

PACS numbers: 68.43.Mn, 68.43.Nr, 75.50.Mm, 75.75.Cd, 78.30.-j, 78.67.Sc, 87.85.-d

## **Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноконкомпозитами магнетит–оксид кремнію (титану, алюмінію)**

А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська\*, С. П. Туранська\*, П. П. Горбик\*

*Житомирський державний університет ім. Івана Франка,  
вул. В. Бердичівська, 40,  
10008 Житомир, Україна*

*\*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Досліджено адсорбційні властивості наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  на основі магнетиту, модифікованого тетраетоксисиланом, *n*-бутилортотитанатом та ізопропілатом алюмінію відповідно, щодо комплексів цис-дихлордіамінплатини. Встановлено вплив хімічної природи поверхні наноструктур на їх адсорбційні властивості. Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів цис-дихлордіамінплатини в перерахунок на йони  $\text{Pt}^{2+}$ . Результати досліджень можуть бути використані при створенні адсорбентів медично-біологічного і технічного призначення, зокрема, для вилучення малих концентрацій комплексів  $\text{Pt}^{2+}$ .

Adsorption properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites based on magnetite modified with tetraethoxysilane, *n*-butyl orthotitanate, and aluminium isopropylate, respectively, in relation to *cis*-dichlorodiamineplatinum complex are investigated. The influence of chemical nature of the surface of nanostructures on their adsorption properties is ascertained. Adsorption isotherms and kinetics of *cis*-dichlorodiamineplatinum complexes in terms of  $\text{Pt}^{2+}$  ions are studied. The findings of investigations can be used in fabrication of adsorbents for medical-biological and technical purposes, in particular, for extraction of low concentrations of  $\text{Pt}^{2+}$  complexes.

Исследованы адсорбционные свойства наноконкомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  на основе магнетита, модифицированного тетраэтоксисиланом, *n*-бутилортотитанатом и изопрропилатом алюминия соответственно, по отношению к комплексу цис-дихлордиамминплатины. Установлено влияние химической природы поверхности наноструктур на их адсорбционные свойства. Изучены изотермы и кинетика адсорбции

комплексів *цис*-дихлордіаммінплатини в пересчёте на іони  $Pt^{2+}$ . Результати досліджень можуть бути використані при створенні адсорбентів медико-біологічного та технічного призначення, в частности, для вилучення малих концентрацій комплексів  $Pt^{2+}$ .

**Ключові слова:** *цис*-дихлордіаммінплатина, наноккомпозити, магнетит, поверхня, адсорбція.

(Отримано 4 квітня 2014 р.)

## 1. ВСТУП

Синтез та використання магнітокерованих адсорбентів на основі наноматеріалів з модифікованою поверхнею є одним із актуальних напрямків сучасної нанотехнології [1]. Модифікування поверхні магніточутливих носіїв уможливорює керувати адсорбційними властивостями, біосумісністю та реалізувати концепцію хімічного конструювання наноккомпозитів з багаторівневою ієрархічною архітектурою та функціями медично-біологічних нанороботів (розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування; комплексної терапії хіміо-, імуно-, радіологічними-, гіпертермічними методами та діагностики в режимі реального часу, адсорбційний збір решток клітинного розкладу та їх видалення з організму за допомогою зовнішнього магнітного поля [2–5]). Вказані підходи відображують принципово нові напрями створення лікарських засобів новітньої медицини, зокрема, онкології [6].

Застосування в сучасній онкотерапії препаратів на основі *цис*-дихлордіаммінплатини, зокрема, цисплатину як одного з основних протипухлинних лікарських засобів, призводить до накопичення в організмі пацієнтів вказаного діючого компонента, що викликає низку тяжких токсико-алергічних реакцій. Тому пошук шляхів адсорбційного вилучення з організму катіонів  $Pt^{2+}$  та інших важких металів для детоксикації організму є надзвичайно важливим [7]. Крім того, платина є одним з найбільш дорогіших металів, тому її збір і концентрування з технологічних відходів та лікарських препаратів, що втратили придатність, є економічно вигідними [8].

Дану роботу присвячено розвитку цілеспрямованих наукових досліджень у напрямку розроблення новітніх магніточутливих адсорбентів, перспективних для ефективного вилучення біоактивних комплексів платини з біологічних та технічних середовищ, і є актуальною як з наукової, так і прикладної точок зору. Оскільки в медичних застосуваннях *цис*-дихлордіаммінплатина використовується у невеликих концентраціях, особливий інтерес сьогодні виявляєть-

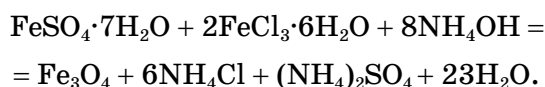
ся до розробок біосумісних адсорбентів, здатних до ефективного вилучення саме при малих концентраціях вказаного препарату.

Метою роботи є синтез магніточутливих наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  на основі нанорозмірного однодоменного магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та вивчення їх адсорбційних властивостей щодо комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II).

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Синтез нанорозмірного магнетиту

Нанорозмірний магнетит синтезували за Елморовою реакцією:



Використання гідроксиду амонію забезпечує необхідні м'які умови реакції співосадження та сприяє утворенню стехіометричного магнетиту. Необхідність одержання нанорозмірних носіїв, що мають високі магнітні властивості, обумовлює важливість дотримання певних умов при виконанні синтезу. Зокрема, гомогенність реакційного середовища забезпечується постійним інтенсивним перемішуванням реакційної суміші, надлишок лугу сприяє максимальному виходу реакції, поступове рівномірне додавання розчину солей заліза до аміачного розчину обумовлює формування нанорозмірного магнетиту з оптимальним розподілом розмірів наночастинок [9].

Методами растрової електронної мікроскопії встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3–23 нм і еліпсоїдною формою. Їх середній розмір залежав від умов синтезу. Питома поверхня магнетиту, визначена за тепловою десорбцією аргону, складала  $S = 90\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$ . Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Дослідженнями висушених зразків магнетиту методами атомної та магнітної силової мікроскопії показано, що вони схильні до утворення агрегатів, розмір яких досягає 500 нм.

Магнітні властивості зразків вимірювали методами вібраційної магнітометрії на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Синтезований магнетит виявляв суперпарамагнітні властивості та однодоменну структуру [5].

Однодоменний стан магнітних наночастинок характеризується однорідністю намагнетованості при любых значеннях і напрямках поля  $\mathbf{H}$ , можливістю існування як у твердотільних феро- і ферімагнітних стопах і сполуках, так і в рідких середовищах. Для намагне-

тування до насичення зразків суспензій однодоменних феромагнітних частинок, розподілених в діамагнітних матрицях, потрібні поля значно меншої напруженості, ніж у випадку багатодоменних. Створення в таких системах магнітної текстури, при якій осі легко намагнетування частинок орієнтовані в одному напрямку (вісь текстури), призводить до збільшення намагнетованості і коерцитивної сили.

## 2.2. Синтез наноккомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Для одержання наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  модифікуванням поверхні магнетиту як модифікатор обрано тетраетоксисилан. Структура кінцевих продуктів полімеризації при його перетвореннях значною мірою залежить від умов виконання синтезу: температури, рН середовища, перемішування, наявності каталізаторів тощо.

Синтез покриття Si–O–Si з високим ступенем полімеризації на поверхні нанорозмірного однодоменного магнетиту здійснювали двома способами: хімічним модифікуванням (ХМ), за рахунок взаємодії груп  $\text{OH}^-$  поверхні магнетиту з ТЕОС [10] та методом адсорбційного модифікування (АМ) [11].

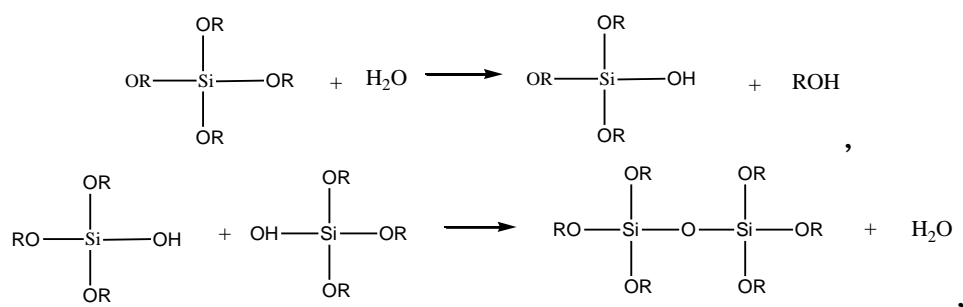
Хімічне модифікування виконували рідиннофазовим способом у толуолі [10].

В реакторі наважку магнетиту змішували з толуолом та залишали при постійному перемішуванні на 20 хвилин до утворення стійкої суспензії та змочування. Не припиняючи перемішування, нагрівали суміш до температури кипіння толуолу та вносили краплями модифікатор. За умов нагрівання та перемішування залишали на 6 годин. Після суміш у реакторі витримували добу. Зразки промивали ацетоном і висушували на повітрі.

Об'єм модифікатора, необхідний для модифікування магнетиту, розраховували за формулою:  $V = 3gQM/\rho$ , де:  $V$  — об'єм модифікатора, мл,  $3$  — надлишок модифікатора,  $g$  — наважка магнетиту, г,  $Q$  — концентрація гідроксильних груп на поверхні магнетиту, моль·г<sup>-1</sup>,  $M$  — молекулярна маса модифікатора, г моль<sup>-1</sup>,  $\rho$  — густина модифікатора.

При використанні методу хімічного модифікування товщина шару  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту, за розрахунками реагентів, була близькою до мономолекулярного.

Для збільшення вмісту шару  $\text{SiO}_2$  до 0,2 г на 1 г поверхні магнетиту, застосовували метод адсорбційного модифікування поверхні полімером [11]. Приєднання модифікатора відбувається внаслідок утворення водневих зв'язків між силанольною групою модифікатора і гідроксильною групою поверхні магнетиту з подальшою молекулярною конденсацією з утворенням силоксанового покриття Si–O–Si за механізмом полімолекулярної конденсації.



де  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ .

Спочатку готували 20% розчин ТЕОС: до 7,5 мл ТЕОС додавали 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  і безперервно перемішували на магнітній мішалці. При розшаруванні (через 20 хв. після початку перемішування) додавали 20 мл етанолу. Перемішування виконували протягом 2 год. Потім знову додавали 9 мл спирту. Магнетит зволожували водою (5 мл). До нього додавали одержаний розчин. Диспергували в ультразвуковому обладнанні протягом 10 хв. (2 рази по 5 хв.). Переливали в чашки Петрі, сушили в сушильній шафі при  $80^\circ\text{C}$  протягом 6 год. Виконували термообробку в атмосфері аргону протягом 2 год. при  $450^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Модифікування поверхні магнетиту *n*-бутилортотитанатом

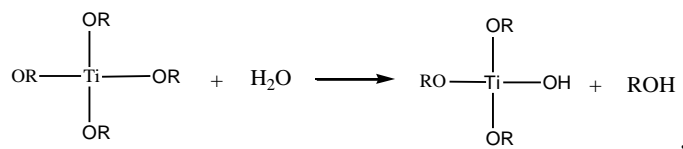
Запропонована методика синтезу наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  заснована на реакції гідролізу *n*-бутилортотитанату та наступній конденсації продуктів гідролізу з утворенням полімерної сітки  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ . Гідроліз проходить достатньо швидко.

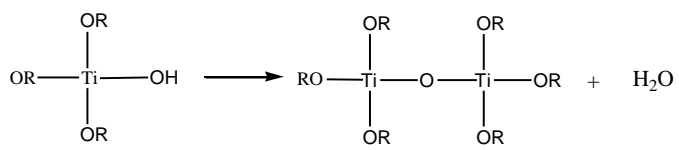
Ступінь полімеризації і будова полімерів значною мірою залежить від співвідношення ортотитанату та води, яка потрібна для досягнення бажаного ступеня гідролізу, умов синтезу гідролізу, наявності каталізаторів тощо.

Хімічне модифікування виконували за методикою, аналогічною описаній вище для ТЕОС.

Товщина шару  $\text{TiO}_2$  на поверхні магнетиту, за розрахунками реагентів, була близькою до молекулярного.

Одержання покриття  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  з вмістом 0,2 г на 1 г поверхні магнетиту виконували методом адсорбційного модифікування поверхні полімером [12]. Процеси гідролізу здійснювалися поетапно згідно з реакцією:





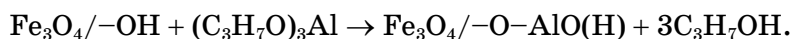
де R = радикал C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Змішували Ti(OBu)<sub>4</sub> з бутанолом (до розчинення), суміш приливали до зволоженого магнетиту при ретельному перемішуванні. Додавали 15 мл бутанолу (BuOH). Диспергували в ультразвуковому диспергаторі протягом 10 хв. (2 рази по 5 хв.). Розливали в чашки Петрі та сушили за температури 105°C у сушильній шафі.

#### 2.4. Модифікування поверхні частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ізопропілатом алюмінію

Хімічне модифікування поверхні наночастинок магнетиту виконували рідиннофазовим способом — ізопропілатом алюмінію (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>Al в ізопропіловому спирті [13]. Внаслідок реакції поліконденсації поверхня магнетиту набуває амфотерного характеру за рахунок Al-O(H)-груп.

Реакція поліконденсації відбувається за схемою:



Наважку магнетиту, попередньо висушеного за 120°C до постійної маси, заливали 15–20 мл ізопропілового спирту і перемішували 15 хв. до утворення стійкої суспензії та змочування. Ізопропілат алюмінію висушували перегонкою при  $T = 138^\circ\text{C}$  і  $P = 1,47 \cdot 10^3$  Па [14, 15]. Висушування ізопропілового спирту здійснювали шляхом попереднього видалення азеотропної води кип'ятінням з оберненим холодильником, або перегонкою над вапном і наступним перегонком над безводним сульфатом кальцію [16].

Далі додавали трикратний надлишок (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>Al, кип'ятили при перемішуванні протягом 6 годин і залишали в реакторі на одну добу. Фільтрували, промивали ізопропілатом до негативної реакції промивних вод на Al<sup>3+</sup> (0,1% -розчин алізаринового червоного) і висушували на повітрі.

#### 2.5. Методи досліджень

*Адсорбційну місткість (A)* на поверхні вихідного та модифікованого магнетиту щодо комплексів *цис*-дихлордіамінплатини визначали в перерахунку на концентрацію катіонів Pt<sup>2+</sup> у розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу (спект-

рофотометр С-115 М, полум'я на суміші ацетилен–повітря, довжина хвилі  $\lambda = 265,7$  нм). Для побудови ізотерм готували розчини з концентраціями 10–450 мг/л зі стандартного розчину цисплатину (розрахунки виконувались на концентрацію  $\text{Pt}^{2+}$ -йонів). Адсорбцію здійснювали у динамічному режимі за кімнатної температури при значенні рН = 8,6.

Наважки сорбентів (0,03 г) заливали стандартним розчином цисплатину відповідної концентрації ( $V = 5$  мл) і струшували протягом 3 годин на шейкері. Розчин відділяли декантацією з використанням постійного магніту. Кількість адсорбованої речовини на поверхні наноконполітів визначали мірванням концентрації  $\text{Pt}^{2+}$ -йонів контактних розчинів до і після адсорбції.

Місткість адсорбенту  $A$  (мг/г) розраховували за формулою:

$$A = (C_0 - C_p)V/g,$$

де  $A$  — величина адсорбції за  $\text{Pt}^{2+}$ , мг/г;  $C_0$  — концентрація вихідного розчину за  $\text{Pt}^{2+}$ , мг/л;  $C_p$  — концентрація розчину після адсорбції, мг/л;  $V$  — об'єм розчину, л;  $g$  — наважка адсорбенту, г. Коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) комплексів (в перерахунку на йони  $\text{Pt}^{2+}$ ) між поверхнею наноконполіта та розчином) розраховували за формулою  $E = A/C_p$ , ступінь вилучення ( $R$ ) — за формулою  $R, \% = [(C_0 - C_p)/C_0] \cdot 100$ .

*Залежність адсорбції від рН* досліджували в динамічному режимі за кімнатної температури. Наважки адсорбентів (0,03 г) заливали розчином цисплатину ( $C_{\text{Pt}^{2+}} = 42,0$  мг/л),  $V = 5$  мл у діапазоні рН = 4,6–10. Як буферний розчин використовували ацетатно-аміачний буфер. Потенціометричні вимірювання рН виконували за допомогою приладу І-160М.

*Кінетику адсорбції цис-дихлордіамінплатини* досліджували за такою схемою: наважки адсорбенту (0,03 г) заливали розчином цисплатину ( $C_{\text{Pt}^{2+}} = 42,0$  мг/л),  $V = 5$  мл при рН = 7,0 і через певний час вимірювали оптичну густину на атомно-адсорбційному спектрофотометрі та фіксували  $C_{\text{ривн}}$  за калібрувальним графіком.

Концентрацію розчинів *цис-дихлордіамінплатини* для досліджень вибирали близькою до значень, які можуть бути характерними для медичних використань вказаного препарату.

*Дослідження десорбції цис-дихлордіамінплатини з поверхні синтезованих зразків* здійснювали після попередньої адсорбції препарату протягом 15–180 хв. при  $C_0 = 104,0$  мг/л, початковий об'єм води становив 40 мл.

*Оцінку біосумісності* магнетиту, кремнезему, оксидів титану й алюмінію здійснювали за їх впливом на життєздатність клітин хлібопечарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*.

Життєздатність клітин визначали за допомогою динамічної ме-

тодики реєстрації  $\text{CO}_2$ , виділеного в процесі анаеробного дихання (бродиння) після взаємодії клітин з оксидами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $S_{\text{шт}} \cong 180 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_2$  (пірогенний,  $S_{\text{шт}} \cong 280 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ , виробництво КДЕЗ ІХП НАН України, м. Калуш),  $\text{TiO}_2$  (виробництво фірми DUPONT, рутил R 960, W 38, LOT 382287, розмір частинок 0,5 мкм),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пірогенний, 96  $\text{м}^2/\text{г}$ , КДЕЗ ІХП НАН України), а також цитохімічним методом (у разі взаємодії з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [17, 18].

Використовували водні суспензії клітин та оксидів (наважка дріжджів — 1 г, концентрація кожного оксиду становила 28 мг/мл, час витримки — від 1 до 5 діб, температура  $\cong 25^\circ\text{C}$ ). Об'єм газу, що виділявся, вимірювали при нагріванні суспензій до  $38^\circ\text{C}$  та витримці протягом години.

При невеликих концентраціях кремнезему, оксидів титану чи алюмінію, або магнетиту у водних суспензіях клітин спостерігалось деяке поліпшення процесів життєдіяльності клітин (інтенсивність газовиділення зростає), що може бути пов'язано з адсорбцією продуктів метаболізму в навколочлітинному просторі та покращенням умов їх життєдіяльності (ефект малих доз) [19]. Візуальним обстеженням клітинних суспензій встановлено, що при збільшенні концентрації оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  щільність пакування клітин, що осідають на дно колби, зменшується, що, ймовірно, також призводить до збільшення швидкості дифузії метаболітів, ферментативних реакцій і активації анаеробного дихання. Так, наприклад, з ростом концентрації кремнезему інтенсивність газовиділення збільшується і негативного впливу на життєдіяльність клітин не спостерігається, аж до концентрації 7% (мас.). Подальше введення кремнезему в клітинну суспензію призводить до утворення неоднорідної загущеної системи.

Цитотоксичність магнетиту спостерігається при його граничній концентрації 0,01% (мас.): життєздатність клітин при цьому становила 98–99%. При більш високих концентраціях магнетиту (0,05% мас.) утворюються клітинні агломерати, життєздатність дріжджів знижується до  $\cong 90\%$ .

Експериментальні результати свідчать про досить високу біосумісність клітин дріжджів з оксидами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Після 5 діб життєздатність дріжджів у дослідних суспензіях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  знаходилась на рівні 90%, а  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 95%.

Для дослідження перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту при модифікуванні, застосовували метод інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-накопиченням (спектрометр 'Perkin Elmer', модель 1720X, діапазон 400–4000  $\text{см}^{-1}$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

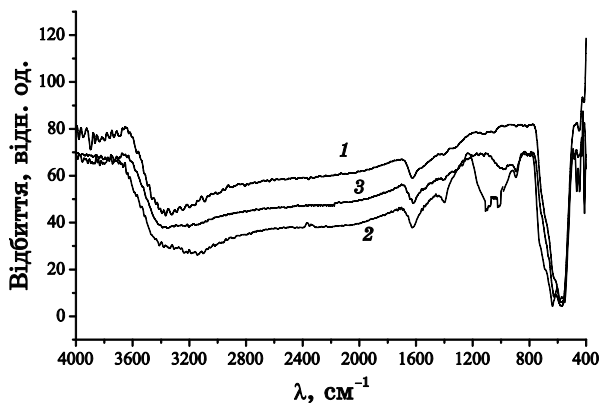
Для досліджень синтезовано наступні зразки наноструктур:



1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (ХМ) хімічним методом за реакцією поліконденсації;
3.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (АМ) методом адсорбційного модифікування;
4.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (ХМ);
5.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (АМ);
6.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Інфрачервоні спектри вихідного (немодифікованого) магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наведено на рис. 1, *а*. Аналіз спектрів свідчить: смуги поглинання (СП) магнетиту  $418\text{--}450\text{ см}^{-1}$  вказують на кристалічну структуру поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , СП  $580$  та  $640\text{ см}^{-1}$  характеризують коливання зв'язків  $\text{Fe}\text{--}\text{O}$  поверхні наночастинок магнетиту. Смуги поглинання  $1050\text{ см}^{-1}$  та  $1121\text{ см}^{-1}$  належать деформаційним коливанням груп  $\text{Fe}\text{--}\text{OH}$ , СП  $1655\text{ см}^{-1}$  зумовлена деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту. Дифузна СП в діапазоні  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням гідроксильних груп поверхні магнетиту і вказує на наявність водневих зв'язків.

На рисунку 1 також представлено спектри наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , покриття яких одержано хімічним методом за реакцією поліконденсації (*б*) та методом адсорбційного модифікування (*в*). Смуги  $1621$  та  $3350\text{ см}^{-1}$  можуть бути віднесені до коливань зв'язків  $\text{H}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$  вільної та адсорбованої води в напрямках розтягнення і вигину, відповідно. Максимум при  $797\text{ см}^{-1}$  відповідає  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$  симетричним розтягненням. Максимуми СП  $570\text{ см}^{-1}$  та  $895\text{ см}^{-1}$  є показником наявності зв'язків  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Fe}$ . Інтенсивний дублет при  $1016\text{ см}^{-1}$  та  $1108\text{ см}^{-1}$  (крива *б*), який є характерним для полімерної структури  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ , підтверджує утворення шару з високим ступенем полімеризації. З літератури відомо, що СП  $1070, 798, 465\text{ см}^{-1}$  характерні для каркасних коливань та зв'язків  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$  в кремнеземі,



**Рис. 1.** ІЧ-Фур'є-спектри вихідного (немодифікованого) магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*а*), наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (ХМ) (*б*) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (АМ) (*в*).

$960\text{ см}^{-1}$  — валентні коливання зв'язків Si–O в групі Si–OX (X — в більшості випадків H або Me) [11]. Смуги поглинання  $970, 1079\text{ см}^{-1}$  (крива *в*) належать коливанням у поверхневих шарах  $\text{SiO}_2$  та свідчать про суцільне покриття  $(\text{SiO}_2)_x$  поверхні магнетиту [20, 21].

В [11] встановлено, що мінімальна товщина шару, який забезпечує суцільне покриття поверхні магнетиту при використанні методу адсорбційного модифікування, є  $0,15\text{--}0,18\text{ г SiO}_2$  на  $1\text{ г}$  поверхні магнетиту, або  $1,5\text{--}1,8\text{ мг SiO}_2$  на  $1\text{ м}^2$  магнетиту. Нагрівання нанокompatитів вище  $400^\circ\text{C}$  призводить до незворотнього дегідроксилювання покриття  $\text{SiO}_2$ , що є небажаним для адсорбентів. Показано, що маса шару покриття  $\text{SiO}_2$   $1,5\text{--}1,8\text{ мг}$  на  $1\text{ м}^2$  поверхні магнетиту значно підвищує термічну стабільність нанокompatитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом. Магнітні характеристики таких нанокompatитів практично збігаються з відповідними для вихідного нанокристалічного магнетиту.

Наявність покриття  $\text{TiO}_2$  на поверхні магнетиту підтверджується СП  $468\text{ см}^{-1}$ , а також широкою СП  $560\text{--}620\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, *б, в*), що відповідають коливанням зв'язків Ti–O–Ti. СП при  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  належить валентним коливанням гідроксильних груп адсорбованої води. СП від  $1000$  до  $1150\text{ см}^{-1}$  можуть належати поверхневим групам  $\text{TiO}_2$ . СП при  $1635, 1420\text{ см}^{-1}$  ідентифікуються, як характерні для деформаційних коливань молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту.

В [12] показано, що нанокompatитам, одержаним адсорбційним модифікуванням із вмістом  $\text{TiO}_2$   $0,2\text{ г}$  на  $1\text{ г}$  поверхні магнетиту, притаманна більш висока термостабільність (до  $500^\circ\text{C}$ ), а їх магнітні характеристики мало змінюються в порівнянні з відповідними для немодифікованого магнетиту. Апробацією нанокompatитів

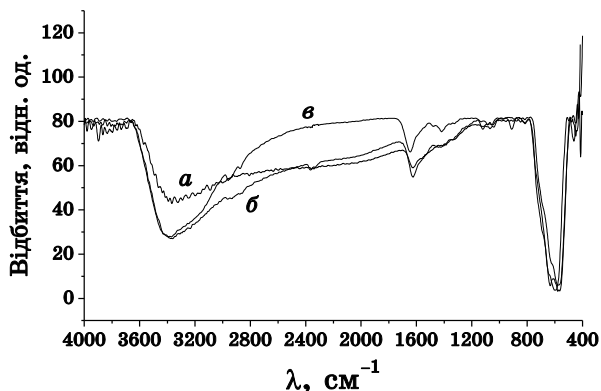


Рис. 2. ІЧ-Фур'є-спектри вихідного (немодифікованого) магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*а*), нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , синтезованих методами ХМ (*б*) та АМ (*в*), відповідно.

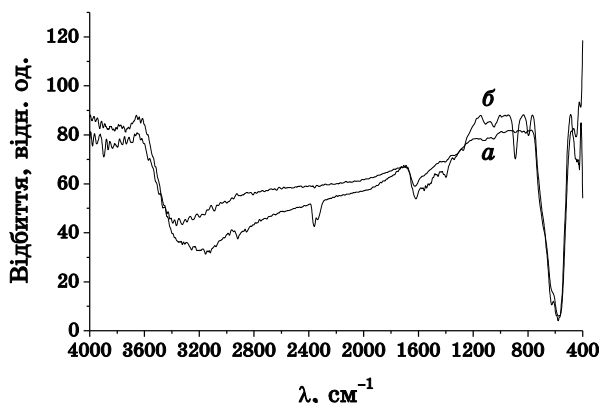


Рис. 3. ІЧ-Фур'є-спектри  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : вихідного (немодифікованого) (а) та модифікованого  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$  (б).

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  як адсорбентів для очистки плазми крові встановлено, що вони здатні адсорбувати близько 80% вірусів везикулярного стоматиту.

ІЧ-Фур'є-спектри вихідного (немодифікованого) магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а) та магнетиту, модифікованого  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$  (б), наведено на рис. 3.

Видно, що в ІЧ-Фур'є-спектрах синтезованого наноконкомпозита спостерігаються смуги, які відповідають за деформаційні коливання груп  $\text{Al}-\text{O}$  ( $600-700 \text{ cm}^{-1}$ ), а також валентні коливання  $\text{Al}-\text{OH}$  груп (СП  $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$  і  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) [20, 21], що свідчить про утворення структури  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В роботі [13] методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та Рентгенової фотоелектронної спектроскопії вивчено склад та структуру наноконкомпозитів магнетит/гідроксид алюмінію, показано, що після відпалювання зразків при  $460^\circ\text{C}$  відбувається перетворення фази гідроксиду алюмінію в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Результати дослідження адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини на поверхні синтезованих наноконкомпозитів від рН розчину наведено на рис. 4. Експериментальні дані свідчать, що максимумами показника місткості для всіх поверхонь зміщені в зону лужного середовища (рН = 8,6–10).

Для побудови ізотерм використовували розчини цисплатину з концентраціями за йонами  $\text{Pt}^{2+}$  в діапазоні  $C_0 = 7,75-444,0 \text{ mg/l}$  ( $g = 0,03 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ , рН = 8,6). Результати наведено на рис. 5. Ізотерми адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини всіх наноконкомпозитів, крім  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  з вмістом оксиду титану 0,2 г на г магнетиту (а.м.), вказують, що зростання рівноважної концентрації  $\text{Pt}^{2+}$ -йонів призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізотерм може бути описана Ленгмюровим рівнянням, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еква-

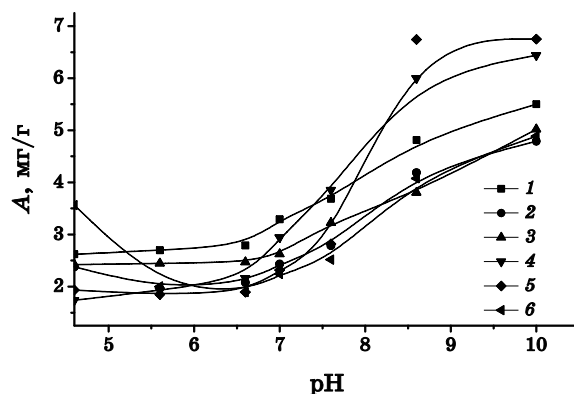


Рис. 4. Залежність адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини від рН розчину: 1 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (ХМ); 3 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (АМ); 4 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (ХМ); 5 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (АМ); 6 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

лентними адсорбційними центрами (рис. 6).

Ізотерму адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини наноккомпозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (АМ) можна віднести до класу Н [22], який відрізняється високою спорідненістю адсорбату до поверхні адсорбенту. Подібні ізотерми спостерігаються при значній енергії адсорбції та в області низьких концентрацій і можуть перетинатися з віссю ординат. У випадку наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (АМ) висока спорідненість між адсорбатом і адсорбентом може бути пов'язана з гідрофобними властивостями поверхні  $\text{TiO}_2$ , що є характерним для даного способу їх синтезу.

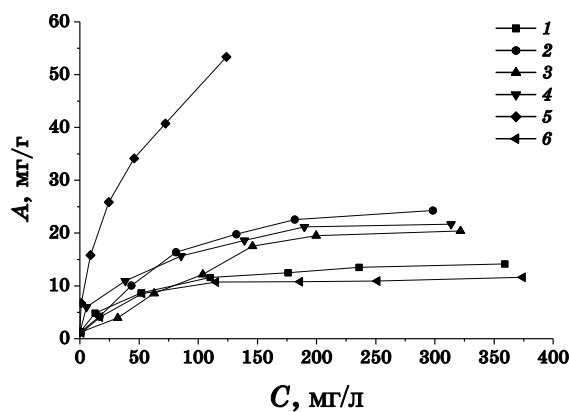
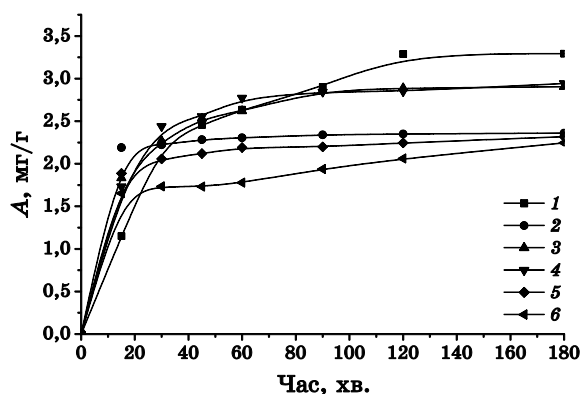


Рис. 5. Ізотерми адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини наноккомпозитами ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $g = 0,03 \text{ г}$ ,  $V = 5 \text{ мл}$ ,  $\text{pH} = 8,6$ ,  $C_0 = 7,75\text{--}444,0 \text{ мг/л}$ ): 1 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (ХМ); 3 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (АМ); 4 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (ХМ); 5 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (АМ); 6 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 6.** Кінетика адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини ( $T = 298$  К,  $g = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $pH = 7,0$ ,  $C_0 = 42,0$  мг/л): 1 —  $Fe_3O_4$ ; 2 —  $Fe_3O_4/SiO_2$  (ХМ); 3 —  $Fe_3O_4/SiO_2$  (АМ); 4 —  $Fe_3O_4/TiO_2$  (ХМ); 5 —  $Fe_3O_4/TiO_2$  (АМ); 6 —  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ .

Кінетичні дослідження свідчать, що основна частина *цис*-дихлордіамінплатини адсорбується на поверхнях усіх досліджених наноконкомпозитів за перші 20–40 хвилин (рис. 6). Висока швидкість адсорбції може вказувати на відсутність у синтезованих наноконкомпозитах значної пористої структури.

В таблиці наведено обчислені значення адсорбційної місткості  $A$ , мг/г (за катіонами  $Pt^{2+}$ ), коефіцієнти розподілу ( $E$ , мл/г) та ступінь вилучення ( $R$ , %) наноструктур з різною хімічною природою поверхні.

Результати вказують, що полімерні покриття  $TiO_2$  на магніточутливих носіях з нанорозмірного однодоменого  $Fe_3O_4$  мають перевагу перед іншими дослідженими покриттями ( $SiO_2$  ХМ,  $Al_2O_3$ ) за адсорбційною місткістю, ступенем вилучення та коефіцієнтом розпо-

**ТАБЛИЦЯ.** Адсорбційні характеристики синтезованих наноструктур з різною хімічною природою поверхні щодо *цис*-дихлордіамінплатини ( $C_0 = 180$  мг/л,  $g = 30$  мг,  $V = 5$  мл).

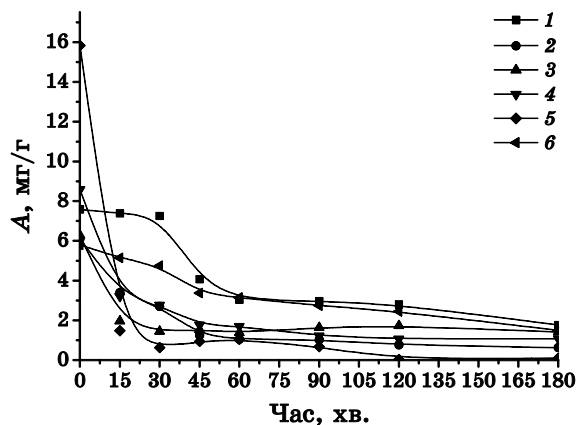
Тип наноструктури	Адсорбційна місткість $A$ , мг/г	Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г	Ступінь вилучення $R$ , %
$Fe_3O_4$	11,58	105	38,0
$Fe_3O_4/SiO_2$ (ХМ)	11,51	100	38,5
$Fe_3O_4/SiO_2$ (АМ)	12,16	117	41,3
$Fe_3O_4/TiO_2$ (ХМ)	13,99	146	47,0
$Fe_3O_4/TiO_2$ (АМ)	25,87	1063	87,0
$Fe_3O_4/Al_2O_3$	10,72	93	36,0

ділу *цис*-дихлордіамінплатини, вірогідно, за рахунок високої спорідненості комплексу *цис*-платини до гідрофобної поверхні оксиду титану. Найвищі показники адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини виявляють наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{AM})$  з розвинутою полімерною структурою  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  та близькою до оптимальної товщиною.

Поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (XM) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуються досить близькими значеннями адсорбційних параметрів. Це може бути пов'язано з подібним характером природи їх поверхні та механізмів адсорбції, а саме, з наявністю гідроксильних груп та відповідними значеннями їх концентрації.

Зазначимо, що адсорбцію саме комплексів *цис*-дихлордіамінплатини на поверхні синтезованих наноструктур підтверджено експериментально спектральними методами та дослідженнями цитотоксичності адсорбованої речовини на клітинних лініях.

Вивчення десорбції *цис*-дихлордіамінплатини наноструктурами у модельне середовище (дистильована вода) показало (рис. 7), що вивільнення адсорбату з поверхні відбувається за перші 20–60 хв., причому вивільнення комплексів платини з поверхні наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  на 80–90% відбувається за 20–30 хв. Характерно, що вивільнення *цис*-дихлордіамінплатини з поверхонь наноструктур  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  в перші 30 хв. відбувається найповільніше. Це узгоджується з даними рис. 5 (найменші адсорбційні місткості, форми ізотерм відповідних структур). Механізми процесів адсорбція–десорбція більш детально нами буде вивчено в подальшому, однак, аналізуючи експериментальні дані, можна припус-



**Рис. 7.** Десорбція комплексів *цис*-дихлордіамінплатини з поверхні синтезованих наноккомпозитів ( $T = 298 \text{ K}$ , середовище — дистильована вода): 1 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (XM); 3 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (AM); 4 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (XM); 5 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (AM); 6 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

тити, що на вказані процеси можуть впливати, наприклад, кислотні властивості поверхонь у ряду  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Одержані результати можуть бути використані в розробках адсорбентів для вилучення комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  медично-біологічного і технічного призначення.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено адсорбцію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини магніточутливими наноструктурами з різною хімічною природою поверхні:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Встановлено вплив способу модифікування поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на адсорбцію комплексів  $\text{Pt}^{2+}$ . Найвищі адсорбційні характеристики спостерігались у наноконкомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , для яких оптимальним способом формування полімерного покриття Ti–O–Ti на поверхні магнетиту є адсорбційне модифікування. Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (в перерахунку на йони  $\text{Pt}^{2+}$ ) на поверхні синтезованих наноструктур, а також залежність адсорбції від pH розчинів. Результати досліджень можуть бути використані при створенні адсорбентів медично-біологічного і технічного призначення, зокрема, для вилучення комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  за їх малих концентрацій.

На завершення автори висловлюють подяку Л. О. Беяковій за обговорення результатів роботи.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos, *Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. Vol. 156* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2002), p. 171.
2. *Nanomaterials and Supramolecular Structures—Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Dordrecht: Springer Science+Business Media B. V.: 2009).
3. *Наноматеріали і наноконкомпозити в медицині, біології, екології* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011).
4. П. Горбик, С. Покутний, *Современные проблемы физики и химии поверхности: Магниточувствительные наноконкомпозиты с функциями нанороботов и атомоподобные наноструктуры* (Palmarium Academic Publishing: 2013).
5. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, вип. 2: 323 (2013).
6. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
7. Л. В. Загребин, С. С. Шестов, Ю. Г. Яновский, А. Н. Данилин, В. А. Жогин, А. И. Алёхин, Н. Н. Гончаров, *Технологии живых систем*, **5**, № 2–3: 111 (2008).

8. О. М. Камінський, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, В. Ф. Чехун, *Металлофиз. новейшие техн.*, **35**, № 3: 389 (2013).
9. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, О. А. Васильева, *Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У»* (Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 46056 «ТТР 03291669.012:2012»; зареєстровано в державній службі інтелектуальної власності України 17.10.2012).
10. А. Л. Петрановська, О. М. Федоренко, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, Л. С. Дзюбенко, О. І. Оранська, *Доповіді НАН України*, № 1: 157 (2006).
11. Л. С. Семко, П. П. Горбик, Л. П. Сторожук, Л. С. Дзюбенко, І. В. Дубровін, О. І. Оранська, *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, № 3: 526 (2007).
12. Л. С. Семко, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, Л. П. Сторожук та ін., *Доповіді НАН України*, № 2: 150 (2007).
13. А. Л. Петрановская, Д. Г. Усов, М. В. Абрамов, Ю. О. Демченко, О. М. Кордубан, *Химия, физика и технология поверхности: Сб. науч. тр.* (Киев: Наукова думка: 2007), вып. 13: 310.
14. Н. Я. Турова, В. А. Козунов, *Координационная химия*, **4**: 15 (1978).
15. Р. Пенкось, *Успехи химии*, **XXXVII**, вып. 4: 647 (1968).
16. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография* (Москва: Мир: 1976) (пер. с англ.).
17. В. В. Туров, С. П. Горбик, *Украинский химический журнал*, **69**, № 6: 80 (2003).
18. В. В. Туров, С. П. Горбик, А. А. Чуйко, *Проблемы криобиологии*, № 3: 16 (2002).
19. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: Наукова думка: 2003).
20. Л. Литтл, *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул* (Москва: Мир: 1969) (пер. с англ.).
21. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1991) (пер. с англ.).
22. В. А. Волков, *Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы)* (Москва: МГТУ им. А. Н. Косыгина: 2001).

## REFERENCES

1. M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos, *Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. Vol. 156* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2002), p. 171.
2. *Nanomaterials and Supramolecular Structures—Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Dordrecht: Springer Science+Business Media B. V.: 2009).
3. *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ehkologii* (Ed. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
4. P. Gorbik and S. Pokutniy, *Sovremennye Problemy Fiziki i Khimii Poverkhnosti: Magnitochuvstvitel'nye Nanokompozity s Funktsiyami Nanorobotov i Atomopodobnye Nanostrukturny* (Palmarium Academic Publishing: 2013) (in Russian).



5. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013) (in Ukrainian).
6. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
7. L. V. Zagrebin, S. S. Shestov, Yu. G. Yanovskiy, A. N. Danilin, V. A. Zhogin, A. I. Alyokhin, and N. N. Goncharov, *Tekhnologii Zhivyykh Sistem*, **5**, Nos. 2–3: 111 (2008) (in Russian).
8. O. M. Kamins'kij, N. V. Kusjak, A. L. Petranovs'ka, M. V. Abramov, S. P. Turans'ka, P. P. Gorbyk, and V. F. Chehun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 389 (2013) (in Ukrainian).
9. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovs'ka, M. P. Turelik, O. A. Vasil'eva, *Tymchasovyy Tekhnologichnyy Reglament na Vyrobnystvo Rechovyny 'Magnetit U' (Svidotstvo pro Reestratsiyu Avtors'kogo Prava No. 46056 'TTR 03291669.012:2012'; Zareestrovano v Derzhavniy Sluzhbi Intelektual'noi Vlasnosti Ukrainy 17.10.2012)* (in Ukrainian).
10. A. L. Petranovs'ka, O. M. Fedorenko, L. P. Storozhuk, P. P. Gorbyk, O. O. Chuiko, L. S. Dzyubenko, O. I. Orans'ka, *Dopovidi NAN Ukrainy*, No. 1: 157 (2006) (in Ukrainian).
11. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, L. P. Storozhuk, L. S. Dzyubenko, I. V. Dubrovin, O. I. Orans'ka, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, **8**, No. 3: 526 (2007) (in Ukrainian).
12. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, O. O. Chuiko, L. P. Storozhuk et al., *Dopovidi NAN Ukrainy*, No. 2: 150 (2007) (in Ukrainian).
13. A. L. Petranovskaya, D. G. Usov, M. V. Abramov, Yu. O. Demchenko, O. M. Korduban, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti: Sb. Nauch. Tr.* (Kiev: Naukova Dumka: 2007), Iss. 13: 310 (in Russian).
14. N. Ya. Turova and V. A. Kozunov, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **4**: 15 (1978) (in Russian).
15. R. Penkoš, *Uspekhi Khimii*, **XXXVII**, Iss. 4: 647 (1968) (Russian translation).
16. A. Gordon and R. Ford, *Sputnik Khimika: Fiziko-Khimicheskie Svoistva, Metodiki, Bibliografiya* [The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References] (Moscow: Mir: 1976) (Russian translation).
17. V. V. Turov and S. P. Gorbik, *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal*, **69**, No. 6: 80 (2003) (in Russian).
18. V. V. Turov, S. P. Gorbik, and A. A. Chuiko, *Problemy Kriobiologii*, No. 3: 16 (2002) (in Russian).
19. *Meditinskaya Khimiya i Klinicheskoe Primenenie Dioksida Kremniya* (Ed. A. A. Chuiko) (Kiev: Naukova Dumka: 2003) (in Russian).
20. L. Little, *Infrakrasnye Spektry Adsorbirovannykh Molekul* [Infrared Spectra of Adsorbed Species] (Moscow: Mir: 1969) (Russian translation).
21. K. Nakamoto, *IK Spektry i Spektry KR Neorganicheskikh i Koordinatsionnykh Soedineniy* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds] (Moscow: Mir: 1991) (Russian translation).
22. V. A. Volkov, *Kolloidnaya Khimiya (Poverkhnostnye Yavleniya i Dispersnyye Sistemy)* (Moscow: MGTU im. A. N. Kosygina: 2001) (in Russian).