50.0	15.6	0.103
60.0	18.1	0.126
70.0	21.5	0.146
75.0	21.8	0.160
80.0	25.2	0.164
100	32.5	0.203
150	35.0	0.345
200	40.4	0.479
280	74.3	0.617
300	91.7	0.625

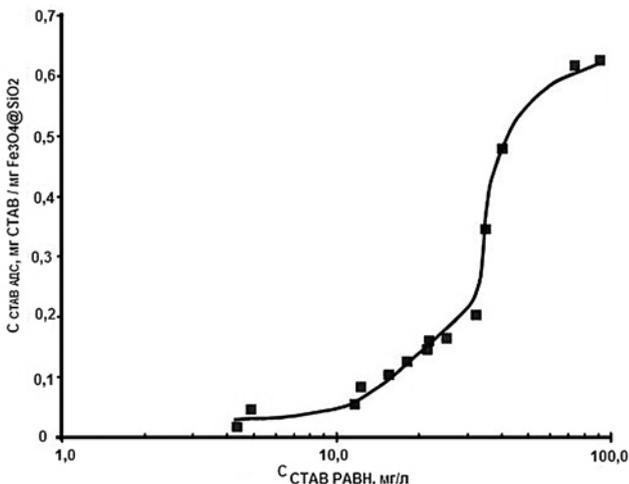


Рис. 2. Изотерма сорбции СТАВ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

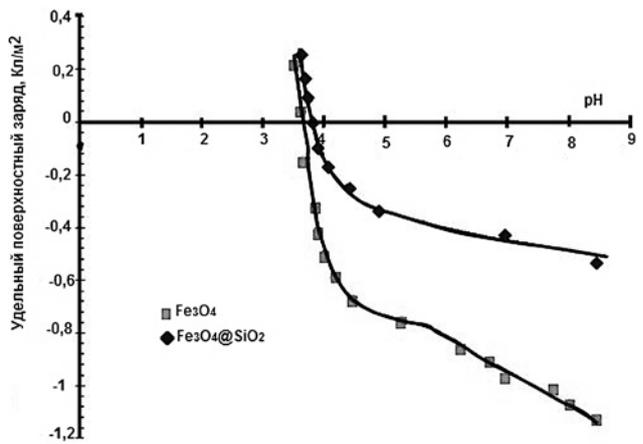


Рис. 3. Удельный поверхностный заряд полученных сорбентов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в зависимости от pH

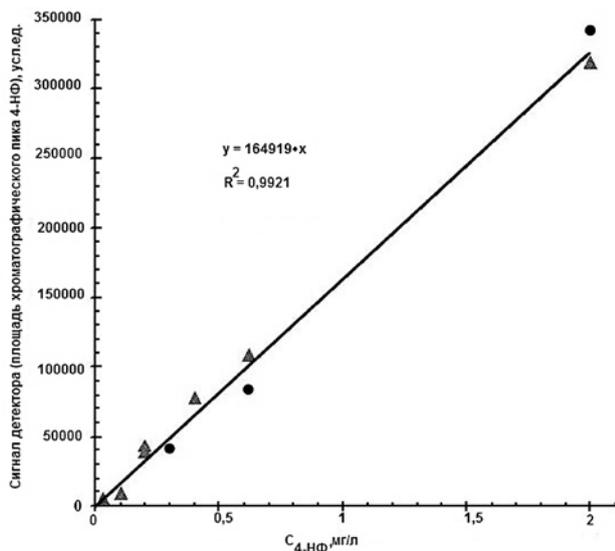


Рис. 4. Калибровочная зависимость, построенная совместно для сорбентов с различным содержанием поверхностного модификатора (СТАВ): Δ — количество СТАВ, добавленного на стадии модификации, составляло 4.5 мг / 200 мг Fe_3O_4 ; \bullet — количество СТАВ, добавленного на стадии модификации, составляло 40.0 мг / 200 мг Fe_3O_4

монослоев из молекул ПАВ. Величина $\theta = 1$ соответствует формированию на поверхности сорбента монослоя из молекул СТАВ, при $\theta = 2$ полностью формируется бислой. Максимальная сорбция СТАВ для немодифицированного магнетита, по нашим данным, соответствовала величине $\theta = 1.5\text{--}1.6$ [17]. Аналогичный расчет для $Fe_3O_4@SiO_2$ с учетом полученных данных дает нам значение $\theta = 2.2$. В итоге нами получен полностью сформированный поверхностный бислой из молекул СТАВ.

Таким образом, можно сказать, что для сорбента $Fe_3O_4@SiO_2$ (по сравнению с Fe_3O_4) не просто наблюдается более высокая адсорбция СТАВ, но и за счет более высокой плотности поверхностного заряда в сочетании с ориентирующим действием микроволнового поля образуется более упорядоченная поверхностная структура. Последняя предположительно и будет обеспечивать лучшую сорбцию (адсорбцию) молекул органических аналитов (в нашем случае 4-НФ).

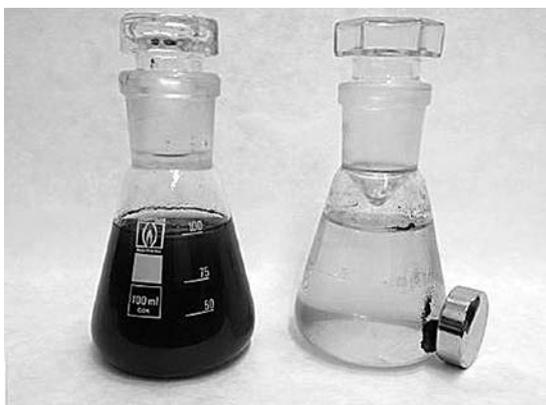


Рис. 5. Анализируемый раствор с сорбентом $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ до и после магнитной сепарации

Зависимость свойств $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ от количества модификатора (СТАВ) на поверхности сорбента.

При изучении характеристик полученных сорбентов был исследован вопрос об адсорбционном потенциале сорбента $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ по отношению к 4-НФ при разном количестве поверхностно закрепленного модификатора (СТАВ) на сорбенте. Для этого были синтезированы два образца $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$, отличающихся степенью поверхностного модифицирования СТАВ (количество добавляемого ПАВ на стадии модифицирования составляло 4.5 мг и 40.0 мг СТАВ на 200 мг Fe_3O_4). Далее при оптимальных условиях сорбции-десорбции (см. ниже) были экспериментально получены и сравнены между собой зависимости отклика детектора (площадь хроматографического пика, соответствующего 4-НФ) от концентрации 4-НФ для двух полученных образцов (рис. 4). Сорбенты, использовавшиеся для данного эксперимента, были как свежесинтезированные, так и после хранения (от 1 до 6 месяцев) в закрытом бюксе при комнатной температуре.

Выбранные соотношения СТАВ : магнетит соответствуют поверхностному слою с различной степенью “недозаполненности”, поскольку отмечено, что максимальную сорбционную активность по отношению к органическим аналитам демонстрируют именно поверхностно-модифицированные сорбенты с неполностью сформированными моно- и бислоями [24, 25].

Из рис. 4 следует идентичность обеих полученных зависимостей, что свидетельствует о схожести механизмов сорбции 4-НФ независимо от возможных различий в количественном составе и структуре поверхностного слоя. Полученные результаты также говорят о том, что возможные изменения степени модификации, потенциально возникающие на стадии получения, не влекут за собой необходимость построения новой отдельной калибровочной зависимости. Для дальнейшей работы в итоге был выбран сорбент с большим содержанием СТАВ, поскольку он несколько лучше диспергировался в воде после длительного (2-3 месяца) хранения в высушенном виде.

Магнитная сепарация сорбента. На рис. 5 показан вид анализируемого раствора с суспендированным сорбентом и этот же раствор после магнитной сепарации концентрата. Время, необходимое для полного отделения магнитом (до визуально полностью прозрачного раствора) навески сорбента 10-50 мг из 100 мл водного образца, не превышает 1 минуты. Эффективность магнитной сепарации практически не изменяется как для разных партий сорбента, так и при его достаточно длительном хранении (до 6 месяцев при комнатной температуре). Собранный на магните осадок после удаления магнита легко можно диспергировать снова для проведения промывки или десорбции.

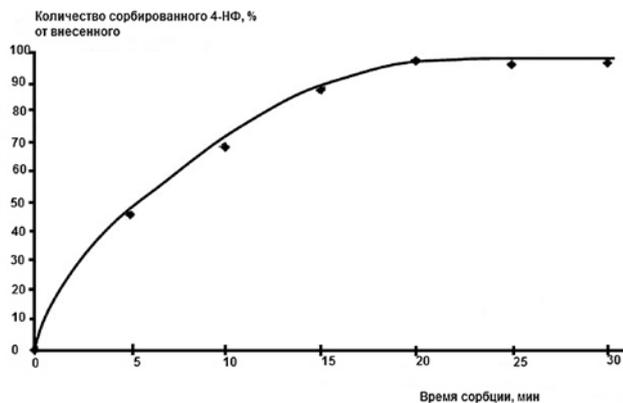


Рис. 6. Зависимость степени сорбции 4-НФ на $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ от времени контакта фаз

Таблица 3

Степень сорбции 4-НФ $R_{СОРЕ}$ (%) в зависимости от pH раствора ($n = 3$; $\alpha = 0.05$)

pH	$\bar{x} \pm C$
3.1	82.8 ± 9.4
5.2	95.1 ± 9.4
7.5	96.7 ± 3.8
8.8	88.8 ± 3.2

Примечание: вносили по 3.0 мкг 4-НФ; $V_{P-PA} = 50$ мл.

Таблица 4

Степень сорбции 4-НФ в зависимости от объема водного образца и массы сорбента

V (мл) : m (мг)	Введено, мкг	Найдено, мкг	$R_{СОРЕ}$, %
50 : 10	15.0	14.2	94.6
50 : 20	15.0	14.7	98.0
50 : 30	15.0	14.7	98.0
50 : 50	15.0	14.9	99.3
100 : 10	30.0	25.7	85.6
100 : 20	30.0	131	87.3
500 : 20	150	143	95.6

Сорбционные свойства $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ по отношению к 4-НФ. Сорбционные свойства нового материала исследовали в статических условиях как наиболее простых и приемлемых для серийных определений, а также с учетом сокращения времени выполнения операций в этих условиях за счет магнитной сепарации сорбента.

Зависимость степени сорбции 4-НФ от времени контакта фаз. Зависимость степени сорбции 4-НФ от времени контакта фаз приведена на рис. 6. Опыты проводили для навески сорбента 20.0 мг, объема жидкой фазы 50 мл, начальной концентрации 4-НФ 0.3 мг/л, pH среды 5.5-6.0, при постоянном перемешивании. Показано, что при времени 20 минут и выше эффективность сорбции достигает 95-98 %; такая продолжительность извлечения была признана оптимальной и использовалась во всех последующих экспериментах.

Зависимость степени сорбции 4-НФ от pH раствора. Результаты экспериментов по определению степени сорбции 4-НФ при различных pH показаны в табл. 3. На основании полученных результатов можно утверждать, что величина pH раствора весьма слабо влияет на извлечение 4-НФ сорбентом. Процент извлеченного 4-НФ показывает некоторую тенденцию к уменьшению лишь при подкислении раствора до pH = 3, либо при подщелачивании до pH = 9. Таким образом, 4-НФ извлекается из модельных водных растворов на 82-97 %.

Степень сорбции 4-НФ в зависимости от массы сорбента и объема образца воды ($V : m$). В данных экспериментах варьировали массу сорбента и объем исходного раствора в разных соче-

таниях (начальная концентрация 4-НФ в растворе 0.3 мг/л). Установлено, что при всех изученных соотношениях (табл. 4) степень сорбции изменяется очень мало, стабильно достигая 85-98 %. В дальнейшем для удобства экспериментатора использовалось соотношение 50 мл воды – 10-30 мг сорбента.

Выбор элюента. При выборе элюента была исследована возможность перевода искомого аналита в элюат с использованием типичных используемых для подобных целей органических растворителей, а именно: этанола (в том числе с добавлением различных количеств фосфорной кислоты), ацетонитрила и водного раствора щелочи (NaOH). Десорбцию проводили в течение 10 минут при встряхивании; использовали растворы объемом 3 мл. Стадию сорбции проводили в условиях, описанных выше. Из полученных результатов (табл. 5) видно, что количественное элюирование 4-нонилфенола обеспечивает использование ацетонитрила.

Таблица 5

Экстрагирование 4-НФ элюентами различного состава

Элюент	$R_{ДЕСОРЕ}$, %
C_2H_5OH	64.2
CH_3CN	97.8
1M NaOH (водн.)	22.1
$C_2H_5OH + 1\% H_3PO_4$ КОНЦ	44.7
$C_2H_5OH + 5\% H_3PO_4$ КОНЦ	56.3

Примечание: вносили по 3.0 мкг 4-НФ; $V_{P-PA} = 50$ мл.

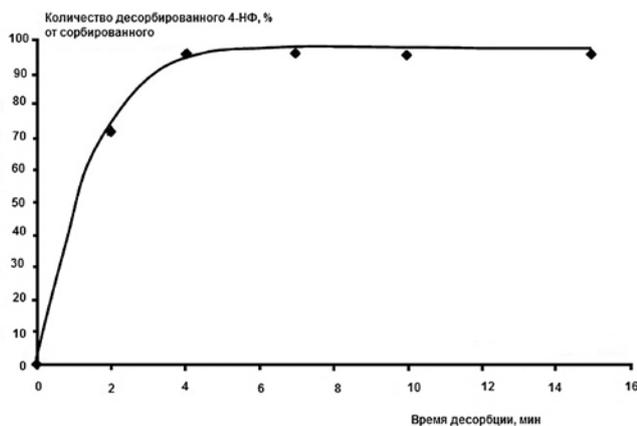


Рис. 7. Зависимость степени десорбции 4-НФ с $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$ от времени контакта фаз

Зависимость степени десорбции 4-НФ от времени контакта фаз. Опыты проводили для навески сорбента 20 мг, объема элюента (ацетонитрил) 3.0 мл, начальной концентрации 4-НФ 0.3 мг/л, pH среды 5.5–6.0, при постоянном перемешивании. Из графика (рис. 7) видно, что практически полная десорбция 4-НФ наблюдается уже при 4 минутах. Это время и было выбрано для дальнейших опытов.

Коэффициент распределения 4-НФ между водной фазой и сорбентом. Значения коэффициентов приведены в табл. 6. Результаты показывают, что для обоих образцов характерны близкие значения K_D в диапазоне от 10^5 до 10^6 мл/г. Значения коэффициентов весьма большие и, как видно

Таблица 6

Коэффициенты извлечения 4-НФ, полученные для $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB$

V (мл) : m (мг)	K_D , мл/г
50 : 50	$7.0 \cdot 10^5$
50 : 20	$2.0 \cdot 10^5$
50 : 10	$9.5 \cdot 10^4$
100 : 10	$6.5 \cdot 10^4$

Примечание: вносили по 3.0 мкг 4-НФ.

Таблица 7

Данные по МТФЭ-извлечению (%) 4-НФ для некоторых водных объектов ($n = 3$; $\alpha = 0.05$)

Образец	$\bar{x} \pm C$
Дистиллированная вода	87.3 ± 7.6
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $C_{NaCl} = 100$ мг/л	92.3 ± 6.2
Раствор хлорида натрия (в дистиллированной воде) $C_{NaCl} = 500$ мг/л	95.7 ± 4.8
Минеральная столовая вода "Нарзан"	85.7 ± 7.1
Водопроводная вода	86.2 ± 7.0
Речная вода (р. Тудовка)	72.9 ± 8.6
Речная вода (р. Тудовка), разбавлена в 4 раза	87.2 ± 8.8

Примечание: вносили по 3.0 мкг 4-НФ; $V_{p-pa} = 50$ мл.

из приведенных выше данных, обеспечивает высокую извлекаемость 4-НФ.

Результаты применения разработанной МТФЭ-ВЭЖХ-методики к водным объектам. Сорбционное извлечение 4-НФ исследовали на примере водных образцов с различным минеральным (солевым) и органическим фоном. Полученные данные по сорбции приведены в табл. 7.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при содержании в образце минеральных солей на уровне 100–500 мг/л наблюдается практически полное извлечение 4-НФ (90–97%), причем в этом случае процент извлечения 4-НФ выше по сравнению с дистиллированной водой (возможно, за счет эффекта высаливания). Образец с более значительным солесодержанием (≈ 2500 мг/л; минеральная вода) этот эффект нивелирует и демонстрирует процент извлечения 4-НФ, сравнимый с таковым для дистиллированной воды. В целом же возможное негативное влияние растворенных минеральных солей на сорбционное извлечение 4-НФ можно считать незначительным.

Полученные данные также свидетельствуют об определенном мешающем влиянии природного растворенного органического вещества (РОВ). Речная вода, которая была использована нами в качестве одного из образцов, характеризуется содержанием РОВ (50 мг/л), близким к максимально возможному в естественных условиях для природных поверхностных вод [26] и характерным для сильноокрашенных торфяных, болотных и т.п. вод. По отношению к определяемому аналиту (4-НФ) избыток РОВ в данной речной воде составлял 833 : 1, что привело к снижению степени извлечения 4-НФ до 70–75%. Разбавление воды в 4 раза и соответствующее снижение концентрации РОВ в пробе обеспечило количественное (на уровне 85–92%) извлечение 4-НФ, что подтверждает возможность применения предложенной нами МТФЭ-ВЭЖХ-УФ-методики для анализа природных поверхностных вод типичного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения сорбционных материалов с магнитными свойствами, основанный на микроволновом синтезе и послойном постадийном ковалентном и нековалентном модифицировании наноразмерного магнетита тетраэтоксисилоном и бромидом цетилтриметиламмония.

Состав, строение и свойства полученного сорбента всесторонне охарактеризованы методами элементного анализа, электронной микроскопии, динамического рассеяния света, ВЭЖХ. Установлено, что предварительное поверхностное SiO_2 -модифицирование магнетита значительно увеличивает количество нековалентно закрепленного поверхностно-активного модификатора (цетилтриметиламмоний бромид).

Исследованы сорбционные свойства пористого материала по отношению к 4-нонилфенолу. Найдены оптимальные условия количественного извлечения следовых содержаний 4-НФ из водных растворов и поверхностных вод с различным солевым фоном и содержанием природных органических веществ (время сорбции, время десорбции, вид элюента, объем водного образца, масса сорбента, pH сорбции).

Предложена и оптимизирована методика количественного определения 4-нонилфенола в водных объектах, предусматривающая концентрирование путем статической магнитной твердофазной экстракции и дальнейший ВЭЖХ-анализ. Для единичного анализа водного образца объемом 50-100 мл требуется 20-30 мг сорбента, проведение анализа при выбранных условиях занимает около 35-40 мин, включая стадию сорбции (20 минут), стадию десорбции (4 минуты) и стадию ВЭЖХ-анализа (6-8 минут). Предел обнаружения 4-нонилфенола составил 2 мкг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нонилфенол как маркер загрязнения объектов окружающей среды и методы его иммунохимической детекции / Н.В. Пивень [и др.] // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2005. № 4. С. 35-44.
2. Бураковский А.И., Пивень Н.В., Лухверчик Л.Н. Нонилфенол как повреждающий фактор регуляторных систем организма (обзор) // Труды БГУ сер. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. 2010. Т. 5. С. 243-254.
3. Determination of alkylphenols and bisphenol A in seawater samples by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography tandem-mass spectrometry for compliance with environmental quality standards (Directive 2008/105/EC) / N. Salgueiro-Gonzalez [et al.] // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1223. P. 1-8.
4. Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples / N. Salgueiro-Gonzalez [et al.] // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1281. P. 46-53.
5. Separation of technical 4-nonylphenols and their biodegradation products by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry / M. Moeder [et al.] // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1107. P. 233-239.
6. Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry / C. Zhang [et al.] // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1230. P. 110-116.
7. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area / A. Zgoła-Grzeskowiak [et al.] // Chemosphere. 2009. V. 75, № 4. P. 513-518.
8. Hapten design and development of polarization fluoroimmunoassay for nonylphenol / J. Yakovleva [et al.] // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2003. V. 83, № 7-8. P. 597-607.
9. Flow-injection determination of nonylphenol in liquid media using a piezoelectric immunosensor / T. Ermolaeva [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2006. V. 61, № 6. P. 660-665.

10. Amperometric immunosensor for nonylphenol determination based on peroxidase indicating reaction / G. Evtugyn [et al.] // Biosens. Bioelectron. 2006. V. 22, № 1. P. 56-62.
11. Zgoła-Grzeskowiak A. Dispersive liquid-liquid micro-extraction applied to isolation and concentration of alkylphenols and their short-chained ethoxylates in water samples // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217, № 11. P. 1761-1766.
12. Azzouz A., Ballesteros E. Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1360. P. 248-257.
13. Evaluation of low-cost disposable polymeric materials for sorptive extraction of organic pollutants in water samples / A. Prieto [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 716. P. 119-127.
14. Potential of nanoparticles in sample preparation / R. Lucena [et al.] // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218, № 4. P. 620-637.
15. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 674, № 2. P. 157-165.
16. Штыков С. Н. Наноаналитика: проблемы концепции и метрологии // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2013. № 5(1). P. 55-60.
17. Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite-based nanoscale sorption materials / I.V. Kubrakova [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 69, № 4. P. 378-389.
18. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants / D.V. Pryazhnikov [et al.] // Mend. Commun. 2014. V. 24, № 2. P. 130-132.
19. Shen J., Ebner A.D., Ritter J.A. Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica-Magnetite Composite Oxides // J. Colloid. Interface Sci. 1999. V. 214, № 2. P. 333-343.
20. Fan A., Somasundaran P., Turro N. J. Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina // Langmuir. 1997. V. 13, № 3. P. 506-510.
21. Goloub T. P., Koopal L. K. Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory // Langmuir. 1997. V. 13, № 4. P. 673-681.
22. Karatapanis A. E., Fiamegos Y., Stalikas C. D. Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline // Talanta. 2011. V. 84, № 3. P. 834839.
23. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms / J.M. Cases [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 205, № 1-2. P. 85-99.
24. Lunar L., Rubio S., Perez-Bendito D. Analysis of linear alkylbenzene sulfonate homologues in environmental water samples by mixed admicelle-based extraction and liquid chromatography/mass spectrometry // Analyst. 2006. V. 131, № 7. P. 835-841.
25. Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples / X. Zhao [et al.] // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42, № 4. P. 1201-1206.
26. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши: под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометиздат, 1977. 541 с.

REFERENCES

1. Piven' N.V., Burakovskij A.I., Goncharik A.V., Starodub N.F., Orlova E.E. [Nonylphenol as a marker of pollution of environ-

- mental objects and methods immunochemical detection]. *Immunopatologiya, allergologiya, infektologiya* [Immunopathology, Allergology, Infectology], 2005, no. 4, pp. 35-44 (in Russian).
2. Burakovskij A.I., Piven' N.V., Luhverchik L.N. [Nonylphenol as the damaging factor of the regulatory systems of the organism (review)]. *Trudy BGU ser. Fiziologicheskie, biokhimiicheskie i molekuliarnye osnovy funkcionirovaniia biosistem* [Proc. of the BSU ser. Physiological, biochemical and molecular basis of functioning of biosystems], 2010, vol. 5, pp. 243-254 (in Russian).
 3. Salgueiro-González N., Concha-Graña E., Turnes-Carou I., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. [Determination of alkylphenols and bisphenol A in seawater samples by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography tandem-mass spectrometry for compliance with environmental quality standards (Directive 2008/105/EC)]. *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1223, pp. 1-8. doi: 10.1016/j.chroma.2011.12.011.
 4. Salgueiro-González N., Turnes-Carou I., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. [Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples]. *J. Chromatogr. A*, 2013, vol. 1281, pp. 46-53. doi: 10.1016/j.chroma.2013.01.069.
 5. Moeder M., Martin C., Schlosser D., Harynuk J., Górecki T. [Separation of technical 4-nonylphenols and their biodegradation products by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry]. *J. Chromatogr. A*, 2006, vol. 1107, pp. 233-239. doi: 10.1016/j.chroma.2005.12.092.
 6. Zhang C., Eganhouse R. P., Pontolillo J., Cozzarelli I. M., Wang Y. [Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry]. *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1230, pp. 110-116. doi: 10.1016/j.chroma.2011.12. 109.
 7. Zgoła-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T., Rydlichowski R., Łukaszewski Z. [Determination of nonylphenol and short-chained nonyl-phenol ethoxylates in drain water from an agricultural area]. *Chemosphere*, 2009, vol. 75, no. 4, pp. 513-518. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.12.022.
 8. Yakovleva J., Zeravik J., Michura I. V., Formanovsky A. A., Franek M., Eremin S. [Hapten design and development of polarization fluoroimmunoassay for nonylphenol]. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2003, vol. 83, no. 7-8, pp. 597-607. doi: 10.1080/0306731021000060029.
 9. Ermolaeva T. N., Dergunova E. S., Kalmykova E. N., Eremin S. A. [Flow-injection determination of nonylphenol in liquid media using a piezoelectric immunosensor]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, vol. 61, no. 6, pp. 660-665. doi: 10.1134/S1061934806060177
 10. Evtugyn G.A., Eremin S.A., Shaljamova R.P., Ismagilova A.R., Budnikov H.C. [Amperometric immunosensor for nonylphenol determination based on peroxidase indicating reaction]. *Biosens. Bioelectron.*, 2006, vol. 22, no. 1, pp. 56-62. doi:10.1016/j.bios.2005.11.025.
 11. Zgoła-Grzeskowiak A. [Dispersive liquid-liquid microextraction applied to isolation and concentration of alkylphenols and their short-chained ethoxylates in water samples]. *J. Chromatogr. A*, 2010, vol. 1217, no. 11, pp. 1761-1766. doi: 10.1016/j.chroma.2010.01.054.
 12. Azzouz A., Ballesteros E. [Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection]. *J. Chromatogr. A*, 2014, vol. 1360, pp. 248-257. doi:10.1016/j.chroma.2014.07.059.
 13. Prieto A., Rodil R., Quintana J. B., Rodríguez I., Cela R., Möder M. [Evaluation of low-cost disposable polymeric materials for sorptive extraction of organic pollutants in water samples]. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 716, pp. 119-127. doi:10.1016/j.aca.2011.12.023.
 14. Lucena R., Simonet B.M., Cárdenas S., Valcárcel M. [Potential of nanoparticles in sample preparation]. *J. of Chromatogr. A*, 2011, vol. 1218, no. 4, pp. 620-637. doi: 10.1016/j.chroma.2010.10.069.
 15. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. [Magnetic solids in analytical chemistry: A review]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 674, no. 2, pp. 157-165. doi:10.1016/j.aca.2010.06.043.
 16. Shtykov S. N. [Nanoanalytics: problems of concept and metrology]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* [Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod], 2013, no. 5(1), pp. 55-60 (in Russian).
 17. Kubrakova I. V., Koshcheeva I. Ya., Pryazhnikov D. V., Martynov L. Yu., Kiseleva M. S., Tyutyunnik O. A. [Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite-based nanoscale sorption materials]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 69, no. 4, pp. 378-389. doi: 10.1134/S1061934814020087.
 18. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I. V., Kiseleva M. S., Martynov L. Yu., Koshcheeva I. Ya. [Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants]. *Mend. Commun.*, 2014, vol. 24, no. 2, pp. 130-132. doi:10.1016/j.mencom.2014.03.023.
 19. Shen J., Ebner A.D., Ritter J.A. [Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica-Magnetite Composite Oxides]. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1999, vol. 214, no. 2, pp. 333-343. doi: 10.1006/jcis.1999.6206.
 20. Fan A., Somasundaran P., Turro N. J. [Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina]. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 3, pp. 506-510. doi: 10.1021/la9607215.
 21. Goloub T. P., Koopal L. K. [Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory]. *Langmuir*, 1997, Vol. 13, no. 4, pp. 673-681. doi: 10.1021/la960690d.
 22. Karatapanis A. E., Fiamegos Y., Stalikas C. D. [Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline]. *Talanta*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 834-839. doi: 10.1016/j.talanta.2011.02.013
 23. Cases J.M., Villieras F., Michot L.J., Bersillon J.L. [Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, vol. 205, no. 1-2, pp. 85-99. doi: 10.1016/S0927-7757(01)01151-7.
 24. Lunar L., Rubio S., Perez-Bendito D. [Analysis of linear alkylbenzene sulfonate homologues in environmental water samples by mixed admicelle-based extraction and liquid chromatography/mass spectrometry]. *Analyst*, 2006, vol. 131, no. 7, pp. 835-841. doi: 10.1039/B604298H.
 25. Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S. [Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, vol. 42, no. 4, pp. 1201-1206. doi:10.1021/es071817w.
 26. Semenov A.D., ed. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi* [Manual on chemical analysis of surface waters]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1977. 541 p (in Russian).