

От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования †

В.Н.Постнов, О.В.Родинков, Л.Н.Москвин, А.Г.Новиков, А.С.Бугайченко, О.А.Крохина

Санкт-Петербургский государственный университет

Россия, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Проанализированы и обобщены сведения об углеродных наноструктурах, таких как фуллерены, нанотрубки, графен, наноалмаз и наноуголь, используемых для создания эффективных сорбентов органических соединений и ионов тяжелых металлов из водных растворов. Рассмотрены достижения в области синтеза гибридных углеродных наноструктур и возможности модифицирования их поверхности с целью проведения экспрессного сорбционного концентрирования. Обсуждены перспективы применения указанных материалов в сорбционных технологиях и в аналитической химии.

Библиография — 364 ссылки.

Оглавление

I. Введение	115
II. Фуллерены	116
III. Нанотрубки	118
IV. Графен	124
V. Наноалмаз	131
VI. Наноуголь	132
VII. Заключение	133

I. Введение

Углеродные материалы широко используют в различных областях науки и техники. Они играют большую роль в промышленности, энергетике, медицине и сельском хозяйстве. После открытия новых аллотропных модификаций углерода наблюдается интенсивный рост исследований, направленных на расширение сфер применения наноуглеродных материалов. Это нашло отражение во всплеске числа

публикаций по наноуглеродным материалам за последние 3–4 года, который отчетливо проявляется даже на фоне многократного роста числа публикаций, относящихся к наноматериалам и нанотехнологиям в целом.

† Обзор является продолжением публикаций по теме «Создание и физико-химические исследования новых материалов» (см. *Успехи химии*, 85, (1), 2016).

В.Н.Постнов (V.N.Postnov). Кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела СПбГУ.

Телефон: +7(812)428–4136, e-mail: postnovvn@rambler.ru

Область научных интересов: химия поверхности, углеродные наноструктуры, синтез и свойства сорбентов.

О.В.Родинков (O.V.Rodinkov). Доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии того же университета.

Телефон: +7(812)428–9424, e-mail: rodinkov@rambler.ru

Область научных интересов: хроматография, сорбционное и экстракционное концентрирование в аналитической химии.

Л.Н.Москвин (L.N.Moskvin). Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой.

Телефон: +7(812)428–6833, e-mail: moskvin@ya.ru

Область научных интересов: методы разделения и концентрирования в аналитической химии, хроматографические и мембранные методы.

А.Г.Новиков (A.G.Novikov). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела того же университета.

Телефон: +7(812)428–4136, e-mail: agnovikov136@mail.ru

Область научных интересов: углеродные наноструктуры, синтез и свойства сорбентов.

А.С.Бугайченко (A.S.Bugaichenko). Кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии того же университета. Телефон: +7(812)428–9424,

e-mail: alexandrastepanjuk@gmail.com

Область научных интересов: хроматография, сорбционное и экстракционное концентрирование в аналитической химии.

О.А.Крохина (O.A.Krokhina). Кандидат химических наук, инженер кафедры химии твердого тела того же университета.

Телефон: +7(812)428–4136, e-mail: olga.a.kro@gmail.com

Область научных интересов: синтез и свойства углеродные сорбентов, жидкостная хроматография, разделение фуллеренов.

Дата поступления 9 декабря 2014 г.

В центре внимания многих исследователей находятся углеродные наноструктуры, такие как фуллерены, нанотрубки, графен, оксид графена, детонационные наноалмазы, что обусловлено их уникальными свойствами.^{1,2} Высокая удельная поверхность большинства таких материалов сочетается с проявлением различных типов межмолекулярных взаимодействий, и это открывает новые перспективы для их эффективного использования в сорбционных технологиях и в аналитической химии.

Появившиеся в последние годы обзорные статьи^{3–8} посвящены преимущественно получению отдельных видов наноразмерных углеродных материалов и исследованию их структуры и свойств. Существенно меньшее внимание уделено анализу возможностей их применения в качестве перспективных сорбентов в аналитических и технологических целях. Однако имеющиеся обзоры не дают представления о том, смогут ли новые углеродные наноструктуры и композиты на их основе составить конкуренцию существующим углеродным сорбентам, таким как активные угли и графитированные сажи. Остается открытым также вопрос о том, каковы потенциальные области применения новых материалов. Несмотря на высокую стоимость, они имеют бесспорные преимущества. Кроме того, в упомянутых выше обзорах недостаточно отражены успехи российских исследователей в области создания наноразмерных углеродных материалов и сорбентов на их основе.

Цель настоящей работы — восполнить указанные пробелы и проанализировать современные тенденции в создании углеродных наноструктур с точки зрения получения на их основе сорбционных материалов. Обзор охватывает публикации за период с 2000 по 2014 г.

II. Фуллерены

II.1. Общие сведения и способы получения фуллеренов

Открытие фуллеренов — новой аллотропной модификации углерода — одно из выдающихся достижений в химии конца XX в.⁹ Молекула фуллерена — это полая каркасная молекула сферической формы, состоящая из четного числа ковалентно связанных атомов углерода, расположенных в вершинах шести- или пятиугольных циклов.¹⁰

Фуллерены получают различными способами. В 1990 г. Крэймером и Хаффманом с соавт.¹¹ впервые предложен способ получения кристаллического фуллерена (фуллерита) при помощи дугового разряда. Позднее фуллерены стали получать путем испарения графита с помощью мощного излучения непрерывного лазера.¹² Предложены также несколько вариантов плазменного синтеза фуллеренов, методы омического электрического нагрева, высокочастотного нагрева, коронного разряда и метод сжигания углеродсодержащих веществ.¹³ Наиболее распространенным вариантом плазменного синтеза является метод дугового разряда.^{14–16} Разделить фуллерены с разной структурой и молекулярной массой можно, используя различия их политермической растворимости,¹⁷ а также методами возгонки¹⁸ и жидкостной хроматографии.¹⁹ Среди методов разделения фуллеренов наиболее эффективна жидкостная хроматография. Для получения чистых индивидуальных фуллеренов определенной молекулярной массы в качестве стационарных фаз в жидкостной хроматографии используют углеродные материалы^{20–25} и кремнеземы с привитыми органическими группами.^{26,27} Кроме указанных материалов, для разделения фуллеренов предложены также минерально-углеродные сор-

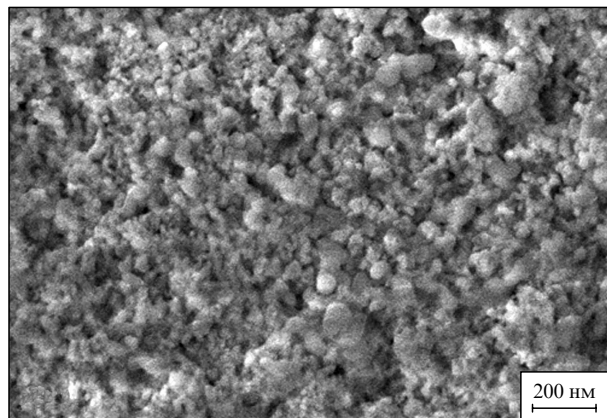


Рис. 1. Микрофотография минерально-углеродного сорбента.²⁹

бенты, сочетающие пористую структуру кремнеземной матрицы и сорбционные свойства поверхности углеродных материалов.^{28–31} Эти сорбенты показали высокую эффективность при разделении смесей легких фуллеренов. При нанесении на поверхность силохрома, как видно из рис. 1, сохраняется глобулярная морфология, характерная для кремнеземной матрицы. Такие сорбенты обладают высокой удельной поверхностью ($120–130 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и мезопористой структурой.

Внутри молекулы фуллерена имеется полость, в которую можно ввести атомы и молекулы других веществ. По строению фуллерены сходны с ароматическими соединениями и имеют единую π -электронную систему. Сочетание относительно высокого сродства к электрону и низкой энергии ионизации у фуллеренов указывает на то, что они могут служить как донорами, так и акцепторами электронов. В конденсированном состоянии C_{60} — молекулярный кристалл, молекулы в котором связаны силами Ван-дер-Ваальса. Квантово-химическими расчетами определены характеристики фуллеренов C_{60} , C_{70} .^{32,33}

II.2. Сорбционные свойства фуллеренов

Адсорбционную способность фуллеренов связывают с поверхностными дефектами.³⁴ Предполагают также, что адсорбция на фуллеренах происходит в результате проникновения адсорбата в решетку. В частности, в кристалле фуллерена C_{60} роль микропор выполняет пространство между углеродными нанокластерами, в которое молекулы адсорбата проникают через дефекты.^{35,36}

При сравнении результатов сорбционной активности фуллеренов и активного угля по отношению к различным органическим загрязнителям, включая алифатические, циклические и ароматические углеводороды, показано,³⁷ что их сорбционные свойства сопоставимы. Это объясняют тем, что адсорбция на поверхности фуллеренов происходит главным образом за счет дисперсионного взаимодействия.

На основании ЯМР-исследований адсорбции органических соединений на аэросиле А-300, модифицированном фуллеренами C_{60} , установлено, что этот материал имеет более низкое сродство к парам воды по сравнению с исходным кремнеземом.³⁸ При совместной адсорбции воды и неполярных органических соединений последние оказывают небольшое влияние на взаимодействие воды с поверхностью. На основании этих исследований сделан вывод, что полученный композиционный сорбент адсорбирует воду и органические вещества на разных адсорбционных центрах. Авторы

считают, что с учетом ярко выраженного антимикробного и антиоксидантного действия фуллеренов нанокмозиты на основе аэросила А-300, модифицированного фуллеренами C₆₀, могут найти применение в области биомедицины.

Другому биомедицинскому аспекту возможного применения фуллеренов и многослойных углеродных нанотрубок посвящено исследование адсорбции кишечной палочки.³⁹ Показана перспективность использования этих материалов при создании фильтров для биосенсоров. В обзоре⁴⁰, посвященном применению наноматериалов для водоподготовки и защиты окружающей среды, также отмечена возможность применения фуллеренов при создании мембран с определенной пористостью.⁴¹

Различные аспекты взаимодействия биомолекул с углеродными наноструктурами, включая фуллерены, рассмотрены в работе⁴². В статье⁴³ описаны оригинальные подходы к созданию углеродных адсорбентов, основанные на введении микродобавок фуллеренов на поверхность активных углей, и рассмотрены различные виды взаимодействий между поверхностью этих сорбентов и ионами различных металлов. Установлено влияние микродобавок фуллеренов на кислотно-основные свойства поверхности углеродных сорбентов.

Сведения об адсорбции пептидов ишемического происхождения на поверхности сорбентов, полученных путем нанесения фуллеренов на крупнопористый силикагель, приведены в работе⁴⁴. Установлено влияние фуллеренов на адсорбционные свойства силикагеля, и обсуждены возможные механизмы этого влияния на основе данных спектроскопии ЯМР. После термической обработки⁴⁵ нитевидных фуллеренов в них обнаружены микропоры и ультрамикропоры. Пористость образцов сохранялась даже при нагревании > 2000°C. Микропористость обеспечивает возможность использования этих материалов в качестве молекулярных сит, а также материалов для хранения газов.

П.3. Фуллерены в процессах пробоподготовки

Авторами обзора⁴⁶ выполнен достаточно глубокий анализ возможностей применения нанокмозитовых материалов как адсорбентов для концентрирования в аналитической химии. Показано,^{47–50} что для этих целей можно использовать силикагель, модифицированный фуллереном C₆₀. Данные о применении фуллеренов в качестве сорбентов для концентрирования тяжелых металлов из водных растворов можно найти в работе⁵¹.

По величине удельной поверхности фуллерены уступают другим углеродным наноструктурам, и в процессах сорбционного концентрирования низкомолекулярных органических соединений фуллеренам сложно конкурировать с ними. Однако фуллерены, демонстрирующие хорошую кинетику и высокую степень десорбции в случае достаточно тяжелых органических соединений, таких как полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ), для сорбционного извлечения подобных соединений весьма перспективны.⁴⁶

Эффективность сорбции органических соединений из водных растворов снижается с увеличением полярности аналитов.^{52,53} Как показано Серрано с соавт.,⁵⁴ фуллерен C₆₀ можно успешно применять для сорбционного извлечения бензола, толуола, этилбензола и ксилола. (В англоязычной литературе для обозначения этих веществ принято использовать сокращение ВТЕХ). По мнению авторов, фуллерены более эффективны для этой цели по сравнению с традицион-

ными адсорбентами типа силикагеля с привитыми алкильными группами и Тенаксом ТА, несмотря на то что последние значительно превосходят фуллерены по удельной поверхности. Еще одним важным преимуществом фуллеренов является возможность концентрирования органических веществ из кислотных сред.

В качестве отдельной области аналитического применения фуллеренов необходимо отметить выделение тяжелых металлов в форме хелатов, образованных с различными хелатообразующими реагентами, например с пирролидиндифтиокарбаматом аммония или -диэтилкарбаматом натрия.⁵⁵ Сорбированные фуллеренами хелаты элюируются соответствующими растворителями, а затем их определяют с помощью метода атомной спектроскопии. Для быстрого скрининга следов свинца в воде предложено использовать непрерывную проточную систему, сопряженную с атомно-абсорбционным спектрометром. Аналогичная схема анализа использована для определения кадмия и его металлоорганических производных в печени рыбы,⁵⁶ неорганических и органических форм свинца в дождевой воде,⁵⁷ а также различных металлоорганических соединений в водных объектах окружающей среды.⁵⁸ Хроматографический анализ получаемых концентратов в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием обеспечил надежную идентификацию и количественное определение аналитов на уровне долей микрограммов на килограмм.

Наряду с высоким сродством к ароматическим соединениям фуллерены проявляют высокую термическую стабильность, что делает их привлекательными для применения в процессах твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), в соответствии с методикой которой предусматривается термодесорбция сорбированных аналитов.⁵⁹ При ТФМЭ волокно или стержень, покрытые сорбирующей фазой, помещают в раствор пробы для определения как летучих, так и нелетучих аналитов, либо в газовую фазу над пробой при определении летучих аналитов. По достижении сорбционного равновесия стержень (волокно) выводят из раствора образца, и аналиты термически десорбируются в случае газовой хроматографии (ГХ), либо элюируются подходящим растворителем в случае жидкостной хроматографии (ЖХ). При правильном выборе сорбента могут быть достигнуты высокие эффективность извлечения и чувствительность. Термическая стабильность фуллеренов позволяет варьировать рабочие температуры в широком диапазоне и многократно использовать один и тот же сорбирующий элемент. Как известно, недолговечность сорбирующих фаз, обычно применяемых в ТФМЭ, — главный недостаток этого метода. Авторы работы⁶⁰ синтезировали сорбционную фазу на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), содержащего фуллерен C₆₀. Установлена высокая эффективность этой фазы по отношению к извлечению из водных сред ВТЕХ, производных нафталина и эфиров фталевой кислоты. Предложенная фаза обеспечила получение более высокой воспроизводимости результатов по сравнению с воспроизводимостью, полученной при использовании коммерчески доступных сорбентов для ТФМЭ.⁶¹

Для синтеза сорбирующих фаз на основе фуллеренов обычно применяют золь-гель-технологии. В работе⁶² в качестве основного компонента применен гидроксифуллерен, который нанесли на поверхность плавленого кварцевого стержня, используемого при ТФМЭ. Применение гидроксифуллерена значительно повысило эффективность сорбции ПХБ и ПАУ, а также термостойкость и стойкость к действию органических растворителей сорбирующей фазы.

II.4. Фуллерены как стационарные фазы в хроматографии

Отсутствие пористости и, соответственно, небольшая удельная поверхность в сочетании с высокой термостойкостью послужили предпосылками для применения фуллеренов в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии, ориентированных на определение высококипящих органических соединений, таких как ПАУ и ПХБ.^{5,63} На основании параметров газохроматографического удерживания органических соединений различной полярности Карцова и Макаров⁶⁴ установили, что сорбент на основе фуллерена C₆₀ является существенно более полярным, чем графитированная сажа. При этом свободная энергия адсорбции метиленового звена (CH₂) на фуллерене в ~2.5 раза меньше, чем на саже. Этими же авторами обнаружен синергический эффект в смешанной фазе фуллерен C₆₀ + дибензо-24-краун-8, проявляющийся в увеличении селективности разделения соединений различной полярности.⁶⁵

Применение фуллеренов в чистом виде в хроматографии затруднено из-за их склонности к агрегации, подобно другим наноразмерным углеродным частицам. С учетом этого наноразмерные углеродные материалы наносят на поверхность носителя, чаще всего кремнезема или полимера.⁵ Фуллерены играют роль активных модификаторов поверхности, определяющих селективность стационарной фазы, в то время как носитель практически не влияет на параметры удерживания разделяемых веществ. Известны примеры нанесения фуллерена на поверхность кремнезема,^{66–68} а также сополимера стирола и дивинилбензола⁶⁹ путем ковалентной^{67–69} и нековалентной⁶⁶ иммобилизации. Сорбенты, модифицированные фуллеренами, как правило C₆₀, находят применение в газовой хроматографии, прежде всего для определения ПАУ и ПХБ.

Большинство работ, посвященных использованию углеродных наноматериалов для разделения, относится к газовой хроматографии, однако в последние годы наметилась тенденция применения этих материалов и в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).⁵ Использованию углеродных наноструктур в ВЭЖХ посвящен специальный обзор⁷⁰. По сравнению с наиболее распространенным в обращенно-фазовой ВЭЖХ сорбентом — октадецилсиликагелем — сорбенты на основе фуллеренов являются более полярными за счет наличия в их молекулах делокализованной π -связи. В последние годы фуллерены как материалы для получения стационарных фаз в хроматографии постепенно вытесняются нанотрубками и наноалмазами.^{3–8}

III. Нанотрубки

III.1. Общая характеристика и способы получения нанотрубок

Со времени открытия углеродных нанотрубок (УНТ)⁷¹ они привлекают внимание ученых для создания новых углеродных наноматериалов. Углеродные нанотрубки — цилиндрические каркасные наноструктуры, которые можно представить как результат сворачивания графеновой сетки в бесшовный цилиндр.⁷² Они обладают уникальными свойствами — химической стабильностью, механической и термической устойчивостью, высокой удельной поверхностью, поэтому привлекательны как новый тип сорбентов. Трубки бывают однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ). В плане широкого использования наибольший интерес представляют МУНТ, которые существенно дешевле, чем ОУНТ.

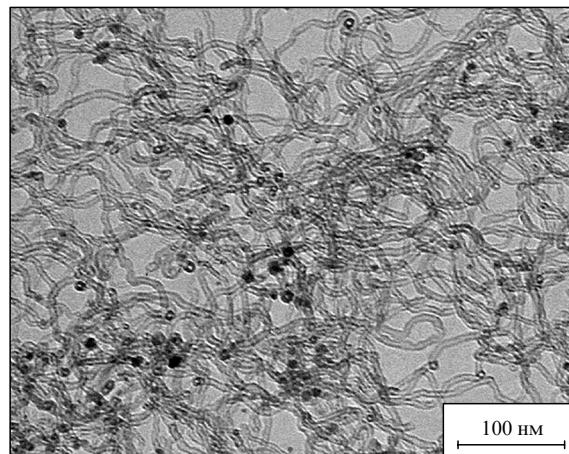


Рис. 2. ПЭМ-Изображение МУНТ, полученных при использовании кобальтсодержащего катализатора.⁷⁵

Возможности применения УНТ в качестве сорбентов существенно зависят от их структуры, которая определяется способом получения, а также методами очистки и функционализации. В настоящее время для синтеза УНТ широко используют электродуговой метод, методы лазерной абляции и химического осаждения из газовой фазы. В качестве катализаторов для синтеза УНТ чаще всего применяют металлические железо, никель, кобальт, при этом используют как массивные, так и нанесенные катализаторы. Сорбционные свойства УНТ зависят от условий синтеза и природы катализатора.^{73,74} При использовании кобальтсодержащего катализатора получают однородные тонкие МУНТ, что подтверждают исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2).

Метод химического осаждения из газовой фазы, характеризующийся высокой производительностью, широко применяют в промышленности для получения УНТ.^{75,76} Его вариантом является метод, основанный на диспропорционировании оксида углерода при повышенном давлении. У синтезированных этим методом УНТ после очистки от катализатора исключительно высокая удельная поверхность ($> 1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$),¹ что позволяет рассматривать их как перспективные сорбенты различного функционального назначения. Методы получения УНТ и особенности их структуры описаны в ряде публикаций (см., например, работы^{1,77–80}). В рамках тематики настоящего обзора основное внимание будет уделено работам в области исследования сорбционных свойств УНТ и их применения в качестве сорбентов.

III.2. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок

Сорбционные свойства УНТ подробно рассмотрены в работе⁸¹. Удельная поверхность УНТ составляет от 150 до $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, и по этому показателю они многократно превосходят рассмотренные выше фуллерены. Нанотрубки могут быть ковалентно или нековалентно функционализированы различными органическими молекулами, что обеспечивает их более селективное взаимодействие с сорбатами. Некоторые авторы считают, что углеродные нанотрубки в процессах сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей со временем могут заменить активированный уголь.^{82,83}

Углеродные нанотрубки эффективно сорбируют ионы тяжелых металлов — кадмия,^{84–86} свинца,^{87,88} никеля,^{89,90}

меди,^{91,92} — а также фторид-ионы^{93,94} и радионуклиды.^{95,96} Они проявляют высокое сорбционное сродство и ко многим органическим загрязнителям окружающей среды — диоксидам,⁹⁷ фосфорорганическим эфирам,⁹⁸ сульфамидам,⁹⁹ пестицидам, ПАУ, гербицидам, фталевым эфирам и др.¹⁰⁰ При использовании функционализированных нанотрубок появляется возможность объединения различных видов взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, что приводит к увеличению селективности сорбции.^{101–106}

Оксисленные МУНТ используются для приготовления композита с оксидом железа. Композит представляет собой сетку из нанотрубок, содержащих кластеры оксида железа. Такой композит обладает хорошими адсорбционными свойствами по отношению к ионам хрома,¹⁰⁷ при этом его сорбционная емкость выше, чем у активного угля. Подобный композит был использован для адсорбции Ni^{2+} и Sr^{2+} (см.¹⁰⁸). Установлено, что адсорбция ионов на этом композите зависит от значения pH, поэтому десорбцию ионов можно легко осуществить, изменив pH. Методом соосаждения были приготовлены композиты МУНТ– Fe_3O_4 ,¹⁰⁹ МУНТ– Al_2O_3 ,^{110,111} и МУНТ–диоксид марганца¹¹² для удаления ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} из водных растворов. Установлено,¹⁰⁹ что адсорбция хорошо описывается в рамках модели Лэнгмюра. В зависимости от значения pH и температуры адсорбционная емкость композита изменялась в пределах от 10 до 31 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Сочетание окислительных свойств диоксида марганца с адсорбционными свойствами углеродных нанотрубок в последнем композите позволило создать эффективный сорбент для выделения ионов As^{3+} и As^{5+} .

Предложен нанокompозит на основе окисленных МУНТ, биополимера хитина и магнетита для адсорбции из водных растворов органических красителей — бенгальского розового^{113–119} и Конго красного^{120,121}. Красители — высокотоксичные компоненты промышленных стоков, опасные для человека, так как способствуют проявлению мутагенных и канцерогенных эффектов в организме. Исследовано влияние на процесс адсорбции размеров и количества МУНТ, pH среды, времени перемешивания и концентрации красителя. При оптимальных значениях этих параметров достигается высокая адсорбционная емкость (357 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$). Установлено, что основную роль в процессе адсорбции играют мезопоры размерами от 10 до 50 нм. Авторы работы¹²⁰ считают, что МУНТ, превосходящие активный уголь по сорбционным свойствам, перспективны для использования в экономической и безопасной технологии очистки сточных вод.

Нанокompозитные материалы на основе УНТ и оксидов железа, сочетающие сорбционные и магнитные свойства,^{121–124} обеспечивают возможность эффективной магнитной сепарации. В частности, в работе¹²⁵ описан сорбент на основе магнетита (Fe_3O_4), покрытого МУНТ, и показана его эффективность при удалении катионного красителя метиленового синего из водного раствора. Магнитный сорбент, полученный с использованием хитозана и УНТ, показал высокую эффективность при адсорбции анионного азокрасителя кислотного красного.¹²⁶

Карбоксилирование МУНТ может существенно влиять на их адсорбционные свойства по отношению к белкам. Обнаружен эффект влияния карбоксилирования боковых стенок МУНТ на адсорбцию бычьего сывороточного альбумина и яичного белка лизоцима.¹²⁷ Наличие карбоксильных групп на поверхности нанотрубок подавляет адсорбцию альбумина, в то время как адсорбция лизоцима увеличивается. Такое поведение объяснено конкуренцией гидрофобного и ионного взаимодействий между МУНТ и белками.

Интересной областью применения УНТ и других углеродных материалов является их использование в качестве биофильтров. На примере адсорбции кишечной палочки *Escherichia coli* установлено,¹²⁸ что для подобных фильтров наиболее перспективны ОУНТ. Различные аспекты использования УНТ в медико-биологических исследованиях отражены в работах^{129,130}; в частности, показана перспективность их использования для целевой доставки лекарственных препаратов к больным органам, диагностики и терапии заболеваний.

III.3. Углеродные нанотрубки в процессах сорбционного концентрирования

III.3.a. Достоинства и недостатки углеродных нанотрубок как сорбентов

В настоящее время углеродные материалы на основе УНТ наиболее часто используют в процессах пробоподготовки при химическом анализе.^{7,131–136} Для углеродных нанотрубок наряду с отмеченными выше особенностями характерны следующие уникальные с точки зрения возможности сорбционного концентрирования свойства:¹³⁷

— высокая гидрофобность: УНТ практически не растворяются в воде, легко диспергируются только в некоторых органических растворителях и обладают высокой удельной поверхностью; такими свойствами обусловлено применение УНТ для сорбционного концентрирования органических соединений из водных растворов;^{1,2,132}

— высокая термическая стабильность (до 1200°C) в инертной атмосфере, что позволяет применять УНТ в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии и обеспечивает возможность термодесорбции в случае сорбционного концентрирования из газовых сред;^{3,5,132}

— возможность ковалентной функционализации, что позволяет регулировать сорбционные свойства УНТ;^{138,139}

— нанотрубки могут быть ковалентно иммобилизованы на твердые носители, такие как диоксид кремния или сталь,¹³³ что создает благоприятные предпосылки для экспрессного сорбционного концентрирования из потока анализируемой среды.

Однако следует отметить, что большое отношение длины к диаметру, характерное для УНТ, способствует их спонтанной агрегации, а это в сочетании с высокой гибкостью частиц повышает вероятность закупоривания сорбционных и хроматографических колонок, заполненных чистыми УНТ, особенно в условиях ВЭЖХ.

Ковалентная функционализация, как правило, включает окисление сильными окислителями при высокой температуре. В результате такой обработки группы COOH , OH и CO вводят в структуру УНТ,¹⁴⁰ затем проводят различные реакции замещения. Для модифицированной поверхности УНТ характерна «точка нулевого заряда», или «изоэлектрическая точка», — значение pH контактирующего с УНТ раствора, при котором поверхность УНТ не имеет заряда. Если значение pH выше этой точки, то поверхность заряжена отрицательно и, таким образом, возможна адсорбция положительно заряженных частиц. При pH ниже изоэлектрической точки происходит снижение адсорбционной способности УНТ по отношению к положительно заряженным частицам, что может быть использовано, например, для элюирования ионов с помощью кислотных растворов.

Уменьшение поверхности УНТ, подвергнутых ковалентной функционализации, не превышает 10%, так как при этом не разрушается их структура.¹⁴¹ Функционализированные

УНТ легче дезагрегировать, чем соответствующие материалы, не подвергнутые обработке. Углеродные нанотрубки способны образовывать нековалентные агрегаты с поверхностно-активными веществами и супрамолекулярные комплексы с полимерами.¹³⁹ За растворимость этих материалов «отвечают» силы Ван-дер-Ваальса, π - π - и водородные связи, а также электростатические взаимодействия. За счет образования нековалентных связей возможна бифункцилизация, например в результате конъюгирования УНТ с молекулами углеводов, белков, ферментов или ДНК.¹³⁸ Благодаря наличию в УНТ внутренней полости существует возможность включения в нее молекул-«гостей» — фуллеренов, металлофуллеренов, металлов и др.¹⁴²

III.3.6. Нанотрубки в процессах твердофазной экстракции ионов металлов и органических соединений из водных растворов

В работах, посвященных аналитическому применению сорбентов на основе УНТ, в большинстве случаев не очень строго используется понятие «твердофазная экстракция» (ТФЭ). Нестрогость проявляется в том, что понятия «адсорбция» и «твердофазная экстракция» не тождественны. Последнее понятие обычно используют только по отношению к органическим сорбатам. Благодаря наличию активных центров на поверхности внутренних и межслойных полостей УНТ сорбенты на их основе проявляют способность к удерживанию металлов.^{143–146} Серия недавних работ^{144–146} связана с комплексообразованием металлов для последующей ТФЭ. Но вопрос об адекватности терминологии остается спорным, поскольку сорбатами в этом случае являются хелаты, т.е. фактически металлоорганические соединения.

Так, авторы работы¹⁴⁴ проводили извлечение As^{3+} и Sb^{3+} из природной воды с использованием пирролидиндитиокарбамата аммония как хелатообразующего реагента и картриджа, заполненного ОУНТ. При сорбции хелатов важным фактором является значение pH, которое не только регулирует стабильность образующегося комплекса, но и влияет на эффективность его сорбции на ОУНТ. Замечено, что металлокомплексы эффективно адсорбируются при значении pH в диапазоне 2.0–5.0. Извлечение ионов металлов с использованием УНТ возможно и без хелатообразующих реагентов.^{147, 148}

Большинство работ, посвященных сорбционному извлечению металлов, проведено с использованием модифицированных УНТ.^{149–153} При окислении в жестких условиях сильными кислотами, озоном или плазмой на поверхности УНТ появляются гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. Установлено, что адсорбционная способность у окисленных ОУНТ по отношению к ионам Cd^{2+} почти в 6 раз выше, чем у МУНТ.¹⁵⁴ При сравнении сорбционных свойств УНТ и активного угля, а также инкапсулированных магнитных частиц угля (ИМЧУ) обнаружено, что катионы Cu^{2+} и Co^{2+} извлекаются УНТ и ИМЧУ в 2.5–6.5 раз эффективнее, чем активным углем. Это объясняется более высокой плотностью поверхностного заряда, определяющегося отношением окисленной площади к общей площади поверхности сорбента. Высокая плотность отрицательного поверхностного заряда возникает, например, при локализации двух карбоксильных групп в одной точке и служит предпосылкой для прочного удерживания на поверхности УНТ двухзарядных ионов металлов.

Функционализация окисленных УНТ различными органическими молекулами с образованием амидных связей при-

Таблица 1. Результаты, полученные с применением углеродных нанотрубок в ТФЭ.

Аналит	Тип УНТ	Метод конечного определения	Достигнутые результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R , %	
As^{3+} , Sb^{3+}	ОУНТ	АФС	20–40 нг·л ⁻¹	91–105	144
	УНТ	ААС с электротермическим атомизатором	20–50 нг·л ⁻¹	96–104	145
Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}	МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	1–5 мкг·л ⁻¹	88–104	146
Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}	Двухстенные УНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.5–7 мкг·л ⁻¹	75–100	147
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	3.5–8 мкг·л ⁻¹	23–106	148
	МУНТ	ААС с электротермическим атомизатором	0.01 мкг·л ⁻¹	97–100	149
Ag	УНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.35 мкг·л ⁻¹	96–108	150
Hg^{2+}	Окисленные МУНТ	ААС методом холодного пара	12 мг·л ⁻¹	88–95	151
Pd^{2+}	Окисленные МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.3 мкг·л ⁻¹	81–91	152
Pb^{2+}	МУНТ–NH ₂	АЭС с ИСП	0.2–0.3 мкг·л ⁻¹	95–110	156–158
V^{5+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+}	УНТ	МС–ИСП	0.4–3 нг·л ⁻¹	90–110	159
Ni, Pb	Окисленные УНТ	ААС с электротермическим атомизатором	0.8, 0.07 нг·л ⁻¹	75–100	161
Триазины	МУНТ–COOH	ВЭЖХ–УФ	4–30 нг·л ⁻¹	86–102	165
Пестициды	МУНТ	ЖХ–УФ	16–67 нг·л ⁻¹	36–101	166
Нейротрансмиттеры	ОУНТ	ВЭЖХ	–	88–94	168
	МУНТ	ВЭЖХ	–	82–94	168
Эмодин	МУНТ–ПМО	ВЭЖХ	–	80–93	169
Сульфонамиды	ОУНТ, МУНТ–ПМО	КЭ	30–70 нг·л ⁻¹	99–103	170
Куинолоны	Окисленные МУНТ	КЭ	30–100 нг·л ⁻¹	62–114	171

Примечание. Здесь и в других таблицах R — степень извлечения.

водит к большей селективности выделения ионов металлов.^{155–161} Степень функционализации лимитируется временем обработки нанотрубок модификатором, так как возможны дестабилизация наноструктуры, появление поверхностных дефектов и укорачивание трубок.¹⁵⁵ Для конечного определения металлов, как правило, используются такие методы, как атомно-флуориметрическая (АФС), атомно-абсорбционная (ААС), атомно-эмиссионная (АЭС) спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП), а также масс-спектрометрия (МС) с индуктивно связанной плазмой (МС–ИСП). Исследования по сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов проанализированы в обзорах^{162–164}.

Применение УНТ для концентрирования токсичных органических микропримесей^{165–171} не менее распространено, чем для выделения ионов металлов. Модифицирование поверхности УНТ полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) — один из способов повышения селективности ТФЭ органических сорбатов.^{169–170} Углеродные нанотрубки выступают как носители для ПМО, при этом повышаются механическая прочность и химическая устойчивость адсорбента. При определении нелетучих органических соединений обычно используют ВЭЖХ с УФ-спектрофотометрическим детектором, а также капиллярный электрофорез (КЭ). Определение летучих органических соединений чаще всего проводят методом ГХ с МС, пламенно-ионизационным (ПИД) или электронно-захватным (ЭЗД) детектором. Для определения анионов часто используют ионную хроматографию (ИХ) с детектором по электропроводности (ЭД). Возможности УНТ для твердофазной экстракции ионов металлов и органических соединений из жидких сред отражают данные, представленные в табл. 1.

III.3.в. Нанотрубки в новых вариантах твердофазной экстракции

Традиционный способ проведения ТФЭ с использованием УНТ имеет ряд объективных недостатков, к которым в первую очередь следует отнести длительность процесса вследствие невысоких скоростей диффузии и массообмена аналитов в порах сорбционной фазы. Отрицательное влияние оказывает также агрегация УНТ, приводящая к уменьшению проницаемости заполненных ими картриджей. Дисперсионная твердофазная экстракция (ДТФЭ) позволяет сократить время экстракции аналитов, так как при этом сорбент дис-

пергируется сразу во всем объеме анализируемого образца.^{172–178} Это простой и быстрый метод сорбционного извлечения аналитов, включающий ручное встряхивание пробы с сорбентом и последующее разделение фаз с помощью высокоскоростного центрифугирования. Коэффициенты концентрирования аналитов обычно находятся в диапазоне $10^2–10^3$.

Новым вариантом ДТФЭ является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основанная на использовании магнитных микро- или наночастиц в качестве адсорбентов. В варианте МТФЭ сорбент, содержащий удержанные аналиты, может быть извлечен из раствора под действием магнитного поля. Это существенно сокращает время экстракции. Данный метод можно использовать для выделения как неорганических, так и органических аналитов.^{179–183}

Процедуру МТФЭ обычно выполняют в такой последовательности:

- 1) магнитный сорбент диспергируют в водном растворе образца, причем аналиты адсорбируются на магнитном сорбенте при перемешивании;
- 2) сорбент с адсорбированными аналитами извлекают из суспензии с помощью внешнего магнитного поля;
- 3) аналиты элюируют (десорбируют) из сорбента;
- 4) в статическом варианте десорбции для выделения сорбента из раствора снова используют внешнее магнитное поле;
- 5) элюат анализируют с помощью выбранного метода анализа.

Чаще всего используют магнитные наночастицы Fe_3O_4 . Для сокращения времени выделения авторы статьи¹⁸¹ разработали методику получения магнитных адсорбентов без химического модифицирования. При ультразвуковом перемешивании МУНТ легко адсорбируются магнитными наночастицами.

К недостаткам описанных выше вариантов ТФЭ с использованием УНТ относятся сложность автоматизации процесса и большой расход органического растворителя. Эти проблемы решаются при использовании так называемой микротвердофазной экстракции (μ -ТФЭ).^{184,185} В устройствах для μ -ТФЭ сорбент находится в оболочке (мембране) из проницаемого для аналитов материала. Авторы статьи¹⁸⁴ помещали МУНТ внутрь полипропиленовой мембраны, находящейся на конце вращающегося стержня. Проводили экстракцию триазинов из проб речной воды. Полное время экстракции составило 25 мин. Разработанный вариант ТФЭ

Таблица 2. Результаты, полученные с применением УНТ в различных вариантах ТФЭ.

Аналит	Вариант ТФЭ	Метод конечного определения	Результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Пестициды	ДТФЭ	ГХ–МС	3–50 нг·кг ⁻¹	71–110	173
Неоникотиноидные инсектициды	ДТФЭ	ВЭЖХ	0.5–1.0 нг·г ⁻¹	174	
Ортофосфорные пестициды	ДТФЭ	ГХ–МС	0.7–1.6 мкг·кг ⁻¹	86–114	175
Цифлуметофен	ДТФЭ	ВЭЖХ–МС	0.7–9.8 мкг·кг ⁻¹	79–118	177
Фталатные эфиры	МТФЭ	ГХ–МС	25–50 нг·л ⁻¹	93–99	179
ПАУ	МТФЭ	ГХ–МС	35–100 нг·кг ⁻¹	81–97	180
Эстрогены	МТФЭ	ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием	1.2–2.4 мкг·л ⁻¹	99.8–99.9	181
Триазиновые гербициды	μ -ТФЭ	ВЭЖХ	0.2–0.5 мкг·л ⁻¹	95–101	184
ПАУ	μ -ТФЭ	ГХ–МС	4.2–47 нг·л ⁻¹	70.9–96.8	185
	μ -ТФЭ	ГХ–МС	1–150 нг·л ⁻¹	72–93	187
Cu ²⁺	μ -ТФЭ	ААС	0.8 мкг·л ⁻¹	94.0–95.9	188
Pb ²⁺	μ -ТФЭ	ААС	1.80 мкг·л ⁻¹	93.2–95	188
Cd ²⁺	μ -ТФЭ	АЭС–ИСП	1 мкг·л ⁻¹	–	189

аналитов по абсолютной и относительной степеням извлечения сравним с коммерчески доступными картриджами триазин–ПМО–ТФЭ: абсолютные степени извлечения составили 55–71% для μ -ТФЭ и 83–90% для ПМО, а относительные степени извлечения — соответственно 95–101 и 85–89%. При этом μ -ТФЭ обеспечил возможность сокращения времени пробоподготовки и автоматизации анализа в проточно-инжекционной схеме его выполнения.^{186–189} Результаты, полученные при выделении аналитов с использованием УНТ методами ДТФЭ, МТФЭ и μ -ТФЭ, представлены в табл. 2.

III.3.г. Применение нанотрубок в твердофазной микроэкстракции

Углеродные нанотрубки благодаря своим электронным свойствам, возможности модифицирования, относительно низкой стоимости, а также высокой механической и термической устойчивости в последние годы нашли применение в качестве сорбционной фазы для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ). Наиболее распространенными способами получения волокон для ТФМЭ на основе УНТ являются следующие: физическая адсорбция,^{190,191} метод золь–гель,^{192–195} метод химического связывания,^{196,197} электрохимическая полимеризация,¹⁹⁸ электрофоретическое осаждение,¹⁹⁹ физическая агглютинизация органическим связующим веществом,^{200,201} радикальная полимеризация с переносом атома,²⁰² а также магнетронное распыление.²⁰³

В работе¹³⁵ приведены результаты исследований, подтверждающие низкую воспроизводимость сорбционных свойств волокон на основе УНТ, полученных золь–гель-методом. С помощью химического связывания можно преодолеть эту проблему и нанести МУНТ на поверхность волокон из золота¹⁹⁶ и нержавеющей стали.¹⁹⁷ Как и в золь–гель-методе, для получения ТФМЭ-волокон необходимо модифицировать поверхности как УНТ, так и волокон. В качестве связующего вещества в работе¹⁹⁶ применяли полидопамин для нанесения МУНТ–NH₂ на поверхность волокон из нержавеющей стали при помощи реакции Михаэля.

Метод электрохимического осаждения основан на получении волокон для ТФМЭ с помощью циклической вольтам-

перометрии. В работе¹⁹⁸ получили волокна, в которых система полипиррол–МУНТ выступала в качестве стационарной фазы, а стержень из нержавеющей стали — в роли субстрата. Недостатки волокон, полученных методом электрохимической полимеризации, заключаются в их низкой термической стабильности и набухании в органических растворителях.

Метод электрофоретического осаждения основан на выделении заряженных частиц на подходящем электроде. Толщина адсорбционного слоя в данном случае регулируется числом сканирующих циклов и(или) временем электроосаждения. В работе¹⁹⁹ для получения ОУНТ-волокон проводили первоначальное окисление и диспергирование нанотрубок в диметилформамиде с их последующим осаждением на Pt-подложку. Отмечена термическая стабильность разработанных волокон при 500°C в атмосфере водорода, что обеспечило возможность их применения в парофазном варианте ТФМЭ, так как при этом уменьшается сродство к молекулам воды.

Еще один способ нанесения частиц УНТ на поверхность волокон заключается в использовании различных адгезивных веществ, например дибутилфталата²⁰⁰ или клея на основе кремнийорганического каучука.²⁰¹ Термическая стабильность разработанных волокон сохранялась до температуры 350°C, а адсорбционные возможности не изменялись в течение 150 циклов использования. Данные, иллюстрирующие применение УНТ для ТФМЭ, приведены в табл. 3.

III.4. Углеродные нанотрубки как стационарные фазы в хроматографии

Углеродные нанотрубки благодаря отмеченной выше совокупности адсорбционных свойств, высокой термической и химической стабильности являются привлекательными объектами для применения в качестве стационарных фаз в газовой и жидкостной хроматографии.³ Однородная пористая структура УНТ резко уменьшает сопротивление массопередаче.²⁰¹ По сравнению с известными сорбентами с аналогичной удельной поверхностью, например карбопаками, УНТ в качестве стационарных фаз обеспечивают более сильное удерживание соединений с относительно низкими температурами кипения, лучшее разрешение хроматографических

Таблица 3. Результаты, полученные с применением УНТ при осуществлении ТФМЭ.

Аналит	Тип УНТ	Метод конечного определения	Достиженные результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Монобутилтин, дибутылтин, трибутилтин	ОУНТ	ГХ–МС	5 нг·л ⁻¹	76–85	190
Органофосфорные пестициды	ОУНТ	ГХ–МС	0.3 нг·л ⁻¹	75–85	191
Пиретроидные пестициды	МУНТ–полипиррол	ГХ–ЭЗД	0.12–0.43 мкг·л ⁻¹	83–112	198
Пестициды	ОУНТ	ГХ–МС	27–230 нг·л ⁻¹	75–118	201
Бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол	МУНТ–полиэтиленгликоль	ГХ–ЭЗД	3–600 нг·л ⁻¹	90–102	192
	МУНТ–СООН	ГХ–ПИД	0.5–0.7 нг·л ⁻¹	74–87	195
Летучие органические вещества	МУНТ–полиакрилонитрил	ГХ–ПИД	2–3 мкг·л ⁻¹		202
Метамфетамины, амфетамины	МУНТ–Nafion	ГХ–ЭЗД	0.12–0.26 мкг·л ⁻¹	47–66	193
ПХБ	ОУНТ	ГХ–ЭЗД	0.02–7.5 нг·л ⁻¹	81.9–106.1	194
Диазинов, фентион	МУНТ–СООН	ГХ–ПИД	0.2–0.3 мкг·л ⁻¹	97–104	196
Фенолы	МУНТ–NH ₂	ГХ–ПИД	0.02–0.1 мкг·л ⁻¹	97–104	197
Производные фенола	ОУНТ	ГХ–МС	0.10 мг·кг ⁻¹	79–86	200
Фенолы	МУНТ–СООН	ГХ–ПИД	5–50 нг·л ⁻¹	73–142	201
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	МУНТ–СООН	ИХ–ЭД	0.06–0.26 мкг·л ⁻¹	65–121	199

пиков аналитов за счет более эффективного массообмена,^{204, 205} сопоставимые емкостные факторы и изостерические теплоты адсорбции.²⁰⁶

В газовой хроматографии в качестве стационарной фазы УНТ применяют как в насадочных, так и в капиллярных колонках. Сравнение немодифицированных МУНТ с активными древесными углями марок Norit и Chemviron на примере газохроматографического разделения низших алканов и ароматических углеводородов показало преимущество МУНТ с точки зрения селективности разделения изомерных алканов C₄ и C₅.^{207, 208} Большинство работ посвящено использованию УНТ в качестве газохроматографических стационарных фаз в капиллярных колонках. Для получения таких фаз применяют метод химического осаждения из газовой фазы,^{206, 209, 210} а также ковалентную прививку и нековалентную иммобилизацию.²¹¹ Для увеличения селективности в работах^{207, 208, 212, 213} использованы функционализированные УНТ, а в работе²¹¹ — УНТ в сочетании с ионными жидкостями.

Авторы исследования²⁰⁶ наносили ОУНТ путем химического осаждения из газовой фазы на открытую трубчатую капиллярную колонку; источником углерода служил этанол, катализатором — металлический кобальт. На таких колонках были разделены алканы C₂–C₁₄ и ПАУ. Сопоставление адсорбционных характеристик ОУНТ и МУНТ, с одной стороны, и карбопака — с другой, при улавливании летучих органических соединений показало, что наибольшая адсорбционная способность у ОУНТ с более высоким по сравнению с МУНТ отношением длины к диаметру.²⁰⁴ Одно- и многослойные УНТ оказались лучше, чем карбопак. Основные преимущества УНТ — более высокая эффективность массообмена, а следовательно, более узкие пики на хроматограмме. Капиллярные колонки с нанотрубками показали высокую селективность при разделении газов Ag, H₂ и CO₂ (причем на ОУНТ они были разделены с лучшими результатами, чем на МУНТ),²¹⁴ а на углеродных нановолокнах не наблюдалось заметного разделения этих газов.

Универсальным приемом увеличения сродства УНТ к полярным органическим соединениям является ковалентное модифицирование УНТ, которое предотвращает их агрегацию, а также повышает селективность.²¹⁵ Так, МУНТ, модифицированные группами COOH, показали лучшие хроматографические характеристики при разделении линейных и разветвленных алканов C₃–C₅ из сжиженного нефтяного газа.²¹³ Ковалентное модифицирование с получением МУНТ–R–NH₂ (R — органическая функциональная группа) оказалось особенно привлекательным для ГХ-анализа легких ароматических углеводородов, так как обеспечивается хорошее разрешение пиков. Кроме того, модифицированные трубки МУНТ–R–NH₂ оказались более эффективными сорбентами для разделения ряда спиртов и сложных эфиров по сравнению с немодифицированными.²¹² С использованием в качестве стационарной фазы МУНТ–R–NH₂ можно проводить определение побочных продуктов ферментации в крепких спиртных напитках. Спирты избирательно удерживаются в соответствии со структурой их молекул (линейной или разветвленной) и физико-химическими свойствами. Показано,²¹² что МУНТ–R–NH₂ превосходят такие популярные стационарные ГХ-фазы, как Porapak QS. В частности, наблюдалось отличное разделение смеси аналитов с широкими диапазонами полярности и летучести — спирты + сложные эфиры + кетоны + алканы + ароматические соединения, — что позволило определить типичные компоненты коммерческих разбавителей красок.

Эффективность и селективность сорбентов зависят от правильного выбора функциональных групп, вступающих в специфические реакции с аналитами. Система МУНТ–R–NH₂ является удачным примером модифицированного сорбента на основе УНТ для ВЭЖХ-разделения.²¹⁶ В этом сорбенте специфические взаимодействия, характеризующиеся более высокой энтальпией адсорбции, чем энергия π–π-связи, обеспечивают хемосорбцию и способствуют повышению селективности.

Обработка окислителями резко меняет адсорбционные свойства сорбента. На окисленных УНТ лучше, чем на неокисленных, удерживаются и разделяются полярные органические соединения, в частности спирты. При этом коэффициент селективности увеличивается более чем на 100%, а число теоретических тарелок — на 60%. На немодифицированных УНТ, наоборот, лучше разделяются ароматические соединения, в то время как, например, на УНТ–COOH наблюдается их коэлюирование. Это объясняется большой плотностью карбоксильных групп на поверхности УНТ, придающих ей высокую полярность, проявление которой сохраняется до 160°C.

Модифицированные УНТ обеспечивают лучшую кинетику массообмена, чем немодифицированные.^{207, 209, 212, 213} На рис. 3 представлены хроматограммы, полученные с использованием различных типов УНТ. Симметричные хроматографические пики даже для сильно удерживаемых соединений свидетельствуют о быстром процессе сорбции–десорбции. Однако необходимо иметь в виду, что диапазон рабочих температур для функционализированных УНТ уже, чем для немодифицированных, из-за термической неустойчивости функциональных групп. Как правило, верхняя граница данного диапазона не превышает 120–150°C,^{207, 213} это является объективным недостатком функционализированных УНТ.

Применение в жидкостной хроматографии в качестве сорбентов гибридных материалов весьма перспективно.²¹⁷ В таких материалах углеродные нанотрубки обеспечивают удерживание адсорбатов и селективность разделения, в то время как носитель, на котором они находятся (например, SiO₂), не принимает участия в процессе разделения.^{218–220} Носителями для УНТ могут служить кремниевые микросферы,²¹⁸ а также монолитные полимеры.^{217–219} Возможности подобных сорбентов проиллюстрированы в работе²²¹ на примере разделения ПАУ на стационарной фазе, полученной путем нековалентной адсорбции ОУНТ на силикагеле при обработке аминосиликагеля немодифицированными ОУНТ. На том же сорбенте линейные полифенилы были выделены из аналогичных полициенов (например, *n*-терфенила и антрацена) за счет более сильной адсорбции, обусловленной более тесным контактом молекул аналитов с изогнутой поверхностью УНТ. Линейные молекулы полициенов также удерживались лучше, чем нелинейные (например, молекулы антрацена и фенантрена), благодаря связи «лицом к лицу» с нанотрубками.

В исследовании²¹⁸ предложен альтернативный способ закрепления УНТ на подложке — диоксиде кремния. Гидросилированные МУНТ были физически адсорбированы на кремнезем, а затем закреплены путем дегидратации при повышенной температуре. В общем случае стационарные фазы на основе УНТ проявляют адсорбционные свойства типичных обращенно-фазовых сорбентов, но дополнительно специфические взаимодействия увеличивают их селективность по отношению к некоторым ионам, что было продемонстрировано в работе²²² при определении следов неорганических анионов в органических матрицах.

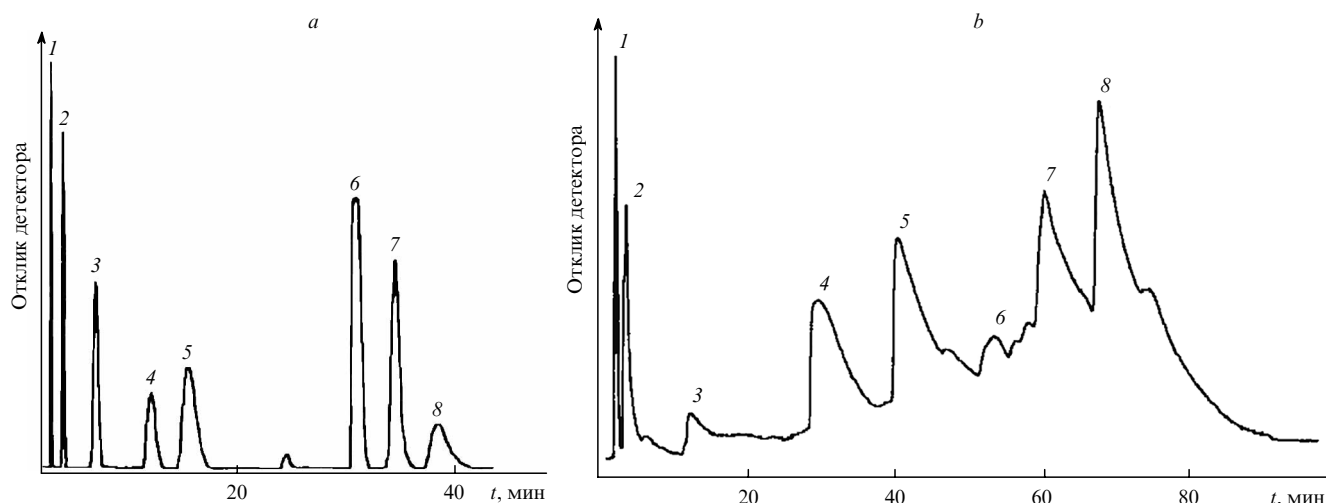


Рис. 3. Хроматограммы смеси сложных эфиров, полученные с использованием МУНТ–R–NH₂ (a) и на немодифицированных МУНТ (b).²¹²

1 — метилацетат, 2 — этилацетат, 3 — метилпивалат, 4 — *трет*-бутилпропионат, 5 — *n*-бутилацетат, 6 — диэтилмалонат, 7 — фенилацетат, 8 — этиллактат.

Примером применения УНТ в качестве стационарных хроматографических фаз может служить монолитная капиллярная колонка для ВЭЖХ, полученная добавлением МУНТ в твердую фазу поли(глицидилметакрилатэтилендиметакрилата), а также физической адсорбцией МУНТ – COOH на тот же материал.²¹⁹ Для связывания УНТ с пористой поверхностью полимера последний обрабатывали аммиаком, в результате получали монолит с первичными аминогруппами, способными электростатически взаимодействовать с окисленными нанотрубками. При этом адсорбция УНТ зависела от pH среды. Отмечено, что в случае кислотных подвижных фаз возможен унос нанотрубок из колонки.

Другой способ включения УНТ в состав сорбентов для ВЭЖХ состоит в их прививке на аминопропилкремнезем, активированный глутаровым альдегидом.²¹⁹ Функционализация протекала с образованием имина между альдегидной группой кремнезема и аминогруппой, присутствующей на ОУНТ – NH₂. На подобном сорбенте были достигнуты хорошие результаты при разделении пептидов.

Для сохранения sp²-гибризированной структуры нанотрубок проводили нековалентную функционализацию монолитного кремнезема с помощью ОУНТ.²²³ Ультракороткие ОУНТ (со средней длиной 7.5 нм) динамически адсорбировали на насадочные мезо(макро)пористые колонки с кремнеземом. В частности, трубки, суспендированные в 1-метилпирролидин-2-оне, смогли заполнить поры кремнезема (средний размер мезопор — 13 нм, макропор — 2 мкм). Это надежный метод получения сорбентов с воспроизводимыми факторами удерживания аналитов в широком температурном диапазоне и при различных составах и скоростях потока подвижной фазы. На подобных сорбентах была достигнута лучшая эффективность, чем на типичной фазе C₁₈, при разделении различных ароматических соединений, без заметного снижения степени разделения даже при большой скорости потока (8.5 мл·мин⁻¹).

Среди областей применения сорбентов на основе УНТ нельзя не отметить решение препаративных задач в биохимическом синтезе. Хроматография с использованием нанотрубок в качестве стационарных фаз представляется перспективным инструментом для разделения биомолекул, напри-

мер белков. В частности, в работе²²⁴ рассмотрены возможные применения сорбентов, модифицированных МУНТ, для повышения производительности ферментного реактора. Монолитную стационарную фазу, содержащую нанотрубки, получали полимеризацией, а фермент аргиназу ковалентно иммобилизовывали на нее. Активность аргиназы была существенно повышена благодаря УНТ, что подтверждено увеличением выхода основного продукта — *m*-нитроанилина.

Колонки с МУНТ использованы для уточнения механизма взаимодействия между МУНТ и сывороточными белками.²²⁵ Установлено, что в отличие от лизоцима альбумин на УНТ не удерживается: в щелочном фосфатном буфере кислотный белок альбумин находится в ионной форме, а основной белок лизоцим — в молекулярной, поэтому на обычных МУНТ, способных только к молекулярной адсорбции, удерживается исключительно лизоцим.

Среди сравнительно новых областей применения УНТ в аналитической химии заслуживают внимания приготовленные на их основе неподвижные фазы для капиллярной электрокинетической хроматографии (КЭХ).^{226–229} Основным методом иммобилизации УНТ на стенки кварцевого капилляра, используемым в последнее время, является химическое связывание,^{226–230} так как оно обеспечивает наибольшую воспроизводимость адсорбционных свойств такой стационарной фазы. Примерами применения стационарных фаз, полученных методом ковалентного модифицирования кварцевой капиллярной колонки окисленными МУНТ, могут служить определения мелатонина в винных и растительных экстрактах²³⁰ и допинговых веществ в корме для лошадей.²²⁶

IV. Графен

IV.1. Общие сведения и способы получения графена

Графен (G) образован слоем атомов углерода толщиной в один атом. Атомы углерода находятся в состоянии sp²-гибридизации и соединены посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Первые исследования свойств графена проведены Геймом и Новоселовым²³¹ в 2004 г. В последние годы графен стал

одним из наиболее интенсивно изучаемых материалов. Это связано с его уникальными электрическими, электрохимическими, оптическими, механическими и сорбционными свойствами. Области применения графена включают электронику, катализ, изготовление сенсоров, конденсаторов, решение различных биомедицинских задач.^{232–236}

Возрастающий интерес к графену как к сорбенту обусловлен следующими причинами:

— графен обладает механической прочностью и имеет доступную и очень большую удельную поверхность (теоретическое значение $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²³⁷)), что обеспечивает высокую адсорбционную способность и быстрое установление сорбционного равновесия;

— существенным преимуществом графена перед УНТ и фуллеренами является простота его синтеза из распространенного и дешевого сырья (графита) с использованием несложных химических методов, для реализации которых не требуется применения специальных устройств;²³⁸ графен может быть легко получен в большинстве химических лабораторий и это способствует его широкому применению, а также делает возможным крупномасштабное производство при низкой стоимости;[‡]

— графен может быть синтезирован из графита без использования металлических катализаторов; этим он выгодно отличается от УНТ, для которых характерно большое количество примесей катализаторов, применяемых при синтезе, что может негативно повлиять на свойства УНТ;²⁴¹

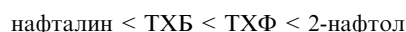
— делокализованной π -электронной системой графена обусловлено его высокое сродство к ароматическим соединениям, к которым относятся наиболее опасные загрязнители объектов окружающей среды и многие фармацевтические препараты; для придания графену сорбционной способности по отношению к другим типам аналитов его можно функционально модифицировать, например путем предварительного превращения в оксид графена (GO).²⁴²

IV.2. Сорбционные свойства графена и его производных

Предпосылкой выполненных и будущих исследований в области синтеза сорбентов стали перечисленные выше уникальные свойства графена. Известно, что молекулы органических соединений могут нековалентно взаимодействовать с углеродными наночастицами.²⁴³ В случае графена очень большая делокализованная система π -электронов играет доминирующую роль в формировании сильных π - π -связей с фенильными группами органических соединений. В удерживание сорбатов может также вносить вклад взаимодействие катион- π -связь.²⁴⁴ Такое взаимодействие осуществляется по механизму катион-индуцированной поляризации и электростатического взаимодействия между катионом и постоянным квадруполем ароматической структуры, богатой π -электронами.²⁴⁵

Оксид графена обладает большим количеством функциональных групп для образования водородных связей и(или) электростатического взаимодействия с молекулами полярных органических соединений с кислород- и азотсодержащими функциональными группами. Пей с соавт.²⁴⁵ изучал адсорбцию ароматических соединений (2,4,6-трихлорфенола (ТХФ), 2-нафтола, 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ), нафталина) с различными структурами на графене и оксиде графена. Было

отмечено, что 2-нафтол и ТХФ, структурно похожие соответственно на нафталин и ТХБ, но содержащие полярную гидроксильную группу, показали близкую адсорбционную способность на графене, несмотря на различные химические свойства. Это свидетельствует о том, что, кроме гидрофобного взаимодействия, адсорбция на графене происходит за счет π - π -взаимодействия. По сравнению с графеном оксид графена имеет более низкую плотность π -электронов и большее число кислородсодержащих функциональных групп. Адсорбция на нем ТХФ и 2-нафтола сильнее, что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильными группами аналитов и кислородсодержащими функциональными группами оксида графена. Адсорбционное сродство ароматических соединений к оксиду графена возрастает в ряду



Исследование адсорбции 1-нафтиламина, 1-нафтола и нафталина на магнитном композите RGO/Fe₃O₄ (где RGO — функционализированный оксид графена) показало, что основной вклад в удерживание вносит донорно-акцепторное взаимодействие. Увеличивающаяся полярность адсорбатов приводит к более высокой адсорбционной емкости в ряду²⁴⁶



Сведения о механизме удерживания на оксиде графена антибиотиков тетрациклинового ряда можно найти в статье²⁴³. Высокая адсорбционная способность оксида графена в этом случае может быть объяснена π - π -взаимодействием и взаимодействием катион- π -связи, которые образуются между легко протонируемой аминогруппой в молекуле тетрациклина и π -электронами графена. Молекула тетрациклина состоит из четырех ароматических циклов с различными функциональными группами — фенокси-, гидрокси-, оксо- и аминогруппами — в каждом цикле, поэтому электростатические взаимодействия и водородные связи также могут способствовать процессу адсорбции. Оксид графена, функционализированный оксид графена и магнитные нанокompозиты на его основе используют в качестве адсорбентов для удаления органических загрязняющих веществ из водных растворов.^{243, 247–252}

Сравнение сорбционных свойств графена, ОУНТ и оксида графена показало, что последний обладает более высокой сорбционной емкостью ($\sim 500 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) по отношению к белку лизоциму.²⁵³ Механизм адсорбции лизоцима на оксиде графена обусловлен ионным взаимодействием, а в случаях графена и нанотрубок адсорбция обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Важным результатом этих исследований в прикладном плане стало доказательство того, что рассмотренные наноматериалы по эффективности очистки сточных вод от белковых загрязнителей превосходят традиционные сорбенты на основе активированного угля.

В связи с очень большой делокализацией системы π -электронов можно полагать, что графен — идеальный сорбент для органических соединений. Однако ионы металлов, находящиеся в гидратированной форме или в составе комплексов, связанных с простыми анионами, не адсорбируются на графене. Для адсорбции ионов металлов их следует предварительно перевести в гидрофобную форму. Иная ситуация в случае оксида графена. Функциональные группы, содержащие атомы кислорода, имеют неподеленную электронную пару и за счет способности к донорно-акцепторному взаимодействию могут выступать в роли неполярного лиганда, входящего в комплекс металла. Установлено, что

‡ Сведения о методиках получения графена и его производных можно найти в обзоре^{239, 240}.

оксид графена по механизму комплексообразующей сорбции может удерживать ионы Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Au^{3+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , U^{4+} и Eu^{3+} (см.^{254–267}). Во многих случаях адсорбционная способность оксида графена намного выше, чем любого из известных к настоящему времени сорбентов, в том числе и наноматериалов, например модифицированных нанотрубок.²⁶⁴ Это объясняется не только большой удельной поверхностью оксида графена, но и в первую очередь высоким содержанием в нем кислорода (~30 мас. %); содержание кислорода в окисленных УНТ < 5 мас. %.

Для повышения адсорбционной способности оксида графена по отношению к ионам металлов Мададранг с соавт.²⁶² присоединял хелатообразующие группы к плоскостям оксида графена, используя реакцию силанизации между *N*-(триметоксисилилпропил)этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА–силан) и гидроксильными группами его поверхности. Прививка ЭДТА-групп на поверхность оксида графена значительно увеличила его адсорбционную емкость, в частности для ионов Pb^{2+} .

Композиты на основе графена составляют класс сорбентов, в которых сочетаются свойства модифицированного и немодифицированного оксида графена со свойствами дополнительных компонентов — оксидов металлов или полимеров. Появились сведения о композитах с оксидами металлов, в частности о магнитных композитах.^{263–269} В подобных сорбентах плоскости графена могут выступать в качестве не только носителей для роста оксидных наночастиц, но и в качестве прокладки, уменьшающей агрегацию наночастиц при формировании слоя последних.²⁶³ Кроме того, оксиды металлов могут эффективно связывать ионы других металлов-сорбатов, поэтому в случае рассматриваемого класса композитов можно наблюдать их более высокую адсорбционную способность по сравнению с модифицированным оксидом графена. Тем не менее композит оксид металла/оксид графена имеет меньшую адсорбционную емкость, чем оксид графена, поскольку оксид металла занимает часть поверхности наночастиц ГО и вследствие этого уменьшается количество доступных мест для связывания на них адсорбатов. Композиты с высокой адсорбционной емкостью могут быть получены с использованием в качестве модификаторов молекул органических соединений, которые содержат атомы, имеющие неподеленные электронные пары и легко образующие комплексы с металлами, например молекулы хитозана²⁶⁸ или β -циклодекстрина.²⁶⁴

Результаты приведенных исследований демонстрируют высокую сорбционную активность как графена, так и его производных (оксида графена, модифицированного оксида графена) по отношению к большой группе органических и неорганических соединений, что позволяет применять сорбенты на основе данных углеродных наноструктур в процессах пробоподготовки и твердофазной экстракции аналитов.

IV.3. Графен в процессах пробоподготовки

IV.3.a. Применение графена в традиционной твердофазной экстракции

Впервые о применении графена как адсорбента для ТФЭ в традиционном картриджном формате сообщено в работе²⁶⁵. С помощью такого картриджа из образцов окружающей воды было извлечено 8 хлорфенолов. С использованием графеновых картриджей количественное извлечение может быть достигнуто при сравнительно небольшой массе адсорбента (20 мг) и минимальном объеме органического растворителя (0.3–0.5 мл). Это способствует миниатюризации про-

боподготовки и тем самым реализации концепции «зеленой химии». Важным преимуществом сорбентов на основе графена по сравнению с сорбентами, применяемыми в ТФЭ, является их высокое сродство к различным органическим соединениям. Тем не менее отмечено, что в случае графена элюирование может быть неполным вследствие образования прочных π – π -связей с аналитами, из-за чего могут возникать трудности с подбором подходящего элюента. Поскольку графен практически не растворяется в ацетонитриле, тетрагидрофуране и растворах оснований, такие растворители могут быть применены в качестве элюентов при десорбции. Результаты исследования²⁶⁵ показали, что графен по своим адсорбционным возможностям превосходит октадецилсиликагель, графитированную сажу, а также углеродные нанотрубки.

В ряде работ графеновые картриджи использованы для сорбционного концентрирования аналитов различной природы, например для твердофазной экстракции глутатиона из образцов плазмы крови человека и нейромедиаторов (глицина, γ -аминобутирата, таурина)²⁷⁰ из головного мозга крыс, а также хлорамфеникола из водных сред.²⁷¹ Табани с соавт.²⁷² сообщил о применении графена в качестве адсорбента и материала для электромембранной экстракции при концентрировании гербицидов хлорбензоксикислот из проб окружающей среды с последующим определением аналитов методом капиллярного электрофореза. Результаты применения графена для ТФЭ аналитов из жидких сред представлены в табл. 4.

При использовании графена в традиционном картриджном варианте ТФЭ достигаемые коэффициенты концентрирования различных аналитов лежат в диапазоне 10^2 – 10^4 . Как и нанотрубки, графен достаточно часто используют в ДТФЭ.^{276–278}

Несмотря на отмеченные выше достоинства графена как адсорбента, при его использовании могут возникнуть определенные сложности. Прежде всего при пропускании анализируемого раствора через заполненный графеном картридж возможно образование связей между его плоскостями. Также возможен пылевой унос частиц графена из-за их высокой дисперсности. Это может повлиять на эффективность извлечения аналита и возможность повторного использования картриджа.

С целью преодоления этих недостатков разработаны специальные адсорбенты ГО–кремнезем и Г–кремнезем.²⁷⁹ Карбоксигруппы оксида графена связываются с аминогруппами кремнезема с образованием композиционного сорбента ГО–кремнезем. Для получения неполярного сорбента графен–кремнезем оксид графена, нанесенный на поверхность кремнезема, восстанавливают гидразином. неполярный и полярный сорбенты — соответственно графен–кремнезем и ГО–кремнезем — могут быть использованы для обращенно-фазовой и нормально-фазовой ТФЭ. Это расширяет область применения графена на органические среды.

О другом подходе к получению кремнезема, модифицированного графеном, — нанесении графена на частицы SiO_2 посредством электростатических сил — сообщено в работе²⁸⁰. Полученный сорбент был использован для селективного извлечения гемоглобина из крови человека.²⁸¹ Авторы обнаружили, что адсорбция белков на оксиде графена усиливалась при значениях рН, близких к значениям их рI, за счет образования дополнительных водородных связей. При рН 7 была достигнута эффективность адсорбции 85% для гемоглобина на композите ГО– SiO_2 без мешающего влияния других белков. Адсорбент графен– SiO_2 может эффективно извлекать липофильные белки с большой моле-

Таблица 4. Результаты, полученные с применением графена в МФЭ.

Аналит	Тип графена	Метод конечного определения	Достигнутые результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄ –хитозан–GO	ААС с пламенным атомизатором		90	268
	G	ААС с пламенным атомизатором	610 нг·л ⁻¹	95–100	273
Хлорфенолы	G	ВЭЖХ–УФ	100–400 нг·л ⁻¹	77–116	269
Глутатион	G	АФС	0.01 нмоль·л ⁻¹	98–108	270
Хлорамфеникол	G	ВЭЖХ–МС	0.4 нг·мл ⁻¹	92–103	271
Гербициды	G	КЭ	300–500 нг·л ⁻¹	98–103	272
Имины	G	ВЭЖХ–МС	< 1.5 мкг·кг ⁻¹	78–90	274
Малахитовый зеленый и его метаболиты	G	ВЭЖХ–МС	0.63 мкг·кг ⁻¹	82–103	275
ПАУ	G–SO ₄	ГХ–МС	0.8–4 нг·л ⁻¹	82–114	276
Пестициды	G–NH ₂	ЖХ–МС	0.1–8.3 мкг·кг ⁻¹	75–100	277
ДНК	G	ПАЛДИ–МС ^a	100 фмоль·л ⁻¹		278

^a Масс-спектрометрический анализ с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией.

кулярной массой и фосфорилированные пептиды, поэтому он подходит для пробоподготовки биологических образцов. При этом довольно часто используют МС-анализ с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией или матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ).

IV.3.6. Применение графена в магнитной твердофазной экстракции

Графен — сверхлегкий материал, поэтому, как правило, его трудно извлечь из суспензии даже методом высокоскоростного центрифугирования. Эту проблему решают, используя магнитную твердофазную экстракцию.^{282–284} Комбинирование графена с магнитными материалами может значительно облегчить стадии разделения и концентрирования. При проведении МФЭ магнитный сорбент не помещают в колонку, как в традиционном варианте МФЭ, а диспергируют во всем объеме жидкой пробы; при МФЭ отпадает необходимость в центрифугировании или фильтрации.

После промывки магнитные графеновые композиты могут неоднократно использоваться.²⁸⁵ Однако магнитная восприимчивость наночастиц магнитных сорбентов, применяемых в МФЭ, как правило, низкая, что создает проблемы с их выделением из суспензии. Решением этой проблемы может быть интеграция наночастиц и графена в нанокompозиты. Способы создания таких композитов в последнее время привлекли внимание многих исследователей.²⁸⁶ Луо с соавт.²⁸⁷ методом физической адсорбции получил магнитные адсорбенты на основе графена, Fe₃O₄ и SiO₂ и использовал их для извлечения шести препаратов антибиотиков из проб воды. В случае физической адсорбции исходная структура графена остается неизменной, однако, по мнению авторов, композит с графеном не может быть стабильным при многократном использовании.

В работе²⁸⁸ получен адсорбент на основе графена и Fe₃O₄ при совместном химическом осаждении Fe²⁺ и Fe³⁺ в щелочном растворе в присутствии графена. Для разработанного метода МФЭ достигнуты более высокие коэффициенты концентрирования карбаматных пестицидов (500–900) по сравнению с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ДЖЖМЭ) и ультразвуковой поверхностно-усиленной эмульсионной микроэкстракцией. Тот же материал был использован для извлечения фунгици-

дов,^{289, 290} инсектицидов,²⁹¹ триазины,²⁹² хлорацетанилида,²⁹³ полиароматических эфиров²⁹⁴ из проб природных вод. Недавно специалисты той же исследовательской группы объединили методы МФЭ и ДЖЖМЭ для извлечения пяти ацетанилидных гербицидов из проб воды и зеленого чая с последующим ГХ-анализом концентрата. При использовании адсорбента G–Fe₃O₄ был достигнут более высокий коэффициент концентрирования.²⁹⁵ Благодаря новой методике совместного МФЭ–ДЖЖМЭ-концентрирования можно не только повысить эффективность экстракции, но и изменить состав органического экстрагента на стадии ДЖЖМЭ таким образом, чтобы сделать его подходящим для ГХ-анализа.

Карамани с соавт.²⁹⁶ синтезировал магнитный композиционный материал, состоящий из свободного железа, оксидгидроксида железа и графена (G–Fe⁰–FeO(OH)), восстановлением боргидридом натрия трехвалентного железа в водном растворе в присутствии оксида графена. Этот материал был использован в качестве сорбента для концентрирования ПАУ, ПХБ и сложных эфиров фталевой кислоты. Эффективность извлечения целевых аналитов у разработанного композита была более высокой, чем у графена.

Гидротермальный синтез — еще один эффективный способ получения магнитных композитов. Авторы работы²⁹⁴ данным методом синтезировали магнитный графеновый композит: соли железа и оксид графена помещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, формирование нанометрового слоя Fe₃O₄ и восстановление оксида графена проходили в одном сосуде. Полученный сорбент применяли для адсорбционного выделения эфиров фталевой кислоты из проб воды окружающей среды и напитков; коэффициент концентрирования был на уровне 10³. В работе²⁹⁷ для концентрирования активных компонентов препаратов традиционной китайской медицины успешно использовали магнитный графеновый композит, синтезированный гидротермальным методом.

Недавно был синтезирован²⁹⁸ магнитный гибридный высокопористый материал на основе графена с трехмерной структурой при помощи так называемого одностадийного сольватермального подхода. Полученный материал имеет большую удельную поверхность (400–900 м²·г⁻¹), большой адсорбционный потенциал и высокую степень намагниченности. В отличие от метода химического осаждения, соль-

Таблица 5. Результаты, полученные с применением графена в МТФЭ.

Аналит	Тип графена	Метод конечного определения	Достиженные результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Сульфониламидные антибиотики	Fe ₃ O ₄ –GO	ВЭЖХ–УФ	90–160 нг·л ⁻¹	74–104	287
Карбаматы, пестициды	Fe ₃ O ₄ –G	ВЭЖХ	20–40 нг·л ⁻¹	87–97	288
Имидные фунгициды	Fe ₃ O ₄ –G	ГХ–ЭЗД	1.0–7.0 нг·л ⁻¹	79–102	289
Триазиновые гербициды	Fe ₃ O ₄ –G	ВЭЖХ	25–40 нг·л ⁻¹	89–96	292
Эфиры фталевой кислоты	Fe ₃ O ₄ –G	ВЭЖХ–УФ	10–40 нг·л ⁻¹	80–106	294
	Fe ₃ O ₄ –SiO ₂ –G	ВЭЖХ–УФ	70–300 нг·л ⁻¹	87–109	301
Полихлорированные бифенилы	Fe ⁰ –G	ГХ–МС	0.5–2 нг·л ⁻¹	90–93	296
Лекарственные компоненты, никотиновые метаболиты	Fe ₃ O ₄ –G	МАЛДИ–МС	1–10 мкг·мл ⁻¹	–	297
Белки, пептиды	Fe ₃ O ₄ –SiO ₂ –G	МАЛДИ–МС	3.8–68 фмоль·л ⁻¹	58–101	299

вогермальный метод позволяет получать относительно однородные частицы магнитного композита.

Наиболее простая схема получения магнитных композитов на основе графена заключается в нанесении магнитных наночастиц на поверхность графеновых листов. Однако подобные композиты при использовании в качестве сорбентов имеют ряд недостатков:^{299, 300}

— некоторые из адсорбционных центров графена оказываются занятыми магнитными частицами и становятся недоступными для аналитов;

— при экстракции и многократном использовании магнитные частицы изменяют свои сорбционные и магнитные свойства;

— не удается избежать агрегации графеновых листов, что приводит к частичной потере сорбционной емкости адсорбента;

— композиты, полученные за счет простой физической адсорбции или электростатического взаимодействия, не могут обеспечить достаточно воспроизводимые характеристики при многократном применении.

Для устранения этих недостатков были синтезированы магнитные микросферы графена со структурой ядро–оболочка (Fe₃O₄–SiO₂–G).³⁰¹ В процессе синтеза наноматериал на основе феррита, связанного с SiO₂, был функционализирован 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES), а затем оксид графена был привит к поверхности аминокремнезема путем реакции конденсации между аминогруппой и карбоксильной группой оксида графена. Наконец, наночастицы Fe₃O₄–SiO₂–G были получены восстановлением оксида графена (Fe₃O₄–SiO₂–GO) гидразингидратом. Композит Fe₃O₄–SiO₂–G использовали для извлечения некоторых ПАУ³⁰⁰ из образцов молока, воды и сои. Поскольку слой SiO₂ может обеспечить хорошую защиту для частиц Fe₃O₄, химические связи графена на поверхности магнитных микросфер не только гарантируют стабильность магнитных наночастиц, но и увеличивают эффективность извлечения ПАУ. Материал был также использован для концентрирования карбамата³⁰² и неоникотиноидных производных³⁰³ из объектов окружающей среды.

Сорбент со структурой ядро–оболочка — частицы Fe₃O₄–GO — синтезирован в работе³⁰⁴ в результате простого электростатического взаимодействия. Материал был апробирован в качестве адсорбента для концентрирования бычьего сывороточного альбумина. Полученный сорбент обладал большой сорбционной емкостью (181.8 мг·г⁻¹) и характеризовался хорошей кинетикой адсорбции. Показаны преимущества оксида графена в качестве внешнего слоя для магнитных композитов по сравнению с обычными матери-

лами оболочки, такими как полимеры и SiO₂. Композиты Fe₃O₄–GO со структурой ядро–оболочка имеют хорошие перспективы для магнитного разделения биохимических объектов.³⁰⁵ Результаты применения графена для МТФЭ аналитов из жидких сред представлены в табл. 5.

Способы получения магнитных графеновых композитов отличаются относительной сложностью и трудоемкостью. Кроме того, в некоторых случаях отмечено, что селективность адсорбции и воспроизводимость результатов разделения при использовании таких композитов в качестве адсорбентов не всегда удовлетворительны. Поэтому разработка магнитных наноматериалов с физической и химической стабильностью, долгим сроком службы, большой адсорбционной емкостью и эффективностью извлечения целевых компонентов по-прежнему актуальна.

IV.3.в. Применение графена в твердофазной микроэкстракции

Обычно метод ТФМЭ применяют при анализе сложных по составу образцов, при этом важнейшими факторами являются химическая, термическая и механическая стабильность ТФМЭ-волокон.³⁰⁶ Выбор ТФМЭ-волокон ограничен, а сами они относительно дороги. Поэтому в последние несколько лет внимание исследователей привлекли волокна на основе наноматериалов, включая УНТ, фуллерены и графен.⁶

Впервые графеновые ТФМЭ-волокна получены авторами работы³⁰⁷. Графеновое покрытие было сформировано путем погружения стальной проволоки в суспензию графена. Полученное волокно высушивали на воздухе. Процедуру повторяли до требуемой толщины покрытия (6–8 мкм). Такие волокна применяли для ТФЭ пиретроидных пестицидов из природных вод. Волокно с графеновым покрытием показало в среднем в 1.5–2 раза более высокую эффективность извлечения по сравнению с ранее применявшимися волокнами на основе полидиметилсилоксана и дивинилбензола. Высокая эффективность извлечения аналитов на полученном волокне объясняется его пористой и шероховатой структурой. Важными преимуществами разработанных графеновых волокон являются низкая стоимость, воспроизводимость сорбционных свойств, долгий срок службы (>250 циклов сорбции/десорбции), высокая термическая устойчивость (>330°C), а также химическая и механическая стойкость. Помимо упомянутого выше примера, ТФМЭ-волокна с графеном, иммобилизованным методом физической адсорбции, также использовали для определения карбаматных пестицидов³⁰⁸ и триазиновых гербицидов.³⁰⁹ Отмечено, что эффективность извлечения аналитов с помощью данного волокна увеличи-

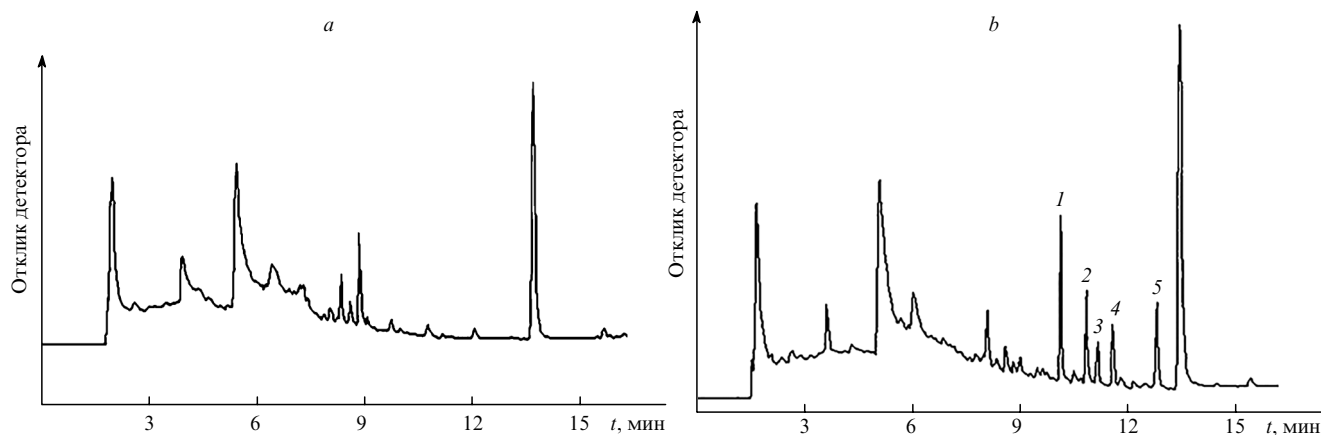


Рис. 4. Хроматограммы речной воды, полученные при газохроматографическом анализе с ТФМЭ на полипиррол-графеновом композите.³¹⁴

a — холодная проба; *b* — вода, загрязненная хлорорганическими пестицидами; 1 — 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этилен ($10 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$); 2 — дильдрин ($30 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$); 3 — эндрин ($20 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$); 4 — 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан ($20 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$); 5 — 1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан ($30 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$).

вається с утолщенням графенового покриття до определенного предела: при превышении толщины покрытия 100 мкм волокно становится неустойчивым и разрушается в процессе извлечения.³⁰⁸

С целью повышения устойчивости графеновых покрытий разработан ³¹⁰ золь–гель-технология нанесения графена на стержень из нержавеющей стали внутри иглы микрошприца. Стержень сначала был подвержен травлению HF для создания неровной пористой поверхности, а затем погружен в гидрозоль оксида графена. Толщину покрытия регулировали, изменяя время травления. После нанесения покрытия проводили восстановление оксида графена до графена. При такой технологии нанесения покрытия создается пористая трехмерная структура с большой удельной поверхностью. Волокна, полученные по данной методике, были успешно использованы для определения следовых количеств различных органических соединений.^{310–312}

В работе ³¹³ применен метод электрохимической полимеризации для получения нанесенного на стержень из нержавеющей стали полипиррол-графенового композита, который использовали для определения фенолов в пробах воды. Авторы статьи ³¹⁴ разработали графеновое покрытие волокон из нержавеющей стали для одностадийной индуцируемой микроволновым нагревом парофазной ТФМЭ хлорорганических пестицидов из образцов воды. Для нанесения порошка графена был использован раствор силиконового клея; средняя толщина покрытия достигала 50 мкм. На рис. 4 представлены хроматограммы, полученные при газохроматографическом анализе речной воды, загрязненной пестицидами. Эффективность экстракции была выше, чем при использовании традиционных ТФМЭ-волокон.

В исследовании ³¹⁵ получено графеновое волокно с помощью простой гидротермальной методики, которое использовано в качестве сорбента при определении хлорорганических пестицидов в пробах окружающей воды методом парофазной ТФМЭ с последующим ГХ-анализом. Волокно имеет однородную пористую структуру и шероховатую поверхность. По сравнению с выпускаемыми промышленностью полидиметилсилоксановыми волокнами разработанное волокно характеризуется более высокой термической стабильностью, эффективностью сорбции и большей продолжительностью использования.

Рассмотренные выше исследования, посвященные разработке новых способов нековалентного нанесения графеновых покрытий на волокна, выполнены в узком временном интервале и в них не содержатся данные о сравнительных испытаниях этих покрытий. В лучшем случае приведены сведения о превосходстве предложенных сорбентов для ТФМЭ по сравнению с выпускаемыми промышленностью. Тем не менее наметившийся в последние годы переход к нанесению графеновых покрытий на волокна методами химической прививки дает основание предполагать, что физические методы нанесения покрытий не всегда удовлетворительны.

При образовании ковалентных связей значительно повышается воспроизводимость сорбционных свойств синтезируемых волокон. В работе ³¹⁶ химически прививали оксид графена к поверхности волокна из кварцевого стекла. Авторами были получены новые ТФМЭ-волокна C₁₈/GO/Si/стержень из нержавеющей стали.³¹⁶ На первом этапе был использован метод магнетронного распыления для нанесения промежуточного Si-слоя на стальной стержень. Затем к Si-слою был привит оксид графена по методике, описанной в работе ³¹⁷. Наконец, к оксиду графена были успешно привиты молекулы октадецилтрихлорсилана путем образования связи C—O—Si. Новый композит (волокно I) сравнивали с композитом GO/Si/нержавеющая сталь (волокно II) по результатам извлечения из водных образцов соединений трех классов — *n*-алканов, фенолов и ПАУ. В случае *n*-алканов и ПАУ волокна I показали более высокую эффективность экстракции по сравнению с волокнами II, что может быть объяснено гидрофобными взаимодействиями, которые играют доминирующую роль при адсорбции *n*-алканов и ПАУ на C₁₈. Эта тенденция нарушалась в случае фенолов из-за наличия у них гидрофильных групп. Однако, по нашему мнению, методика прививки C₁₈ к оксиду графена через связь C—O—Si является неудачной вследствие гидролитической неустойчивости связи.³¹⁸ Способность оксида графена образовывать ковалентные связи и стабильность его структуры обеспечивают многие достоинства сорбентов на его основе, в том числе высокую жесткость, возможность повторных использований и устойчивость к органическим растворителям, растворам кислот и щелочей, а также термическую стойкость.^{319, 320} Результаты применения графена в ТФМЭ представлены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты, полученные с применением графена в ТФМЭ.

Аналит	Тип графена	Метод конечного определения	Достигнутые результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Пиретроидные пестициды	G	ГХ–ЭЗД	3.7–70 нг·л ⁻¹	83–110	297
Карбаматные пестициды	G	ВЭЖХ	0.1–0.8 нг·мл ⁻¹	83–95	298
Хлорорганические пестициды	Полипиррол–G	ГХ–ПИД	340–3400 нг·л ⁻¹	80–101	304
	G	ГХ–ЭЗД	0.83–11.5 нг·л ⁻¹	81–121	310
Полибромированные дифениловые эфиры	G	ГХ–ЭЗД	0.2–5.3 нг·л ⁻¹	74–81	300
УФ-Фильтры	G	ГХ–МС	0.5–6.8 нг·л ⁻¹	99–114	301
Серосодержащие органические соединения	ZnO/G	ГХ–МС	100–700 нг·л ⁻¹	80–91	302
Фенолы	G	ГХ–ЭЗД	0.16–0.93 нг·л ⁻¹	74–103	303
ПАУ	Полиэтиленгликоль–метакрилат–G	ГХ–МС	0.5–5 нг·л ⁻¹	55–141	305
	GO	ГХ–ПИД	< 80 нг·л ⁻¹	84–118	306
	C ₁₈ –GO	ГХ–ПИД	5–5 нг·л ⁻¹	85–116	307

IV.3.g. Применение графена в пробоподготовке для исследования методом МАЛДИ–МС

В пробоподготовке для проведения МАЛДИ–МС-анализа графен может выступать не только как адсорбент для извлечения аналитов, но и служить в качестве матрицы для их ионизации. При использовании графена в методе МАЛДИ–МС не требуется стадии элюирования. Аналиты, адсорбированные на графеновые листы, подвергаются непосредственно МАЛДИ-ионизации. Донг с соавт.³²¹ сообщил об использовании графена в качестве матрицы для МАЛДИ–МС-анализа низкомолекулярных соединений. В этом случае суспензию графена добавляли к раствору образца для проведения ДТФЭ, а затем отделяли графен центрифугированием и с помощью пипетки вводили в МАЛДИ-интерфейс для МС-анализа. Та же группа исследователей³²² использовала данный метод для определения неполярных ПАУ в образцах окружающей среды.

Преимуществами применения графена по сравнению с использованием обычных матриц являются:

- повышение эффективности десорбции/ионизации аналитов из-за простой монослойной структуры и уникальных электронных свойств графена;
- минимальные матричные помехи;
- хорошая воспроизводимость результатов, связанная с равномерным распределением молекул аналитов на поверхности графена, что позволяет избежать появления «горячих точек», возникающих при совместной кристаллизации с обычными матрицами;
- малое влияние солесодержания на результаты анализа.

В работе²⁷¹ продемонстрирована возможность использования графена и оксида графена в качестве матрицы для МАЛДИ-определения биомолекул. Обнаружено, что на графене из-за его более сильных электрон-протонных связей и высокой теплопроводности происходит гораздо меньшая, чем на оксиде графена, фрагментация аналитов. Авторы пришли к выводу, что графен предпочтительнее для применения как МАЛДИ-зонда, чем оксид графена. При использовании графена в качестве такого зонда были достигнуты очень низкие пределы обнаружения для цитохрома С (1 пмоль·л⁻¹) и одноцепочечной ДНК (100 пмоль·л⁻¹).

В противоположность результатам, полученным в работе²⁷¹, авторы статьи³²³ отметили преимущества оксида

графена по сравнению с графеном при использовании для концентрирования и ионизации длинноцепочечных жирных кислот при выполнении МАЛДИ–МС-анализа. Выбор графена или оксида графена при МАЛДИ–МС-определении аналитов зависит от природы последних. Значительное влияние на МС-сигналы оказывает морфология графена. При использовании графеновых пленок и графенового порошка в качестве матрицы для МАЛДИ–МС-определения диоксина обнаружено,³²⁴ что графеновые пленки обеспечивают более высокую воспроизводимость результатов анализа, чем графеновый порошок.

Оригинальное решение проблемы повышения селективности извлечения аналитов в биохимическом анализе предложил Гульбакан с соавт.³²⁵ Был получен аптамер,[§] сопряженный с оксидом графена, для селективного концентрирования и ионизации кокаина и аденозина в плазме крови человека. В данном случае молекулы тиолмодифицированного кокаина и аптамеров аденозина конъюгировали с оксидом кремния, активизируя карбоксильные группы и вводя молекулы бифункционального полиэтиленгликоля. При введении аптамеров получали адсорбент с высокоспецифичным сродством к аналитам. При этом оксид графена служил матрицей с низким фоном в исследованиях МАЛДИ–МС, а аптамер, сопряженный с оксидом графена, — эффективной функциональной группой для селективного концентрирования аналитов с целью их последующего МС-определения.

В заключение необходимо отметить, что, в отличие от других углеродных наноструктур, графен пока довольно редко используют в качестве стационарной фазы в хроматографии.^{5,319} Однако на основе проведенного анализа сорбционных свойств этого материала можно предположить, что поверхностно привитые сорбенты на основе графена перспективны для применения в хроматографии. Вероятно, работы в этом направлении сдерживает сложность нанесения графенов на поверхность инертных пористых носителей.³¹⁹

§ Аптамерами называют небольшие молекулы нуклеиновых кислот, которые могут выполнять функции высокоспецифичных рецепторов низкомолекулярных органических соединений. Аптамеры являются одноцепочечными олигонуклеотидами, которые связывают молекулы-мишени с очень высоким сродством и специфичностью.

V. Наноалмаз

V.1. Общие сведения и способы получения

Детонационный наноалмаз, или (чаще) ультрадисперсный алмаз (УДА), — углеродная наноструктура размером 1–10 нм с кристаллической решеткой алмаза, которую получают в специальных камерах с применением взрывчатых веществ. Наночастицы УДА, имеющие на поверхности функциональные группы, объединяются в агрегаты — микродисперсный спек детонационных наноалмазов (МСДН). Удельная поверхность МСДН составляет 250–350 м²·г⁻¹, объем пор — 0.3–1 см³·г⁻¹, порошок МСДН состоит из частиц размером 50–100 нм.³²⁶ По данным исследований методом ИК-спектроскопии, на поверхности УДА могут присутствовать карбонильные, гидроксильные, метильные, карбоксильные, нитрильные и некоторые другие функциональные группы. Условия синтеза, очистки и обработки УДА влияют на состав функциональных групп поверхности. Обработка УДА окислителями (смесью серной и азотной кислот, озоном, кислородом) при нагревании приводит к окислению поверхности, а применение азота или водорода обеспечивает разложение кислородсодержащих групп.^{327, 328} Некоторые функциональные группы, например атомы фтора, хлора и аминогруппы, можно иммобилизовать путем химического модифицирования поверхности УДА.^{329, 330} Состав функциональных групп на поверхности принципиально влияет на сорбционные и хроматографические свойства материала.

V.2. Сорбционные свойства наноалмаза

При исследовании сорбционных свойств двух образцов УДА, обработанных кипящей хромовой смесью либо газообразным озоном, в условиях ГХ установлено, что теплоты адсорбции нормальных углеводородов на обоих образцах близки к величинам, характерным для графитированной термической сажи.³³¹ Оценка вкладов специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции бензола и полярных соединений показала, что эти вклады выше для образцов, обработанных озоном, так как они содержат больше активных групп кислотного характера. В случае хлорирования и аминирования поверхности УДА уменьшается удерживание молекул углеводородов из газовой фазы (за исключением полярных молекул, для которых характерно специфическое взаимодействие).³³⁰

В работе³³² методом динамической сорбции из газовой фазы исследована адсорбция на поверхность УДА органических соединений различного строения. Показано, что в этом случае реализуется механизм физической сорбции. При исследовании адсорбции гидрофобных органических соединений (красителей, индикаторов и некоторых медицинских препаратов) на поверхность УДА отмечено, что образцы, обработанные в токе аргона или водорода, проявляли повышенную емкость и улучшенные сорбционные свойства. Лучший результат получен при обработке в токе водорода при 800 °С.³³³ В работах^{334, 335} на примере адсорбции флуоресцентных красителей и лекарственных препаратов на поверхность УДА показана важная роль в процессе сорбции электростатических взаимодействий. Например, поверхность наноалмаза, содержащая положительно заряженные кислотные группы, хорошо сорбирует анионные формы аналитов.

Перспективы применения УДА в качестве сорбентов для хроматографического разделения органических соединений обусловлены такими их свойствами, как прочность, жесткость, ненабухаемость в органических растворителях, высокоразвитая поверхность, мезопористая структура.^{328, 336, 337}

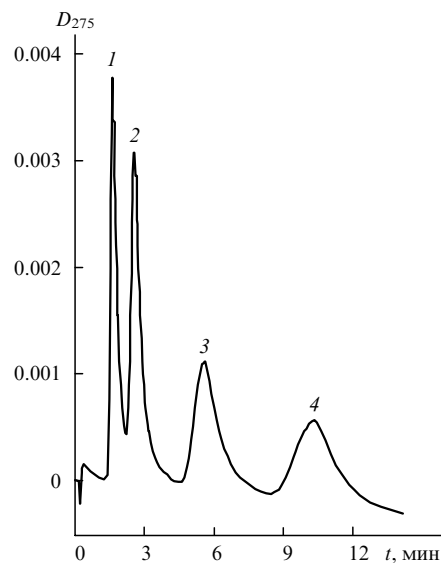


Рис. 5. Хроматограмма разделения производных фенола на колонке 100 × 4.6 мм с МСДН.³³⁸ Подвижная фаза — ацетонитрил : вода (90 : 10), скорость потока 0.5 мл·мин⁻¹, УФ-детектор (275 нм), температура хроматографической колонки 60 °С, объем пробы 3 мкл. Сорбаты: 2-трет-бутил-4-метилфенол (1), 4-метилфенол (2), 2,5-дихлорфенол (3), 2,6-дихлорфенол (4). D_{275} — оптическая плотность при длине волны 275 нм.

В работе³³⁸ изучены закономерности удерживания фенолов на МСДН из водно-органических элюентов и установлено, что при высоких содержаниях органического растворителя удерживание фенолов происходит по механизму нормально-фазовой жидкостной хроматографии, а параметры удерживания обратно пропорциональны кислотности фенольных групп. Показана возможность применения МСДН в качестве сорбента для разделения замещенных фенолов, в том числе структурных изомеров (рис. 5). Такой результат обусловлен наличием на поверхности наноалмаза полярных функциональных групп. Это подтверждают результаты исследований, приведенные в работе³³⁹. Отмечено, что содержание карбоксильных групп на поверхности окисленного УДА можно довести до 9.6 мкмоль·м⁻², что превышает концентрацию силанольных групп на полностью гидроксильрованном кремнеземе (8 мкмоль·м⁻²).

Сравнение сорбционных свойств МСДН и известных сорбентов (силикагеля, оксида алюминия, пористого графитированного углерода) показало, что наноалмаз лучше удерживает ароматические углеводороды и показывает более высокую селективность при разделении структурных изомеров (достигнута эффективность > 45 000 теоретических тарелок на метр).³³⁹ Эти результаты подтвердили перспективность применения МСДН в качестве стационарной фазы в ВЭЖХ и стимулировали работы по созданию на основе УДА сорбентов для обращенно-фазовой ВЭЖХ.^{340, 341} Предложенная методика создания таких сорбентов основана на проведении хлорирования либо фторирования поверхности с последующей обработкой октадециллитием. Полученные сорбенты стабильны в щелочной среде, что выгодно отличает их от сорбентов на основе кремнезема.

Однако следует отметить некоторые сложности, связанные с применением УДА в качестве сорбентов в ВЭЖХ. Проблемы, связанные с большим сопротивлением потоку элюента, возникают как при заполнении, так и при эксплуатации колонок. Для преодоления этого сопротивления тре-

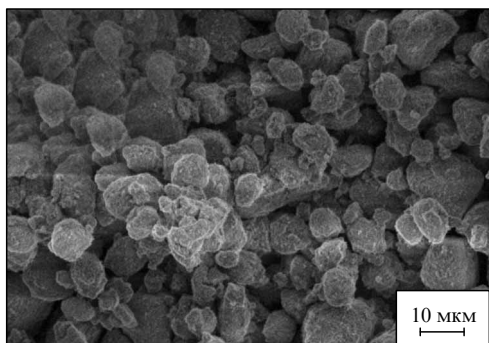


Рис. 6. Электронная фотография микродисперсных наноалмазов.³³⁷

буется существенное повышение давления в системе. Однако рыхлые и непрочные наноалмазные спеки (рис. 6) при повышенном давлении разрушаются. В связи с этим несомненный интерес представляют комбинированные сорбенты на основе УДА. Например, получен композитный материал на основе карбонизованных полимерных микросфер, на которые послойно нанесены полиаллиламин и УДА. Данный сорбент обладает хорошими механическими свойствами, стабилен при pH 11.3 и температуре 120°C, имеет эффективность 112000 теоретических тарелок на метр. Сорбент успешно применили для разделения эфирных масел при градиентном элюировании.³⁴²

Такие характеристики материалов на основе УДА, как химическая инертность, биосовместимость, отсутствие цитотоксичности делают их перспективными для выделения и очистки биологически активных веществ. В статье³⁴³ описаны способ получения сорбента на основе сефарозы, покрытой наноалмазами, и его применение для высокоселективного выделения фермента люциферазы при помощи жидкостной хроматографии низкого давления. В работе³⁴⁴ исследована адсорбция бычьего сывороточного альбумина на частицах УДА, которая реализуется за счет гидрофобного взаимодействия с образованием комплекса УДА – альбумин. При этом основные структурные особенности белка сохраняются, в то время как МСДН частично разрушается. Такие результаты представляют интерес для получения биосенсоров на основе УДА.

VI. Нанюголь

Нанодисперсный активный уголь (НАУ) — один из новых углеродных материалов. Способы синтеза и свойства нанюголя описаны в работах^{345–353}. Метод получения этого продукта, основанный на сжигании метана в хлоре, разработан российскими учеными.^{345, 346} Синтез осуществляли в пламени, локализованном в реакторе оригинальной конструкции, которая обеспечивает возможность эффективно воздействовать на форму пламени и тем самым влиять на свойства НАУ.

Синтез НАУ можно назвать управляемым пламенным синтезом. Продукт-сырец, получаемый в результате неполного сгорания метана в хлоре, кроме углерода, содержит значительное количество гексахлорбензола и других хлорсодержащих примесей. Эти соединения играют роль своеобразных темплатов, которые, как известно,^{347, 348} способствуют образованию пористой структуры. Их удаляют путем обработки продукта-сырца при 1000°C азотом, аргоном и водо-

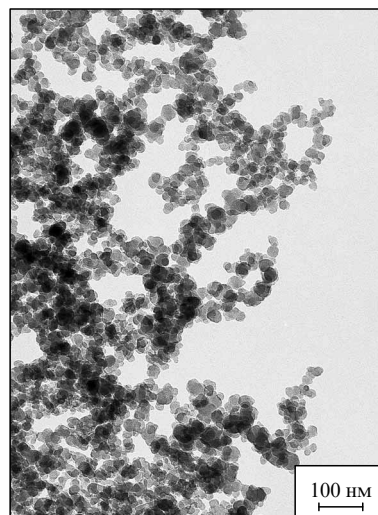


Рис. 7. Электронная микрофотография нанюголя.³⁵²

родом. Исследование рафинированного НАУ методами электронной спектроскопии для химического анализа и ожеспектроскопии показало, что он почти на 100% состоит из углерода, а удельная поверхность, определенная методом Брунауэра – Эммета – Тейлора по низкотемпературной адсорбции азота, превышает $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.³⁴⁹). Как видно из электронной микрофотографии, представленной на рис. 7, образец НАУ после рафинирования представляет собой материал, состоящий из глобулярных наночастиц близкого размера.

Исследования сорбционных свойств НАУ проводили в составе поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС) с пористым политетрафторэтиленом (ПТФЭ) в качестве носителя в сопоставлении с аналогами, в которых в качестве сорбционно-активного материала (САМ) использовался активный уголь БАУ.³⁵¹ Сорбенты готовили путем механического встряхивания ПТФЭ с САМ, который входит в поры носителя и удерживается там силами адгезии. Полученные сорбенты исследовали в процессе сорбции хлороформа и бутилацетата из разбавленных водных растворов. На рис. 8 представлены выходные кривые удерживания хлороформа из вводного раствора. Установлено пятикратное превосходство НАУ (кривая 2) по сравнению с углем БАУ (кривая 1) в составе поверхностно-слоистых сорбентов.

Непосредственное применение нанюголя, как и других нанюглеродных материалов, в качестве адсорбентов затруднено из-за агрегации их частиц, которая приводит к резкому повышению гидравлического сопротивления заполненных колонок и картриджей. Эта проблема обычно решается за счет нанесения сорбционно-активных наноматериалов на поверхность относительно крупнодисперсных носителей, т.е. получения ПСС. Данный методический прием рассматривается как вынужденная мера, не способствующая повышению эффективности сорбционного концентрирования.

Однако в середине прошлого века подобные сорбенты были предложены для повышения эффективности хроматографических процессов разделения³⁵⁴ и нашли применение для экспрессного концентрирования аналитов за счет пропуска анализируемой водной пробы через колонку с сорбентом с высокой скоростью, не допустимой для объемно-пористых сорбентов.³⁵⁵ В случае ПСС процессы, ответственные за эффективность массообмена, протекают не во всем объеме зерна, а только в тонком поверхностном

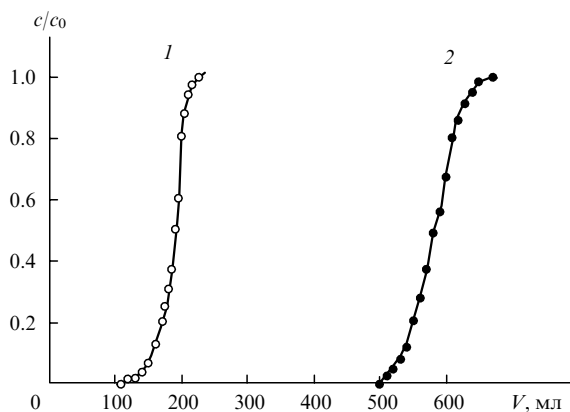


Рис. 8. Выходные кривые удерживания хлороформа из водного раствора.³⁵⁰
 1, 2 — см. текст. $c_0 = 10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ — концентрация хлороформа в растворе, c — концентрация на выходе из колонки; колонка $7.5 \times 0.6 \text{ см}$, расход раствора $5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, V — объем пропущенного раствора.

слое. Поэтому при равных размерах гранул и прочих условиях ПСС обеспечивают существенно более высокую эффективность массообмена, чем традиционные объемно-пористые сорбенты. Сорбционный слой в ПСС может быть нанесен как на поверхность непористого носителя или на внутренние стенки капиллярной трубки, так и в поры пористого носителя.

Поверхностно-слойные сорбенты на непористых носителях вошли в аналитическую практику под названием «поверхностно-пористые сорбенты» (surface porous sorbents).³⁵⁶ Они применяются как в газовой, так и в жидкостной хроматографии, а ПСС на пористых носителях — исключительно в газовой хроматографии.^{356–358} Считается, что неподвижное состояние в порах носителя жидкой фазы, в которой диффузия на несколько порядков меньше, чем в газовой фазе, должно приводить к низкой скорости массопередачи. Однако подобный выбор носителя в данном случае обусловлен неадекватным представлением о механизме удерживания веществ на обращенно-фазовых сорбентах. Согласно этому представлению, удерживание реализуется за счет адсорбции веществ на межфазной границе жидкость/твердое тело, а отсутствие конвективного перемешивания жидкости в порах носителя делает предпочтительным применение в жидкостной хроматографии ПСС на непористых носителях.³⁵⁹ Кроме того, из этого представления становится очевидным отрицательное влияние несмачиваемости гидрофобных сорбентов при сорбционном концентрировании из водных растворов.^{360, 361}

Однако ранее в работах^{362, 363} показано, что удерживание летучих органических соединений (ЛОС) из водных растворов на гидрофобных сорбентах происходит не из подвижной жидкой фазы, а из стационарной газовой фазы, неизбежно присутствующей в микро- и мезопорах этих материалов из-за отрицательного капиллярного давления, возникающего вследствие несмачиваемости сорбента водой и водными растворами. При таком механизме массообмена ЛОС сначала переходят из водной в газовую фазу, а затем адсорбируются на межфазной границе газ/твердое тело. Поскольку коэффициенты диффузии веществ в газовой фазе в 10^4 – 10^5 больше, чем в жидкой, эффективность массообмена при удерживании ЛОС из водных растворов на несмачиваемых сорбентах оказывается выше, чем на смачиваемых. Подобный эффект наблюдается и на ПСС, в которых сорбционно активный материал (активный уголь, НАУ) находится в

Таблица 7. Значения удельной поверхности (s) углеродных наноматериалов.

Углеродные наноматериалы	$s, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Ссылки
Наноалмаз	250–350	326
УНТ	150–1627	75, 77
Графен	433–2630	27, 237
Фуллерен	5–424	82
Наноуголь	650–2800	346

порах не смачиваемого водой политетрафторэтилена. Необходимо отметить, что преимущества ПСС в скорости массообмена проявляются при концентрировании ЛОС не только из жидкой фазы, но и из газовой.³⁶⁴

Появление наноразмерных углеродных материалов дает новый импульс к широкому внедрению ПСС в аналитическую практику, во-первых, для экспрессного концентрирования органических аналитов, а во-вторых, для реализации теоретически обоснованных попыток использования в ВЭЖХ при высоких давлениях и, соответственно, больших скоростях элюирования.

Возможности применения в сорбционных технологиях и в аналитической химии углеродных наноматериалов существенно зависят от их удельной поверхности. По этой характеристике, как видно из табл. 7, графен, углеродные нанотрубки и наноуголь значительно превосходят наноалмазы и фуллерены.

Следует также отметить, что графен, УНТ и наноуголь за счет гидрофобного взаимодействия легко закрепляются на поверхности политетрафторэтилена и их можно использовать для получения поверхностно-слойных сорбентов.

VII. Заключение

Анализ общих тенденций в использовании углеродных наноматериалов в качестве сорбентов позволяет заключить, что в области крупномасштабных сорбционных технологий, таких как очистка водных и воздушных сред от органических токсикантов, вопрос о замене традиционных углеродных сорбентов на более эффективные наноуглеродные материалы пока остается открытым, что связано с более высокой стоимостью последних. Углеродные наноструктуры как сорбенты для концентрирования и хроматографического разделения в аналитических и даже препаративных масштабах, несомненно, обладают большими возможностями, и здесь перспективы их практического применения достаточно очевидны. Особенно это относится к углеродным нанотрубкам и графену, функционализация которых существенно расширяет сферу их применения и в ряде случаев позволяет добиться более высокой эффективности выделения и разделения органических и неорганических соединений из жидких сред, чем при использовании традиционных сорбентов.

По сравнению с УНТ и графеном перспективы фуллеренов как сорбентов выглядят намного скромнее, хотя совершенствование методов синтеза фуллеренов и их производных может существенно изменить ситуацию. Что касается возможностей наноалмазов с точки зрения хроматографического разделения, то, учитывая такие их свойства, как механическая и термическая стабильность, гидролитическая устойчивость в широком интервале pH, а также возможность применения непосредственно в колонках ВЭЖХ, можно предположить, что они найдут определенную «нишу», в которой смогут конкурировать с лучшими стационарными фазами.

В отношении сравнительно недавно синтезированного нанодисперсного активного угля пока можно констатировать, что он, как и большинство других углеродных наноматериалов, перспективен в качестве сорбционно-активного материала для создания поверхностно-слоистых сорбентов, обеспечивающих высокоэффективный транспорт аналитов к сорбционным центрам и экспрессность сорбционного концентрирования.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00640а).

Литература

- С.В.Мищенко, А.Г.Ткачев. *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение*. Машиностроение, Москва, 2008
- A.D.Darwish. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **109**, 436 (2013)
- M.Valcarcel, S.Cardenas, B.M.Simonet, Y.Moliner-Martinez, R.Lucena. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **27**, 34 (2008)
- B.-T.Zhang, X.Zheng, H.-F.Li, J.-M.Lin. *Anal. Chim. Acta*, **784**, 1 (2013)
- A.Speltini, D.Merli, A.Profumo. *Anal. Chim. Acta*, **783**, 1 (2013)
- A.Mehdinia, M.O.Aziz-Zanjani. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **42**, 205 (2013)
- M.Zhang, H.Qiu. *Trends Anal. Chem.*, **65**, 107 (2015)
- K.Pyrzynska. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **43**, 100 (2013)
- V.I.Sokolov, I.V.Stankevich. *Russ. Chem. Rev.*, **62**, 419 (1993) [Ученые химии, **62**, 455 (1993)]
- Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Иоффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2005
- W.Kratschmer, L.D.Lalib, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
- D.V.Afanas'ev, G.A.Baranov, A.A.Belyaev, G.A.Dyuzhev, A.K.Zinchenko. *Tech. Phys. Lett.*, **27**, 408 (2001) [Письма в ЖТФ, **27**, 31 (2001)]
- A.A.Bogdanov, G.A.Dyuzhev, D.Deiningger. *Tech. Phys. Russ. J. Appl.*, **45**, 521 (2000) [Журн. теорет. физики, **70**, 1 (2000)]
- М.М.Касумов, В.В.Покропивный. *Журн. теорет. физики*, **77**, 136 (2007)
- G.N.Churilov, P.V.Novikov, V.A.Lopatin, N.G.Vnukova, N.V.Bulina, S.M.Bachilo, D.Tsybouski, R.B.Weisman. *Phys. Solid State*, **44**, 406 (2002)
- G.N.Churilov. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **16**, 395 (2008)
- Патент РФ 2224714 (2001)
- Patent US 5304366 (1994)
- Патент РФ 2302372 (2007)
- M.A.Lopatin, T.I.Lopatina, V.N.Sedel'nikova, V.L.Karnatsevich. *Mendeleev Commun.*, 482 (1996)
- M.A.Wilson, L.S.K.Pang, A.M.Vassalo. *Nature (London)*, **355**, 117 (1992)
- Y.Inukai, M.I.Attalla, L.S.K.Pang, M.A.Wilson. *Fuel*, **74**, 83 (1995)
- W.A.Scrivens, A.M.Cassell, B.L.North, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6939 (1994)
- W.A.Scrivens, P.V.Bedworth, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7917 (1992)
- V.N.Postnov, A.Y.Scaletckaya, O.A.Krokhina, V.A.Keskinov, N.A.Charykov, K.N.Semenov. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, **4**, 706 (2013)
- C.J.Welch, W.H.Pirkle. *J. Chromatogr., A*, **609**, 89 (1992)
- Q.-W.Yu, B.Lin, H.-B.He, Z.-G.Shi, Y.-Q.Feng. *J. Chromatogr., A*, **1083**, 23 (2005)
- O.A.Крохина, В.Н.Постнов. *Вестн. СПбУ. Сер. 4*, (2), 79 (2010)
- O.A.Крохина, В.Н.Постнов. *Нанотехника*, (2), 39 (2010)
- O.A.Крохина, В.Н.Постнов. *Нанотехника*, (1), 78 (2013)
- Патент РФ 2373992 (2009)
- A.Krueger. *Carbon Materials and Nanotechnology*. Wiley, Weinheim, 2010
- M.Cadek, O.Vostrowsky, A.Hirsch. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, Weinheim, 2010. P. 23
- V.V.Samonin, E.A.Marakulina. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **76**, 787 (2002) [Журн. физ. химии, **76**, 888 (2002)]
- K.Kaneko, C.Ishii, T.Arai, H.Suematsu. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6764 (1993)
- J.M.D.Tascon, E.Bottani. *Carbon*, **42**, 1333 (2004)
- V.K.Gupta, T.A.Saleh. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 2828 (2013)
- V.V.Turov, A.P.Ugnivenko, T.V.Krupskaya, Y.I.Prylutskiy, C.Schitze, U.Ritter. *Mat.-Wiss. Werkstofftech.*, **44**, 244 (2013)
- S.H.Choudhury, M.A.Udding, N.Hasan, A.M.Shafiq, R.M.Mamunur. *Carbon-Sci. Tech.*, **4** (1), 161 (2012)
- G.Ghasemzadeh, M.Momenpour, F.Omidi, M.R.Hosseini, M.Ahani, A.Barzegari. *Front. Environ. Sci. Eng.*, **8**, 471 (2014)
- H.Verweij, M.Schillo, C.Li. *Small*, **3**, 1996 (2007)
- Наноструктуры в биомедицине*. (Под ред. К.Голсалвес, К.Хальберштадт, К.Лоренсин, Л.Наир). Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2015
- S.V.Myakin, V.Y.Nikonova, V.G.Korsakov, V.V.Samonin. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **85**, 1622 (2011) [Журн. физ. химии, **84**, 59 (2010)]
- E.Y.Melenevskaya, A.V.Gribanov, N.G.Podosenova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **84**, 53 (2010) [Журн. физ. химии, **84**, 59 (2010)]
- Z.M.Wang, R.Kato, K.Hotta, K.Miyazaw. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **159**, 1, (2009)
- K.Scida, P.W.Stege, G.Haby, G.A.Messina, C.D.García. *Anal. Chim. Acta*, **691**, 6 (2011)
- R.M.Vallant, Z.Szabo, S.Bachmann, R.Bakry, M.Najam-ul-Haq, M.Rainer, N.Heigl, C.Petter, C.W.Huck, G.N.K.Bonn. *Anal. Chem.*, **79**, 8144 (2007)
- B.Jurado-Sanchez, E.Ballesteros, M.Gallego. *J. Chromatogr., A*, **1216**, 1200 (2009)
- B. Jurado-Sanchez, E. Ballesteros, M.Gallego. *Talanta*, **79**, 613 (2009)
- K.Böddi, A.Takátsy, S.Szabó, L.Marko, L.Márk, I.Wittmann, R.Ohmacht, G.Montskó, R.M.Vallant, T.Ringer, R.Bakry, C.W.Huck, G.K.Bonn, Z.Szabó. *J. Sep. Sci.*, **32**, 295 (2009)
- R.Lucena, B.M.Simonet, S.Cárdenas, M.Valcárcel. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 620 (2011)
- V.Y.Davydov, E.V.Kalashnikova, V.L.Karnatsevich, M.A.Lopatin. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **74**, 619 (2000) [Журн. физ. химии, **74**, 712 (2000)]
- E.Ballesteros, M.Gallego, M.Valcárcel. *J. Chromatogr., A*, **869**, 101 (2000)
- A.Serrano, M.Gallego. *J. Sep. Sci.*, **29**, 33 (2006)
- M.Gallego, Y.P.de Pena, M.Valcárcel. *Anal. Chem.*, **66**, 4074 (1994)
- J.Munoz, J.R.Baena, M.Gallego, M.Valcárcel. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 716 (2002)
- J.R.Baena, S. Cardenas, M.Gallego, M.Valcárcel. *Anal. Chem.*, **72**, 1510 (2000)
- J.Munoz, M.Gallego, M.Valcárcel. *Anal. Chim. Acta*, **548**, 66 (2005)
- E.A.S.Silva, S.Risticvic, J.Pawliszyn. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **43**, 24 (2013)
- C.H.Xiao, Z.L.Liu, Z.Y.Wang, C.Y.Wu, H.M.Han. *Chromatographia*, **52**, 803 (2000)
- C.Xiao, S.Han, Z.Wang, J.Xing, C.Wu. *J. Chromatogr., A*, **927**, 121 (2001)
- J.Yu, L.Dong, C.Wu, L.Wu, J.Xing. *J. Chromatogr., A*, **978**, 37 (2002)
- P.F.Fang, Z.R.Zeng, J.H.Fan, Y.Y.Chen. *J. Chromatogr., A*, **867**, 177 (2000)
- L.A.Kartsova, A.A.Makarov. *J. Anal. Chem.*, **59**, 724 (2004) [Журн. аналит. химии, **59**, 812 (2004)]
- L.A.Kartsova, A.A.Makarov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**, 1725 (2002) [Журн. прикл. химии, **75**, 1761 (2002)]

66. E.A.Rogozea, A.Meghea, N.L.Olteanu, A.Bors, M.Mihaly. *Mater. Lett.*, **151**, 119 (2015)
67. L.M.Yuan, C.X.Ren, L.Li, P.Ai, Z.H.Yan, M.Zi, Z.Y.Li. *Anal. Chem.*, **78**, 6384 (2006)
68. A.Bogdanski, D.Wistuba, K.L.Larsen, U.Hartnagel, A.Hirsch, V.Schurig. *New J. Chem.*, **34**, 693 (2010)
69. C.S.Chiou, J.S.Shih. *Anal. Chim. Acta*, **416**, 169 (2000)
70. E.P.Nesterenko, P.N.Nesterenko, D.Connolly, X.He, P.Floris, E.Duffu, B.P.Paull. *Analyst*, **138**, 4229 (2013)
71. S.Igima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
72. Е.А.Беленков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение*. УРО РАН, Екатеринбург, 2008
73. S.S.Grazhulene, A.N.Red'kin, G.F.Telegin. *J. Anal. Chem.*, **67**, 423 (2012) [*Журн. аналит. химии*, **67**, 479 (2012)]
74. S.S.Grazhulene, A.N.Red'kin, G.F.Telegin, A.V.Bazhenov, T.N.Fursova. *J. Anal. Chem.*, **65**, 682 (2010) [*Журн. аналит. химии*, **65**, 699 (2010)]
75. V.N.Postnov, A.G.Novikov, A.I.Romanychev, I.V.Murin, D.V.Postnov, N.A.Mel'nikova. *Russ. J. Gen. Chem.*, **84**, 962 (2014) [*Журн. общ. химии*, **84**, 870 (2014)]
76. N.M.Mubarak, J.N.Sahu, E.C.Abdullah, N.S.Jayakumar. *Sep. Purif. Rev.*, **43**, 311 (2014)
77. M.Cinke, J.Li, B.Chen. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 69 (2002)
78. E.G.Rakov. *Russ. Chem. Rev.*, **82**, 27 (2013) [*Успехи химии*, **82**, 27 (2013)]
79. A.G.Nasibulin, S.D.Shandakov, M.Y.Timmermans, E.I.Kauppinen. *Russ. Chem. Rev.*, **80**, 771 (2011) [*Успехи химии*, **80**, 805 (2011)]
80. Л.Б.Пиотровский, О.И.Киселев. *Фуллерены в биологии*. Росток, Санкт-Петербург, 2006
81. R.Klingeler, R.B.Sim. *Carbon Nanotubes for Biomedical Application*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011
82. В.И.Березкин. *Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов*. Виктория плюс, Санкт-Петербург, 2013
83. C.M.Hussian, S.Mitra. *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 75 (2011)
84. Y.H.Li, S.Wang, J.We, X.Zhang, C.Xu, Z.Luan, D.Wu, B.We. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 263 (2002)
85. Q.R.Long, R.T.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2058 (2001)
86. Y.H.Li, S.W.Wang, Z.L.Luan, J.D.Ding, C.X.Xu, D.Wu. *Carbon*, **41**, 1057 (2003)
87. G.D.Vukovic, A.D.Marinkovic, M.Colic, M.D.Ristic, R.Aleksic, A.A.P.Grujic, P.S.Uskokovic. *Chem. Eng. J.*, **57**, 238 (2010)
88. Z.Gao, T.J.Bandosz, Z.Zhao, M.Han, C.Liang, J.Qiu. *Langmuir*, **24**, 11701 (2008)
89. Y.H.Li, Y.Zhu, Y.Zhao, D.Wu, Z.Luan. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 90 (2006)
90. X.Peng, Z.Luan, Z.Di, Z.Zhang, C.Zhu. *Carbon*, **43**, 880 (2005)
91. M.I.Kandah, J.L.Meunier. *J. Hazard. Mater.*, **146**, 283 (2007)
92. C.Chen, X.Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 9144 (2006)
93. Y.H.Li, Z.Luan, X.Xiao, X.Zhou, C.Xu, D.Wu, B.We. *Adsorp. Sci. Technol.*, **21**, 475 (2003)
94. Y.H.Li, J.Ding, Z.Lun, Z.Di, Y.Zhu, C.Xu, D.Wu, B.We. *Carbon*, **41**, 2787 (2003)
95. Y.H.Li, S.Wang, A.Cao, D.Zhao, X.Zhang, C.Xu, Z.Luan, D.Ruan, J.Liang, D.Wu, B.We. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 412 (2001)
96. Y.H.Li, S.Wang, X.Zhang, J.We, C.Xu, Z.Luan, D.Wu. *Mater. Res. Bull.*, **38**, 469 (2003)
97. J.Calderon, M.E.Navarro, M.E.Jimenez-Capdeville, M.A.Santos-Diaz, A.Golden, I.Rodriguez-Leyva, V.Borja-Aburto, F.Diaz-Barriga. *Environ. Res.*, **85**, 69 (2001)
98. M.Tuzen, M.Soylak. *J. Hazard. Mater.*, **147**, 219 (2007)
99. X.Wang, C.Chen, W.Hu, A.Ding, D.Xu, X.Zhou. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2856 (2005)
100. Y.We, Y.Li, Ji.Duan, C.Jing. *J. Hazard. Mater.*, **273**, 53 (2014)
101. Z.Lia, L.Wu. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **94**, 291 (2014)
102. Y.Tian, B.Gao, V.L.Morales, H.Chen, Y.Wang, H.Li. *Chemosphere*, **90**, 2597 (2013)
103. V.K.Gupta, T.A.Saleh. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 2828 (2013)
104. K.N.Tarun, K.B.Ashim, K.D.Sudip. *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 14 (2009)
105. S.Madden, M.F.Hochella, T.P.Luxton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4095 (2006)
106. S.Schelm, G.B.Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4346 (2003)
107. K.Pyrzynska. *Sep. Purif. Rev.*, **37**, 372 (2008)
108. M.F.F.Sze, V.K.C.Lee, G.McKay. *Desalination*, **218**, 323 (2008)
109. C.Li, Y.Zhang, X.Wang, J.Zhao, W.Chen. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 9731 (2011)
110. J.Hu, C.Chen, X.Zhu, X.Wang. *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1542 (2009)
111. B.Pan, B.Xing. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 9005 (2008)
112. S.Yang, J.Li, D.Shao, J.Hu, X.Wang. *J. Hazard. Mater.*, **166**, 109 (2009)
113. S.A.Ntim, S.Mitra. *J. Colloid Interface. Sci.*, **375**, 154 (2012)
114. G.Sheng, J.Li, D.Shao, J.Hu, C.Chen, Y.Chen, X.Wang. *J. Hazard. Mater.*, **178**, 333 (2010)
115. M.A.Salam, M.A.Gabal, A.Y.Obaid. *Synth. Met.*, **161**, 2651 (2012)
116. V.K.Gupta, S.Agarwal, T.A.Saleh. *Water Res.*, **45**, 2207 (2011)
117. W-W.Tang, G-M.Zeng, J-L.Gong, Y.Liu, X-Y.Wang, Y-Y.Liu, Z-F.Liu, L.Chen, X-R.Zhang, Tu-D-Zhu. *Chem. Eng. J.*, **211–212**, 470 (2012)
118. H.We, L.Xu, J.Ren, L.Jia. *Colloids Surf., A*, **405**, 38 (2012)
119. L.Yan, P.R.Chang, P.Zheng, X.Ma. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1919 (2012)
120. M.Sheibani, M.Ghaedi, F.Marahl, A.Ansari. *Des. Water Treat.*, **53**, 844 (2015)
121. I.Fenoglio, B.Fubini, E.M.Ghibaudi, F.Turci. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **63**, 1186 (2011)
122. T.Takada, R.Kurosaki, Y.Konno, S.Abe. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 3216 (2014)
123. S.H.Choudhury, M.A.Udding, N.Hasan, S.Alam, M.Mamunur, M.Rashid. *Carbon*, **4**, 161 (2012)
124. D.D.Shao, J.Hu, C.L.Chen, G.D.Sheng, X.M.Ren, X.K.Wang. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21524 (2010)
125. J.Hu, D.D.Shao, C.L.Chen, G.D.Sheng, J.X.Li, X.K.Wang, M.Nagatsu. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6779 (2010)
126. H.Y.Zhu, R.Jiang, L.Xiao, G.M.Zeng. *Biores. Technol.*, **101**, 5063 (2010)
127. P.R.Chang, P.Zheng, B.Liu, D.P.Anderson, J.Yu, X.Ma. *J. Hazard. Mater.*, **186**, 2144 (2011)
128. C.L.Chen, D.D.Shao, J.X.Li, X.K.Wang. *J. Hazard. Mater.*, **164**, 923 (2009)
129. L.Ai, C.Zhang, F.Liao, Y.Wang, M.Li, L.Meng, J.Jiang. *J. Hazard. Mater.*, **198**, 282 (2011)
130. X.S.Li, G.T.Zhu, Y.B.Luo, B.F.Yuan, Y.Q.Feng. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **45**, 233 (2013)
131. B.Ferrez-Lopez, A.Merkoci. *Microchim. Acta*, **179**, 1 (2012)
132. C.Herrero Latorre, J.Alvarez Mendez, J.Barciela Garcia, S.Garcia Martin, R.M.Pena Grecente. *Anal. Chim. Acta*, **749**, 16 (2012)
133. B.Socas-Rodriguez, A.V.Herrera-Herrera, M.Asensio-Ramos, J.Hernandez-Borges. *J. Chromatogr., A*, **1357**, 110 (2014)
134. M.Valcarnes, S.Cardenas, B.M.Simonet. *Anal. Chem.*, **79**, 4788 (2007)
135. A.V.Herrera-Herrera, M.A.Gonzales-Curbelo, J.Hernandez-Borges, M.A.Rodriguez-Delgado. *Anal. Chim. Acta*, **734**, 1 (2012)
136. X.Liang, S.Liu, S.Wang, Y.Guo, S.Jiang. *J. Chromatogr., A*, **1357**, 53 (2014)
137. R.P.Raffaella, B.J.Landu, J.D.Haris, S.G.Bailey, A.F.Hepp. *Mater. Sci. Eng.*, **116**, 233 (2005)
138. L.Meng, C.Fu, Q.Lu. *Prog. Nat. Sci.*, **19**, 801 (2009)
139. C.Y.Hu, Y.J.Xu, S.W.Duo, R.F.Zhang, M.S.Li. *J. Chin. Chem. Soc.*, **56**, 234 (2009)
140. K.A.Wepasnick, B.A.Smith, J.L.Bitter, D.H.Fairbrother. *Anal. Bioanal. Chem.*, **369**, 1003 (2010)
141. S.Wang. *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1146 (2009)
142. A.Hirsch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1853 (2002)

143. L.M.Ravelo-Perez, A.V.Herrera-Herrera, J.Hernandez-Borges, M.A.Rodriguez-Delgado. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 2618 (2010)
144. H.Wu, X.Wang, B.Liu, Y.Liu, S.Li, J.Lu, J.Tian, W.Zhao, Z.Yang. *Spectrochim. Acta, B*, **66**, 74 (2011)
145. Lopez-Garcia, R.E.Rivas, M.Hernandez-Cordoba. *Talanta*, **86**, 52 (2011)
146. M.Soylak, Y.E.Unsal. *J. AOAC Int.*, **94**, 1297 (2011)
147. M.Soylak, Y.E.Unsal. *J. AOAC Int.*, **92**, 1219 (2009)
148. S.G.Ozcan, N.Satiroglu, M.Soylak. *Food Chem. Toxicol.*, **48**, 2401 (2010)
149. H.-M.Yu, W.Sun, M.-L.Chen, Y.Tian, J.H.Wang. *Chin. J. Anal. Chem.*, **38**, 1721 (2010)
150. J.Alvarez-Mendez, J.Barciela-Garcia, R.M.Pena-Crecente, S.Csacia Martin. *Talanta*, **85**, 2361 (2011)
151. A.H.El-Sheikh, Y.S.Al-Degs, R.M.Al-As'ad, J.A.Sweileh. *Desalination*, **270**, 214 (2011)
152. C.-G.Yang, Y.Zhang, S.Wang, A.Chang. *Microchim. Acta*, **173**, 361 (2011)
153. R.Sitko, B.Sawitsza, E.Malicka. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **37**, 22 (2012)
154. N.V.Perez-Aguilar, P.E.Diaz-Flores, J.R.Rangel-Mendez. *J. Colloid Interface Sci.*, **364**, 279 (2011)
155. P.K.Kanaujia, D.Pardasani, A.K.Purohit, V.Tak, D.K.Dubey. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 9307 (2011)
156. Z.-J.Hu, Y.Cui, S.Liu, Y.Yuang, H.-W.Gao. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 1237 (2012)
157. Y.Cui, S.Liu, Z.-J.Hu, X.-H.Liu, H.-W.Gao. *Microchim. Acta*, **174**, 107 (2011)
158. R.Li, X.Chang, Z.Li, Z.Zang, Z.Hu, D.Li, Z.Tu. *Microchim. Acta*, **172**, 269 (2011)
159. J.Wang, X.Ma, G.Fang, M.Pan, X.Ye, S.Wang. *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1985 (2011)
160. S.Tajik, M.A.Taher. *Desalination*, **278**, 57, (2011)
161. M.Savio, B.Parodi, L.D.Martinez, P.Smichowski, R.A.Gil. *Talanta*, **85**, 245 (2011)
162. A.Stafiej, K.Pyrzynska. *Sep. Purif. Technol.*, **58**, 49 (2007)
163. K.Pyrzynska. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **29**, 718 (2010)
164. M.A.Tofighy, T.Mohammadi. *J. Hazard. Mater.*, **185**, 140 (2011)
165. W.Bonjob, M.Miro, M.A.Segundo, V.Cerda. *Anal. Chem.*, **83**, 5237 (2010)
166. M.Asensio-Ramos, G.D'Orazio, J.Hernandez-Borges, A.Rocco, S.Fanali. *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**, 1113 (2010)
167. I.Marquez-Sillero, E.Aquilera-Herrador, S.Cardenas, M.Valcarcel. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 1 (2010)
168. K.-J.Huang, S.Yu, J.Li, Z.-W.Wu, C.-Y.Wei. *Microchim. Acta*, **176**, 327 (2012)
169. X.Yang, Z.H.Zhang, J.X.Li, X.Chen, M.L.Zhang, L.J.Luo, S.Z.Yao. *J. Sep. Sci.*, **35**, 2414 (2012)
170. M.L.Polo-Luque, B.M.Simonet, M.Valcarcel. *Analyst*, **138**, 3786, (2013)
171. Z.H.Zhang, X.Yang, H.B.Zhang, M.L.Zhang, L.J.Luo, X.Chen, L.H.Nie. *Acta Polym. Sin.*, **12**, 1470, (2011)
172. A.V.Herrera-Herrera, L.M.Ravelo-Perez, J.Hernandez-Borges, M.M.Afonso, J.A.Palenzuela, M.A.Rodriguez-Delgado. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 5322 (2011)
173. P.Zhao, L.Wang, L.Zhou, F.Zhang, S.Kang, C.Pan. *J. Chromatogr., A*, **1225**, 12 (2012)
174. Q.Wu, Z.Li, C.Wang, C.Wu, W.Wang, Z.Wang. *Food Anal. Methods*, **4**, 559 (2011)
175. R.Su, X.Xu, X.Wang, D.Li, X.Li, H.Zhang, A.Yu. *J. Chromatogr., B*, **879**, 3423 (2011)
176. P.Y.Zhao, L.Wang, L.Zhou, F.Z.Zhang, S.Kang, C.P.Pan. *J. Chromatogr., A*, **1225**, 17 (2012)
177. M.M.Li, X.G.Liu, F.S.Dong, J.Xu, Z.G.Kong, Y.B.Li, Y.Q.Zheng. *J. Chromatogr., A*, **1300**, 95 (2013)
178. S.Zhou, H.Chen, B.Wu, C.Ma, Y.Ye. *Microchim. Acta*, **176**, 419 (2012)
179. N.Rastkari, R.Ahmadkhaniha. *J. Chromatogr., A*, **1286**, 22 (2013)
180. M.Moazzen, R.Ahmadkhaniha, M.E.Gorji, M.Yunesia, N.Rastraki. *Talanta*, **115**, 957 (2013)
181. J.Ding, Q.Gao, X.S.Li, W.Huang, Z.G.Shi, Y.Q.Feng. *J. Sep. Sci.*, **34**, 2498 (2011)
182. Y.Zhang, Z.Y.Hu, H.Q.Qin, F.J.Liu, K.Cheng, R.A.Wu, H.F.Zou. *Anal. Chem.*, **84**, 7038 (2013)
183. A.A.Ensafi, S.Rabiei, B.Rezaeia, A.R.Allafchian. *Anal. Methods*, **5**, 3903 (2013)
184. H.H.See, M.M.Sanagi, W.A.W.Ibrahim, A.A.Naim. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 1767 (2010)
185. L.Guo, H.K.Lee. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 9321 (2011)
186. Y.B.Lu, Q.Shen, Z.Y.Dai. *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 70 (2011)
187. H.Wu, X.C.Wang, B.Liu, J.Lu, B.X.Du, L.X.Zhang, J.J.Ji, Q.Y.Yue, B.P.Han. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 2911 (2010)
188. N.Dalali, M.Ashouri, S.Nakisa. *J. Iran. Chem. Soc.*, **9**, 181 (2012)
189. B.Parodi, M.Savio, L.D.Martinez, R.A.Gil, P.Smichowski. *Microchem. J.*, **98**, 225 (2011)
190. N.Rastkaria, R.Ahmadkhaniha, N.Samadi, A.Shafee, M.Yunesian. *Anal. Chim. Acta*, **662**, 90 (2010)
191. R.Ahmadkhaniha, N.Samadi, M.Salimi, P.Sarkhail, N.Rastkari. *Sci. World J.*, **2012**, 1 (2012)
192. A.Sarafraz-Yazdi, A.Amiri, C.Rounaghi, H.Eshtiagh-Hosseini. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 5757 (2011)
193. J.Zeng, J.Zou, X.Song, J.Chen, J.Li, B.Wang, Y.Wang, J.Ha, X.Chen. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 191 (2011)
194. Y.Sun, W.Y.Zhang, J.Xing, C.M.Wang, C.Y.Wu. *Anal. Bioanal. Chem.*, **401**, 1685 (2011)
195. Z.Es'haghi, M.Ebrahimi, M.S.Hosseinin. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 3400 (2011)
196. H.Bagheri, Z.Ayazi, H.Sistani. *Microchim. Acta*, **174**, 295 (2011)
197. J.Feng, M.Sun, L.Xu, J.Li, X.Liu, S.Jiang. *J. Sep. Sci.*, **34**, 2482 (2011)
198. L.Chen, W.Chen, C.Ma, D.Du, X.Chen. *Talanta*, **84**, 104 (2011)
199. Q.Li, Y.Ding, D.Yuan. *Talanta*, **85**, 1148 (2011)
200. N.Rastkari, R.Ahmadkhaniha, M.Yunesian, L.J.Baleh, A.Mesdaginia. *Food Add. Cont., Part A*, **27**, 1460 (2010)
201. F.Wu, W.Lu, J.Chen, W.Liu, L.Zhang. *Talanta*, **82**, 1038 (2010)
202. I.Minet, L.Hevesi, M.Azenha, J.Delhalle, Z.Mekhalif. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 2758 (2010)
203. H.Liu, L.Ji, J.Li, S.Liu, X.Liu, S.Jiang. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 2835 (2011)
204. C.M.Hussain, C.Saridata, S.Mitra. *J. Chromatogr., A*, **1185**, 161 (2008)
205. Q.Li, D.Yuan. *J. Chromatogr., A*, **1003**, 203 (2003)
206. M.Karwa, S.Mitra. *Anal. Chem.*, **78**, 2064 (2006)
207. D.Merli, A.Speltini, D.Ravelii, E.Quartarone, L.Costa, A.Profumo. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 7275 (2010)
208. A.Speltini, D.Merli, E.Quartarone, A.Profumo. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 2918 (2010)
209. C.M.Hussain, C.Saridara, S.Mitra. *RSC Adv.*, **1**, 685 (2011)
210. C.M.Hussain, C.Saridata, S.Mitra. *Anal. Chem.*, **82**, 5184 (2010)
211. L.Zhao, P.Ai, A.H.Duan, L.M.Yuan. *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 143 (2011)
212. A.Speltini, D.Merli, D.Dondi, G.Paganini, A.Profumo. *Anal. Bioanal. Chem.*, **403**, 1157 (2012)
213. A.F.Barbosa, M.G.Segatelli, A.C.Pereira, A.Santos, L.T.Kubota, P.O.Luccas, C.R.T.Tarley. *Talanta*, **71**, 1512 (2007)
214. A.Safavi, N.Maleki, M.M.Doroodmand. *Anal. Chim. Acta*, **675**, 207 (2010)
215. D.Ravelli, S.Montanaro, C.Tomasi, P.Galinetto, E.Quartarone, D.Merli, P.Mustarelli, M.Fagoni. *ChemPlusChem*, **77**, 210 (2012)
216. C.Andre, T.Gharbi, Y.C.Guillaume. *J. Sep. Sci.*, **32**, 1757 (2009)
217. A.G.Novikov, S.V.Stepanova, O.V.Rodinkov, V.N.Postnov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **69**, 1405 (1996) [*Журн. прикл. химии*, **69**, 1568 (1996)]
218. X.Liang, S.Liu, H.Liu, X.Liu, S.Jiang. *J. Sep. Sci.*, **33**, 3304 (2010)

219. S.D.Chambers, F.Svec, J.M.J.Frechet. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 2546 (2010)
220. C.Andre, R.Aljhani, T.Gharbi, Y.C.Guillaume. *J. Sep. Sci.*, **34**, 1221 (2011)
221. J.T.Yoo, H.Ozawa, T.Fujigaya, N.Nakashima. *Nanoscale*, **3**, 2517 (2011)
222. Y.Zhoung, W.Zhou, H.Zhu, X.Zeng, M.Ye, P.Zhang, Y.Zhu. *Anal. Chim. Acta*, **686**, 1 (2011)
223. C.Andre, G.Lenancker, Y.C.Guillaume. *Talanta*, **99**, 580 (2012)
224. C.Andre, D.Agiovlasileti, Y.C.Guillaume. *Talanta*, **85**, 2703 (2011)
225. Y.Kuboki, T.Koshikawa, H.Takita, R.Fujisawa, M.Lee, S.Abe, T.Akasaka, M.-H.Uo, F.Watari, R.Sammons. *Dental Mater. J.*, **29**, 369 (2010)
226. P.W.Stege, A.V.Lapierre, L.D.Martinez, G.A.Messina, L.L.Sombra. *Talanta*, **86**, 278 (2011)
227. J.-L.Chen, T.-L.Lu, Y.-C.Lin. *Electrophoresis*, **31**, 3217 (2010)
228. J.-L.Chen, Y.-C.Lin. *Electrophoresis*, **31**, 3949 (2010)
229. J.-L.Chen. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 715 (2010)
230. P.W.Stege, L.L.Sombra, G.Messina, L.D.Martinez, M.F.Silva. *Electrophoresis*, **31**, 2242 (2010)
231. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva, A.A.Firsov. *Science*, **36**, 666 (2004)
232. R.F.Service. *Science*, **324**, 875 (2009)
233. S.J.Guo, S.J.Dong. *Soc. Rev.*, **40**, 2644 (2011)
234. L.P.Biro, P.Nemez-Incze, P.Lambin. *Nanoscale*, **4**, 1824 (2012)
235. D.R.Dreyer, R.S.Ruoff, C.W.Bielawski. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 9336 (2010)
236. E.O.Pentsak, V.P.Ananikov. *Mendeleev Commun.*, **24**, 327 (2014)
237. G.X.Zhao, L.Jiang, Y.D.He, J.X.Li, H.L.Dong, X.K.Wang, W.P.Hu. *Adv. Mater.*, **23**, 3959 (2011)
238. S.Park, R.S.Ruoff. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2007)
239. E.D.Grayfer, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, S.-J.Kim, V.E.Fedorov. *Russ. Chem. Rev.*, **80**, 751 (2011) [*Ученые химии*, **80**, 784 (2011)]
240. L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, A.A.Artukh. *Russ. Chem. Rev.*, **83**, 251 (2014) [*Ученые химии*, **83**, 251 (2014)]
241. C.E.Banks, A.Crossley, C.Salter, S.J.Wilkins, R.G.Compton. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 500 (2006)
242. K.P.Loh, Q.L.Bao, G.Eda, M.Chhowalla. *Nat. Chem.*, **2**, 1015 (2010)
243. Y.Gao, Y.Li, L.Zhang, H.Huang, J.Hu, S.M.Shah, X.Su. *J. Colloid Interface Sci.*, **368**, 540 (2012)
244. J.C.Ma, D.A.Dougherty. *Chem. Rev.*, **97**, 1303 (1997)
245. Z.Pei, L.Li, L.Sun, S.Zhang, X.-Q.Shan, S.Yang, B.Wen. *Carbon*, **51**, 156 (2013)
246. X.Yang, J.Li, T.Ren, Y.Huang, X.Wang. *Colloids Surf., A*, **422**, 118 (2013)
247. S.-T.Yang, S.Chen, Y.Chang, A.Cao, Y.Liu, H.Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 24 (2011)
248. Y.Li, Q.Du, T.Liu, X.Peng, J.Wang, J.Sun, Y.Wang, S.Wu, Z.Wang, Y.Xia, L.Xia. *Chem. Eng. Res. Des.*, **91**, 361 (2013)
249. C.Wang, C.Feng, Y.Gao, X.Ma, Q.Wu, Z.Wang. *Chem. Eng. J.*, **173**, 92 (2011)
250. N.Li, M.Zheng, X.Chang, G.Li, H.Lu, L.Xue, L.Pan, J.Cao. *J. Solid State Chem.*, **184**, 953 (2011)
251. G.Zhao, J.Li, X.Ren, C.Chen, X.Wang. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 10454 (2011)
252. S.-T.Yang, Y.Chang, H.Wang, G.Liu, S.Chen, Y.Wang, Y.Liu, A.Cao. *J. Colloid Interface Sci.*, **351**, 122 (2010)
253. S.S.Smith, F.Ahmed, K.M.Gutierrez, D.F.Rodrigues. *Chem. Eng. J.*, **240**, 147 (2014)
254. W.Wu, Y.Yang, H.Zhou, T.Ye, Z.Huang, R.Liu, K.Kuang. *Water Air Soil Pollut.*, **224**, 1372 (2013)
255. J.Li, S.Zhang, C.Chen, G.Zhao, X.Yang, J.Li, X.Wang. *ACS Appl. Mater. Int.*, **4**, 4991 (2012)
256. L.Fan, C.Luo, M.Sun, H.Qui. *J. Mater. Chem.*, **22**, 24577 (2012)
257. L.Liu, C.Li, C.Bao, Q.Jia, P.Xiao, X.Liu, Q.Zhang. *Talanta*, **93**, 350 (2012)
258. G.Zhao, X.Ren, X.Gao, X.Tan, J.Li, C.Chen, Y.Huang, X.Wang. *Dalton Trans.*, **40**, 10945 (2011)
259. G.Zhao, T.Wen, X.Yang, S.Yang, J.Liao, J.Hu, D.Shao, X.Wang. *Dalton Trans.*, **41**, 6182 (2012)
260. Z.Li, F.Chen, L.Yuan, Y.Liu, Y.Zhao, Z.Chai, W.Shi. *Chem. Eng. J.*, **210**, 539 (2012)
261. Y.Sun, Q.Wang, C.Chen, X.Tan, X.Wang. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6020 (2012)
262. C.J.Madadrang, H.Y.Kim, G.Gao, N.Wang, J.Zhu, H.Feng, M.Coring, M.L.Kasner, S.Hou. *ACS Appl. Mater. Int.*, **4**, 1186 (2012)
263. Y.Ren, V.Yan, J.Feng, J.Ma, Q.Wen, N.Li, Q.Dong. *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 538 (2012)
264. Y.Ren, N.Yan, Q.Wen, Z.Fan, T.Wei, M.Zhang, J.Ma. *Chem. Eng. J.*, **175**, 1 (2011)
265. M.Liu, J.B.Shi, L.X.Zeng, T.Wang, Y.Q.Cai, G.B.Jiang. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 197 (2011)
266. V.Chandra, J.Park, Y.Chun, J.W.Lee, I.-C.Hwang, K.S.Kim. *ACS Nano*, **4**, 3974 (2010)
267. X.Luo, C.Wang, S.Luo, R.Dong, X.Tu, G.Zeng. *Chem. Eng. J.*, **187**, 45 (2012)
268. L.Fan, C.Luo, M.Sun, X.Li, H.Qui. *Colloids Surf., B*, **103**, 523 (2013)
269. N.Song, X.-L.Wu, S.Zhong, H.Lin, J.-R.Chen. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 197 (2011)
270. K.-J.Huang, Q.-S.Jing, C.-Y.Wei, Y.-Y.Wu. *J. Mol. Liq.*, **212**, 63 (2015)
271. Y.Wu, L.Chen, P.Mao, Y.Lu, H.Wang. *J. Sep. Sci.*, **35**, 3586 (2012)
272. H.Tabani, A.R.Fakhari, A.Shahsavani, M.Behbahani, M.Salarian, A.Bagheri, S.Nojavan. *J. Chromatogr., A*, **1300**, 227 (2013)
273. Y.Wang, S.Gao, X.Zang, J.Li, J.Ma. *Anal. Chim. Acta*, **716**, 112 (2012)
274. Q.Shen, L.Gong, J.T.Baibado, W.Dong, Y.Wang, Z.Dai, H.-Y.Cheung. *Talanta*, **116**, 770 (2013)
275. L.Chen, Y.Lu, S.Li, X.Lin, Z.Xu, Z.Dai. *Food Chem.*, **141**, 1383 (2013)
276. H.Zhang, W.P.Low, H.K.Lee. *J. Chromatogr., A*, **1233**, 16 (2012)
277. W.Guan, Z.Li, H.Zhang, H.Hong, N.Rebeyev, Y.Ye, Y.Ma. *J. Chromatogr., A*, **1286**, 1 (2013)
278. L.A.L.Tang, J.Wang, K.P.Loh. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10976 (2010)
279. Liu, J. Shi, J. Sun, T. Wang, L. Zeng, G. Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 5913 (2011)
280. J.-W. Liu, Q. Zhang, X.-W. Chen, J.-H. Wang. *Chem. – Eur. J.*, **17**, 4864 (2011)
281. M.Anastassiades, K.Matovski, S.J.Lehotay. *J. Chromatogr., A*, **1015**, 163 (2003)
282. K.Aguilar-Arteaga, J.A.Rodriguez, E.Barrado. *Anal. Chim. Acta*, **674**, 157 (2010)
283. L.Chen, T.Wang, J.Tong. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **30**, 1095 (2011)
284. R.Sitko, B.Zawisza, E.Malicka. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **51**, 33 (2013)
285. Z.Wang, C.Wang. *Chin. J. Chromatogr.*, **30**, 977 (2012)
286. S.Li, Z.Niu, X.Zhong, H.Yang, Y.Lei, F.Zhang, W.Hu, Z.Dong, J.Jin, J.Ma. *J. Hazard. Mater.*, **229–230**, 42 (2012)
287. Y.-B.Luo, Z.-G.Shi, Q.Gao, Y.-Q.Feng. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 1353 (2011)
288. Q.Wu, G.Zhao, C.Feng, C.Wang, Z.Wang. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 7936 (2011)
289. Z.Li, M.Y.Hou, S.S.Bai, C.Wang, Z.Wang. *Anal. Sci.*, **29**, 325 (2013)
290. W.Wang, X.Ma, Q.Wu, C.Wang, X.Zang, Z.Wang. *J. Sep. Sci.*, **35**, 2266 (2012)
291. Wang, Y.Li, Q.Wu, C.Wang, X.Zang, Z.Wang. *Anal. Methods*, **4**, 766 (2012)
292. G.Zhao, S.Song, C.Wang, Q.Wu, Z.Wang. *Anal. Chim. Acta*, **708**, 155 (2011)

293. Z.Li, S.S.Bai, M.Y.Hou, C.Wang, Z.Wang. *Anal. Lett.*, **46**, 1012 (2013)
294. Q.H.Wu, M.Liu, X.X.Ma, W.N.Wang, C.Wang, X.H.Zang, Z.Wang. *Microchim. Acta*, **177**, 23 (2011)
295. S.S.Bai, Z.Li, X.H.Zang, C.Wang, Z.Wang. *Chin. J. Anal. Chem.*, **41**, 1177 (2013)
296. A.A.Karamani, A.P.Douvalis, C.D.Stalikas. *J. Chromatogr., A*, **1271**, 1 (2013)
297. C.Y.Shi, J.R.Meng, C.H.Deng. *Chem. Commun.*, **48**, 2418 (2012)
298. D.Zhou, T.L.Zhang, B.H.Han. *Microporous Mesoporous Mater.*, **165**, 234 (2012)
299. Q.Liu, J.B.Shi, M.T.Cheng, G.L.Li, D.Cao, G.B.Jiang. *Chem. Commun.*, **48**, 1874 (2012)
300. W.N.Wang, R.Y.Ma, Q.H.Wu, C.Wang, Z.Wang. *J. Chromatogr., A*, **1293**, 20 (2013)
301. W.N.Wang, R.Y.Ma, Q.H.Wu, C.Wang, Z.Wang. *Talanta*, **109**, 133 (2013)
302. M.Sun, X.X.Ma, J.T.Wang, W.N.Wang, Q.H.Wu, C.Wang, Z.Wang. *J. Sep. Sci.*, **36**, 1478 (2013)
303. X.X.Ma, J.T.Wang, M.Sun, W.N.Wang, Q.H.Wu, C.Wang, Z.Wang. *Anal. Methods*, **5**, 2809 (2013)
304. H.Wei, W.S.Yang, Q.Xi, X.Chen. *Mater. Lett.*, **82**, 224 (2012)
305. Y.H.Xue, H.Chen, D.S.Yu, S.Y.Wang, M.Yardeni, Q.B.Dai, M.M.Guo, Y.Liu, F.Lu, J.Qu, L.M.Dai. *Chem. Commun.*, **47**, 11689 (2011)
306. C.X.Wu, C.Wang, Z.Wang. *Chin. J. Chromatogr.*, **29**, 6 (2011)
307. J.Chen, J.Zou, J.Zeng, X.Song, J.Ji, Y.Wang, J.Ha, X.Chen. *Anal. Chim. Acta*, **678**, 44 (2010)
308. G.Zhao, S.Song, C.Wang, Q.Wu, Z.Wang. *Anal. Methods*, **3**, 2929 (2011)
309. Q.Wu, C.Feng, G.Zhao, C.Wang, Z.Wang. *J. Sep. Sci.*, **35**, 193 (2012)
310. H.Zhang, H.K.Lee. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 4509 (2011)
311. H.Zhang, H.K.Lee. *Anal. Chim. Acta*, **742**, 67 (2012)
312. S.Zhang, Z.Du, G.Li. *J. Chromatogr., A*, **1260**, 1 (2012)
313. J.Zou, X.Song, J.Ji, W.Xu, J.Chen, Y.Jiang, Y.Wang, X.Chen. *J. Sep. Sci.*, **34**, 2765 (2011)
314. V.K.Ponnusamy, J.-F.Jen. *J. Chromatogr., A*, **1218**, 6861 (2011)
315. Y.B.Luo, J.S.Cheng, Q.Ma, Y.Q.Feng, J.H.Li. *Anal. Methods*, **3**, 92 (2011)
316. L.Xu, J.Feng, J.Li, X.Liu, S.Jiang. *J. Sep. Sci.*, **35**, 93 (2012)
317. L.Xu, J.Feng, X.Liang, J.Li, S.Jiang. *J. Sep. Sci.*, **35**, 1531 (2012)
318. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалева, Д.Б.Фурман. *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003
319. Q.Qu, Y.Shen, C.Gu, Z.Gu, Q.Gu, C.Wang, X.Hu. *Anal. Chim. Acta*, **757**, 83 (2012)
320. Y.-B.Luo, B.-F.Yuan, Q.-W.Yu, Y.-Q.Feng. *J. Chromatogr., A*, **1268**, 9 (2012)
321. X.L.Dong, J.S.Cheng, J.H.Li, Y.S.Wang. *Anal. Chem.*, **82**, 6208 (2010)
322. J.Zhang, X.L.Dong, J.S.Cheng, J.H.Li, Y.S.Wang. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **22**, 1294 (2011)
323. Y.Liu, J.Y.Liu, C.H.Deng, X.M.Zhang. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 3223 (2011)
324. X.Z.Zhou, Y.Y.Wei, Q.Y.He, F.Boey, O.C.Zhang, H.Zhang. *Chem. Commun.*, **46**, 6975 (2010)
325. B.Gulbakan, E.Yasun, N.I.Shukoor, Z.Zhu, M.X.You, X.H.Tan, H.Sanchez, D.H.Powell, H.J.Dai, W.H.Tan. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17408 (2010)
326. V.Y.Dolmatov. *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 339 (2007) [*Успехи химии*, **76**, 375 (2007)]
327. В.Ю.Долматов. *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза*. СПбГПУ, Санкт-Петербург, 2003
328. V.Y.Dolmatov. *Russ. Chem. Rev.*, **70**, 607 (2001) [*Успехи химии*, **70**, 687 (2001)]
329. G.V.Lisichkin, I.I.Kylakova, Y.V.Gerasimov, A.V.Karpukhin, R.Y.Yakovlev. *Mendeleev Commun.*, **19**, 309 (2009)
330. B.V.Spitsyn, S.A.Denisov, N.A.Skorik, A.G.Chopurova, S.A.Parkaeva, L.D.Belyakova, O.G.Larionov. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 123 (2010)
331. L.D.Belyakova, A.N.Kudinova, A.O.Larionova, O.G.Larionov, B.V.Spitsyn. *Russ. J. Phys. Chem.*, **82**, 420 (2008) [*Журн. физ. химии*, **82**, 503 (2008)]
332. S.N.Lanin, A.A.Bannykh, N.V.Kovaleva. *Russ. J. Phys. Chem.*, **87**, 1550 (2013) [*Журн. физ. химии*, **87**, 1559 (2013)]
333. O.A.Besedina, A.N.Eremenko, N.V.Kiridenko, I.I.Obraztsova, E.S.Samchinskaya. *Russ. J. Appl. Chem.*, **79**, 1940 (2006) [*Журн. прикл. химии*, **79**, 1963 (2006)]
334. N.M.Gibson, T.J.M.Luo, O.Shenderova, V.J.Choi, Z.Fitzgerald, D.W.Brenner. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 234 (2010)
335. N.M.Gibson, T.J.M.Luo, O.Shenderova, A.P.Koscheev, D.W.Brenner. *J. Nanopart.*, **14**, 700 (2012)
336. G.P.Bogatyreva, M.A.Marinich, V.L.Gvyazdovskaya. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 2002 (2000)
337. A.A.Peristyuy, O.N.Fedyanina, B.Paull, P.N.Nesterenko. *J. Chromatogr., A*, **1357**, 68 (2014)
338. O.N.Fedyanina, P.N.Nesterenko. *Russ. J. Phys. Chem.*, **84**, 3, (2010) [*Журн. физ. химии*, **84**, 550 (2010)]
339. P.N.Nesterenko, O.N.Fedyanina. *J. Chromatogr., A*, **1217**, 498 (2010)
340. G.V.Lisichkin, V.V.Korol'kov, B.N.Tarasevich, I.I.Kulakova, A.V.Karpukhin. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **55**, 2212 (2006) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 2130 (2006)]
341. А.В.Карпукхин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2012
342. C.-H.Hung, L.A.Wiest, B.Singh, A.Diwan, M.J.C.Valentim, J.M.Christensen, R.S.Davis, A.J.Miles, D.S.Jensen, M.A.Vail, A.E.Dadson, M.R.Linford. *J. Sep. Sci.*, **36**, 3821 (2013)
343. K.V.Purto, A.P.Puzyr', V.S.Bondar'. *Dokl. Biochem. Biophys.*, **419**, 72 (2008) [*Докл. АН*, **419**, 560 (2008)]
344. H.-D.Wang, C.H.Niu, Q.Yang, I.Badea. *Nanotechnology*, **22**, 10 (2011)
345. V.B.Aleskovskii, S.G.Klochev, A.D.Misharev, A.I.Romanychev. *Russ. J. Appl. Chem.*, **76**, 943 (2003) [*Журн. прикл. химии*, **76**, 973 (2003)]
346. Патент РФ № 2325412 (2008)
347. V.N.Postnov, Ya.V.Peretrukhina, A.G.Novikov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **86**, 662 (2013) [*Журн. прикл. химии*, **86**, 715 (2013)]
348. Патент РФ № 2172731 (2001)
349. В.Н.Постнов, В.Б.Алесковский. *Вестн. СПбУ. Сер. 4*, (2), 5 (2006)
350. В.Н.Постнов, А.Г.Новиков, Д.С.Карпов, В.А.Неганов. *Вестн. СПбУ. Сер. 4*, (4), 107 (2006)
351. О.В.Родинков, Д.С.Карпов, Л.Н.Москвин. *Вестн. СПбУ. Сер. 4*, (4), 77 (2007)
352. В.Н.Постнов, В.А.Неганов, Н.С.Чихачева. *Вестн. СПбУ. Сер. 4*, (4), 129 (2007)
353. В.Н.Постнов, В.А.Неганов. *Нанотехника*, **12**, 16 (2007)
354. V.G.Berezkin, N.S.Nikitina. *Russ. Chem. Rev.*, **40** 456 (1971) [*Успехи химии*, **40**, 927 (1971)]
355. Л.Н.Москвин, В.А.Мельников, В.Н.Епимахов. *Радиохимия*, **22**, 194 (1980)
356. R.Hayes, A.Ahmed, T.Edge, H.Zhang. *J. Chromatogr., A*, **1367**, 36 (2014)
357. J.de Zeew, J.Luong. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **21**, 594 (2002)
358. J.Weiss, D.Jensen. *Anal. Bioanal. Chem.* **376**, 81 (2003)
359. J.J.Kirkland, F.A.Truszkowski, C.H.Dilks, G.S.Engel. *J. Chromatogr., A*, **890**, 3 (2000)
360. O.A.Fillipov, O.A.Tichomirova, G.I.Tsizin. *J. Anal. Chem.*, **58**, 398 (2003) [*Журн. аналит. химии*, **58**, 454 (2003)]
361. Ю.А.Золотов, Г.И.Цизин, С.Г.Дмитриенко, Е.И.Моросанова. *Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе*. Наука, Москва, 2007
362. L.N.Moskvin, O.V.Rodinkov. *J. Anal. Chem.*, **59**, 1165 (2004) [*Журн. аналит. химии*, **59**, 1283 (2004)]
363. O.V.Rodinkov, D.S.Karpov, L.N.Moskvin. *J. Anal. Chem.*, **62**, 1118 (2007) [*Журн. аналит. химии*, **59**, 1238 (2007)]
364. O.V.Rodinkov, A.S.Bugaichenko, A.Y.Vlasov. *Talanta*, **119**, 407 (2014)