

УДК 666.233

И.И. Кулакова¹, В.В. Корольков¹, кандидаты химических наук; **А.В. Карпец¹;**
О.Г. Ларионов², Г.В. Лисичкин¹, доктора химических наук

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО ДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

The sorption-chromatographic properties of modified porous dispersed diamond (PDD) with H- and C₁₆H₃₃-groups on its surface have been studied by gas and liquid chromatography at the first time. Retaining times have been measured, adsorption isotherms have built, Henry constants and thermodynamic adsorption characteristics have been calculated. It has been indicated that two kinds of adsorption centers are present on PDD–H surface. This surface is capable to the specific interactions more than PDD–C₁₆H₃₃ surface. The later sorbent is stable in high alkaline media.

Введение

Расширение области применения хроматографии в значительной мере связано с созданием новых поколений сорбентов с высокими кинетическими характеристиками и разнообразными термодинамическими свойствами. В различных вариантах хроматографии широко применяются сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов. Это обусловлено большим количеством как непосредственно кремнеземов, так и методов, с помощью которых направленно модифицируется их поверхность с созданием мономолекулярного слоя привитого вещества с заданными сорбционными характеристиками [1]. Однако для всех этих сорбентов взаимосвязь якорной группы модификатора и поверхности осуществляется за счет системы связей Si–O–Si–C с невысокой гидролитической стойкостью, что не позволяет проводить анализ в сильно щелочных или кислых средах. Обычно диапазон действия этих сорбентов в единицах pH составляет ~2–9. В этой связи актуальными являются поиск и разработка сорбентов с гидролитически стойкой системой взаимосвязей поверхностных групп и якорной группы модификатора, одновременно удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ. Перспективными материалами для создания подобных сорбентов могут быть дисперсные алмазы, поскольку в них связь якорной группы с поверхностью может осуществляться за счёт гидролитически устойчивой C–C связи.

Исследователями [2] было предложено использовать синтетические алмазы для разделения агрессивных газов. Однако применение синтетических алмазов в ВЭЖХ сдерживалось доступностью алмазных материалов с высокоразвитой поверхностью. В последние десятилетия стали широко доступны синтетические алмазы детонационного синтеза (наноалмазы), удельная поверхность которых достигает 300–400 м²/г [3]. Однако обычно алмазные наночастицы образуют агрегаты, размер которых изменяется от 0,1 до нескольких десятков и даже сотен микрон. При этом крупные агрегаты механически непрочные и разрушаются, например, под действием ультразвука, до субмикронных (~0,2 мкм), более прочных агрегатов. Отсюда очевидно, что из-за размера таких агрегатов и их механической непрочности наноалмазы малоприспособны в качестве сорбента для ВЭЖХ.

Специалистами компании «Алит» (Украина) разработана методика получения алмазных спеков, или пористых дисперсных алмазов (PDD) [4]. Путем спекания наноалмазов при давлении 4–12 ГПа и температуре 1000–3000 °С, а также последующего дробления компактов получают различные узкие фракции порошка PDD, который обладает всеми свойствами классического алмаза (высокой термической и химической стабильностью) и, в то же время,

имеет развитую удельную поверхность (до 200 м²/г) с узким распределением нанопор (1–7,5 нм) по радиусам и существенную механическую прочность частиц (твердость по Виккерсу HV ~ 10 ГПа). Такой PDD представляет собой перспективный сорбент для ВЭЖХ.

В литературе имеются сведения об исследовании физико-химических свойств наноалмазов методами жидкостной и газовой хроматографии. Например, изучено удерживание ряда ароматических соединений в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ на PDD [5, 6]. При использовании воды в качестве элюента наблюдали следующий порядок элюирования для колонки размером 100×4,6 мм при объемной скорости 1 мл/мин: бензол (1,99 мин) < метилбензоат (3,1 мин) < анилин (3,27 мин) < фенол (5,90 мин). В этих условиях бензойная кислота не элюировалась из хроматографической колонки. Авторы обнаружили корреляцию между диэлектрической проницаемостью и продолжительностью удерживания этих соединений. Однако не приводятся хроматограммы в ОФ ВЭЖХ, а единственное разделение веществ получено в варианте НФ ВЭЖХ для о- и п-ксилолов, но пики при этом не разрешены и задний фронт хроматограммы размыт. Вероятно, отсутствие других хроматограмм связано с низкой эффективностью хроматографической колонки или неудачным выбором условий разделения. Возможной причиной низкой эффективности колонки могла быть также полифункциональность поверхности PDD.

Изучены общие закономерности удерживания различных веществ на PDD в НФ и ОФ вариантах ВЭЖХ, а также ионной хроматографии [7, 8]. Главной проблемой при использовании этих колонок была их низкая проницаемость и, следовательно, высокое рабочее давление на входе в колонку, что уменьшило количество элюентов по их вязкости. Впервые удалось разделить пятикомпонентную смесь в НФ и трехкомпонентную смесь в ОФ ВЭЖХ, отмечена высокая селективность относительно алкилбензолов и полярных сорбентов в НФ ВЭЖХ.

Ранее [9] было оценено влияние химического модифицирования поверхности PDD гидридными, гексильными и ацетильными группами на их сорбционные свойства; изучена адсорбция толуола, о-дихлорбензола, бромбензола, бензофенона и анизола; установлено, что бензофенон необратимо удерживается на всех сорбентах; показано, что наивысшими адсорбционными свойствами обладает ацетилованный PDD.

В этой связи важную роль приобретают химические и физико-химические методы направленного модифицирования поверхности PDD в целях получения на поверхности алмазного материала преимущественно монофункционального слоя привитого поверхностного соединения и изучение сорбционно-хроматографических свойств модифицированной поверхности PDD.

Объекты и методы исследования

В работе был использован PDD производства «Алит» (Украина). Результаты исследования структурных характеристик, атомной структуры и химии поверхности PDD, исходного и модифицированного методом ковалентной прививки, подробно описаны в [10]. Согласно данным ИК-спектроскопии на поверхности немодифицированного PDD находятся различные кислородсодержащие группы, и в случае использования его в качестве сорбента это будет обуславливать множество специфических взаимодействий аналитов с поверхностью, тем самым существенно снижая селективность действия сорбента. Для монофункционализации поверхности PDD был подвергнут обработке водородом при температуре 800 °С в течение 5 ч (образец PDD-H), дальнейшему жидкофазному фотохимическому хлорированию молекулярным хлором (в течение 10 ч, *hν*) и взаимодействию с *n*-C₁₆H₃₃Li (при температуре –10 °С, в течение 9 ч, эфир), что позволило получить алмаз с привитыми гексадецильными группами – образец PDD-C₁₆H₃₃ [10].

Сорбционные и хроматографические свойства PDD исследовали с помощью хроматографии. В случае газовой хроматографии (ГХ) для изучения термодинамических характеристик взаимодействия молекул различной природы с поверхностью PDD использовали следующие соединения: алканы (*n*-C₆ – *n*-C₁₀), бензол, толуол, ацетонитрил, метиловый, этило-

вый и пропиловый спирты, ацетон и нитрометан, т. е. соединения, для которых характерны различные типы взаимодействий: дисперсионные, протоно- и электронодонорные, протоно- и электроноакцепторные.

ГХ исследования проводили на хроматографе 3700 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот особой чистоты. Опыты проводили при избыточном давлении газа-носителя на входе в колонку 9,81 кПа. Пробы адсорбатов в некоторых случаях разбавляли воздухом до достижения предела чувствительности прибора. Измерения проводили на металлических колонках (длиной 25 см и внутренним диаметром 2 мм), заполненных наполнителем для газовой хроматографии CHROMATON-N-AW-DMCS (размер частиц – 0,40–0,63 мм) с иммобилизованным на нем PDD (в количестве 10% масс.). Общая масса насадки – 0,4 г. Температуру колонок поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °С.

В случае жидкостной хроматографии (ЖХ) в качестве тестовых соединений были взяты органические вещества, различающиеся природой заместителей в ароматическом ядре (толуол, анизол, о-дихлорбензол, бензонитрил, нитробензол, пиридин, бензиловый спирт, фенол, бензойная кислота и бензиламин) и поэтому способные к специфическим взаимодействиям с поверхностью сорбента. Элюентами служили изооктан и дихлорметан. Использовали хроматографическую систему, состоящую из насоса высокого давления «Gilson» (модель 302), инжектора (Rheodyne 7725 Sample Loop) с дозирующими петлями на 500 и 20 мкл, спектрофотометрического детектора (UV VIS DETECTOR LCD 2563; $\lambda = 254$ нм) и стальной колонки (длиной 80 мм и внутренним диаметром 2 мм). Скорость потока элюента – 300 мкл/мин. Колонку заполняли сухим способом. Масса сорбента – 0,18–0,20 г.

Продолжительность удерживания измеряли в аналитическом режиме работы колонки; использовали 1%-ные (об.) растворы веществ в количестве 20 мкл. Для расчета изотерм адсорбции были получены хроматограммы при большом избытке вводимого исследуемого соединения, из которых были построены выходные кривые, а затем – изотермы адсорбции по методике, описанной в [11]. Для получения выходных кривых в каждой точке хроматограммы рассчитали объемную долю вещества в конкретные моменты с учетом того, что началу элюирования вещества соответствует вводимая избыточная концентрация вещества. Для каждой выбранной объемной доли определили площадь под выходной кривой – φ_t , величину $V \cdot \varphi$ и $V_{\text{кол}}$ как площадь под выходной кривой от момента начала пуска вещества, и рассчитали величину адсорбции по формуле

$$a = (\varphi_t + V \cdot \varphi - V_{\text{кол}} \cdot \varphi) \cdot \frac{1}{g},$$

где a – величина адсорбции, моль/г; φ_t – количество адсорбированного вещества, вышедшего из колонки к моменту t , моль; $V \cdot \varphi$ – количество адсорбированного вещества, оставшегося в колонке к моменту t , моль; $V_{\text{кол}}$ – колоночный объем; φ – объемная концентрация вещества в данный момент времени, моль/мл; g – масса адсорбента, г.

Известно, что при достаточно высоких температурах колонки и малых пробах изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия K . При этом хроматографические пики симметричны, а продолжительность и объем удерживания перестают зависеть от величины пробы. В этих условиях определили удельный удерживаемый объем V_g каждого вещества по формуле [12]

$$V_g = t_R' \cdot F_{T_c} \cdot \frac{P_a \cdot T}{P_0 \cdot T_c} \cdot j \cdot \frac{1}{g}$$

где $t_R' = t_R - t_m$ (t_R – продолжительность удерживания сорбата, с; t_m – продолжительность удерживания несорбирующегося вещества, т. е. мертвое время в работе; в качестве такого вещества использовали метан); T_c – температура колонки, К; F_{T_c} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки, см³/мин, измеренная мыльно-пленочным расходомером при комнатной температуре T , К, и атмосферном давлении в момент измерения P_a , Па; j – по-

правка на сжимаемость подвижной газовой фазы в колонке, коэффициент Джеймса–Мартина.

По экспериментальным данным рассчитали также термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), в частности изменение дифференциальной мольной внутренней энергии адсорбции малого (нулевого) количества этого вещества $-\Delta U$, равное дифференциальной теплоте адсорбции ΔQ . Это было возможно потому, что при условии постоянства объема системы, которое и выполняется в газохроматографическом эксперименте, тепловой эффект процесса равен изменению внутренней энергии системы, т. е. $\Delta Q = -\Delta U$, и может быть получен непосредственно из газохроматографических данных. В случае адсорбции идеальных газов для константы адсорбционного равновесия справедливо равенство

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Внутренняя энергия изменяется с повышением температуры незначительно, поэтому $\ln K = A + B/T$,

где $A = (\Delta S^0 + R)/R$ – энтропийная константа; $B = Q/R$ – константа, связанная с дифференциальным мольным изменением внутренней энергии.

Для специфически сорбирующихся веществ вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta(-\Delta U)$ в общую энергию адсорбции оценивали по разности значений $-\Delta U$ данного вещества и неспецифически сорбирующегося (гипотетического) нормального алкана с таким значением полярности α : $\Delta(-\Delta U) = -\Delta U - (-\Delta U_{\text{н-алкана}})$.

Результаты и их обсуждение

Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза. Продолжительность удерживания ряда различающихся полярностью тестовых соединений на образцах PDD-H и PDD-C₁₆H₃₃, измеренная методом ЖХ из двух элюентов, различающихся полярностью – дихлорметана (ДХМ) и изооктана, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение времен удерживания ряда соединений на PDD-H и PDD-C₁₆H₃₃

Соединение	Диэлектрическая проницаемость	Продолжительность удерживания, мин, на сорбентах			
		PDD-H	PDD- C ₁₆ H ₃₃		
			до обработки NaOH		после обработки NaOH
		из ДХМ	из ДХМ	из изооктана	из ДХМ
Толуол	2,38	1,61	1,41	1,41	1,39
Анизол	4,33	1,72	1,41	6,18	1,42
о-Дихлорбензол	10,12	1,81	1,42	–	1,44
Бензонитрил	25,9	1,89	1,31	15,34	1,35
Нитробензол	35,6	1,92	1,41	20,53	–

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что на сорбентах PDD-H наблюдается закономерное увеличение продолжительности удерживания при увеличении полярности (диэлектрической проницаемости) тестовых веществ. На сорбентах PDD-C₁₆H₃₃ продолжительность удерживания для изученных веществ (за исключением бензонитрила) одинакова, а при замене элюента ДХМ на неполярный изооктан резко увеличивается. Это свидетельствует о том, что поверхность модифицированного сорбента PDD-C₁₆H₃₃ более однородна и нейтральна, чем PDD-H, но все же довольно полярна. Для проверки стабильности привитого слоя сорбент PDD-C₁₆H₃₃ был обработан 0,2 М раствором NaOH в течение суток. После обработки продолжительность удерживания практически не изменилась, что свидетельствует о гидролитической стабильности привитого слоя в сильнощелочной среде.

Продолжительность полного элюирования сильнополярных соединений (фенол, бензойная кислота, бензиловый спирт, бензиламин) из колонки составляет 1–7 ч. По-видимому, это обусловлено остаточными группами –ОН на поверхности сорбентов. Действительно, после обработки поверхности PDD-C₁₆H₃₃ уксусной кислотой продолжительность удерживания резко снижается (до 1,5 мин), что связано с блокированием поверхностных гидроксильных групп в результате образования водородных связей с молекулами уксусной кислоты.

Также были получены хроматограммы в условиях большого избытка вводимых тестовых веществ, что позволило построить изотермы адсорбции (рис. 1) и рассчитать константы Генри, характеризующие взаимодействие адсорбат–адсорбент (табл. 2). Для тестовых соединений – толуол, анизол, о-дихлорбензол, бензонитрил, – общий вид изотерм адсорбции на каждом из сорбентов одинаков, однако изотерма адсорбции на сорбенте PDD-H имеет два прямолинейных участка, а на сорбенте PDD-C₁₆H₃₃ линейна во всем интервале концентраций и параллельна второму участку изотермы адсорбции.

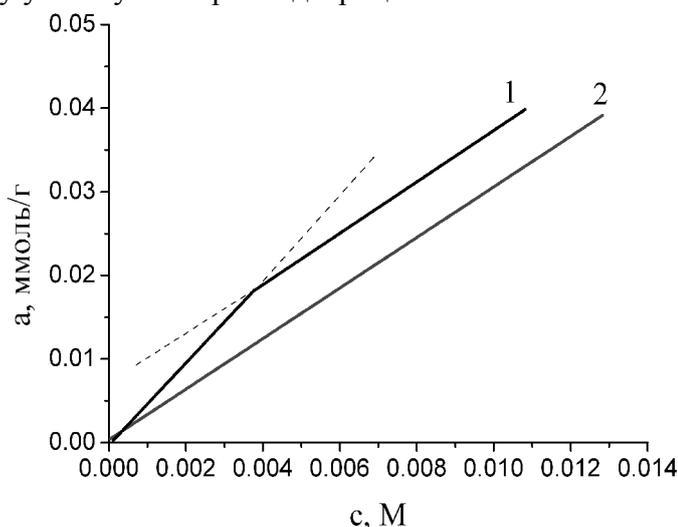


Рис. 1. Общий вид изотерм адсорбции тестовых соединений из CH₂Cl₂ на PDD-H (1) и PDD-C₁₆H₃₃ (2)

Таблица 2. Значения констант Генри для сорбентов PDD-H и PDD –C₁₆H₃₃

Соединение	PDD-H		PDD-C ₁₆
	K ₁ , мл/г	K ₂ , мл/г	K, мл/г
Толуол	5,35	3,19	3,41
Анизол	6,56	3,19	3,56
о-Дихлорбензол	8,19	4,20	3,73
Бензонитрил	9,57	4,04	4,33

Значения K₂ на PDD-H и K на PDD-C₁₆H₃₃ для каждого из тестовых соединений очень близки. Причем при переходе от толуола к бензонитрилу значения K₁ на PDD-H увеличиваются почти в 2 раза, тогда как K₂ на PDD-H и K на PDD-C₁₆H₃₃ увеличиваются не более чем на 25 %. Этот факт свидетельствует о том, что на поверхности сорбента PDD-H имеются два типа адсорбционных центров, а прививка гексадецильного радикала делает поверхность PDD более однородной.

Термодинамические характеристики адсорбции. Согласно данным, полученным с использованием метода ГХ, были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции ряда тестовых соединений (табл. 3 и 4).

Таблица 3. Значения V_g , Q и ΔS° адсорбции тестовых веществ на PDD-H

Адсорбат	V_g при 523 К, см ³ /г	Q , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	66	39 ± 2	-58 ± 4
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	186	48 ± 4	-67 ± 6
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	471	52 ± 3	-72 ± 5
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	1578	65 ± 5	-81 ± 8
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	4443	70 ± 10	-82 ± 19
C ₆ H ₆	240	49 ± 2	-67 ± 4
C ₆ H ₅ CH ₃	807	16 ± 2	-8 ± 2
CH ₃ CN	249	68 ± 14	-101 ± 27
(CH ₃) ₂ CO	147	61 ± 7	-94 ± 13
CH ₃ NO ₂	288	134 ± 23	-228 ± 42

Таблица 4. Значения V_g , Q и ΔS° адсорбции тестовых веществ на PDD-C₁₆H₃₃

Адсорбаты	V_g при 523 К, см ³ /г	Q , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	25	35 ± 3	-56 ± 6
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	63	40 ± 2	-60 ± 4
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	171	50 ± 3	-83 ± 5
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	765	63 ± 3	-92 ± 5
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1026	69 ± 8	-97 ± 16
C ₆ H ₆	72	37 ± 3	-52 ± 6
C ₆ H ₅ CH ₃	138	54 ± 8	-80 ± 17
CH ₃ CN	27	46 ± 2	-76 ± 3
(CH ₃) ₂ CO	15	61 ± 3	-112 ± 7
CH ₃ NO ₂	69	26 ± 3	-30 ± 7

Зависимости теплот адсорбции углеводородов Q на исследуемых адсорбентах от их поляризуемости α показаны на рис. 2.

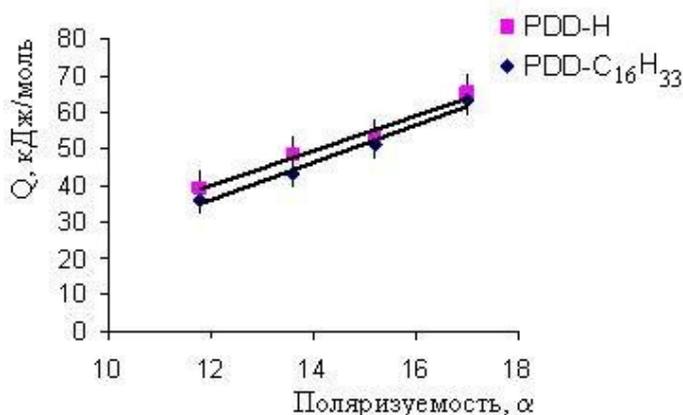


Рис. 2. Зависимость теплоты адсорбции Q (кДж/моль) от поляризуемости *n*-алканов.

Для нормальных углеводородов наблюдается линейная зависимость Q от α ; при этом теплоту адсорбции на двух сорбентах с учетом ошибки измерений можно считать одинаковой. Это указывает на одинаковую плотность адсорбционных центров на поверхностях сорбентов PDD-H и PDD-C₁₆H₃₃, ответственных за неспецифические взаимодействия. Показано, что алкилирование поверхности приводит к существенному изменению удельных удерживаемых объемов для всех исследованных веществ, способных к специфическим взаимодей-

ствиям. По теплоте адсорбции некоторых тестовых адсорбатов был оценен вклад специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции (табл. 5).

Таблица 5. Вклады специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции

Адсорбат	ΔU^0 , кДж/моль	
	PDD-H	PDD-C ₁₆ H ₃₃
C ₆ H ₆	10	9
(CH ₃) ₂ CO	15	14
CH ₃ CN	53	32
CH ₃ NO ₂	91	27

Из данных табл. 5 видно, что вклад энергии адсорбции бензола для исследованных адсорбентов приблизительно одинаков, т. е. количество адсорбционных центров, ответственных за π - π -взаимодействия, различается несущественно. В то же время вклад специфического взаимодействия нитрометана и ацетонитрила на PDD-H значительно больше, чем на PDD-C₁₆H₃₃, т. е. на поверхности PDD-H большее количество активных функциональных групп, ответственных за донорно-акцепторное взаимодействие. Для исследованных адсорбентов PDD-C₁₆H₃₃ теплота адсорбции спиртов закономерно увеличивается от метанола к этанолу, а для PDD-H наблюдается обратная зависимость, причем очень сильно удерживается метанол (табл. 6).

Таблица 6. Теплоты адсорбции спиртов на образцах PDD-H и PDD-C₁₆H₃₃

Спирт	Q, кДж/моль	
	PDD-H	PDD-C ₁₆ H ₃₃
CH ₃ OH	63 ± 8	60 ± 5
C ₂ H ₅ OH	49 ± 4	66 ± 2
C ₃ H ₇ OH	39 ± 3	88 ± 6

Подобное поведение спиртов в случае PDD-C₁₆H₃₃ объясняется увеличением дисперсионных взаимодействий при переходе от метанола к пропанолу из-за увеличения размера углеводородного радикала, а в случае PDD-H, поверхность которого, как было показано ранее, является бифункциональной, основной вклад вносят взаимодействия между поверхностными OH-группами и спиртовыми гидроксилами. Подобные взаимодействия в случае PDD-C₁₆H₃₃ затруднены вследствие блокировки поверхностных гидроксидов объемными углеводородными радикалами и основным является вклад дисперсионных взаимодействий углеводородных радикалов спирта и привитого слоя.

Выводы

1. Впервые методами газовой и жидкостной хроматографии исследованы сорбционные и хроматографические свойства модифицированного пористого дисперсного алмаза PDD (с H- и C₁₆H₃₃-группами на поверхности) и установлено, что сорбент с привитым слоем гексадецильных групп стабилен в сильнощелочных средах.

2. Измерена продолжительность удерживания, получены изотермы адсорбции, рассчитаны константы Генри и термодинамические характеристики адсорбции. Показано, что на поверхности PDD-H находятся два типа адсорбционных центров и в большей мере, чем в случае PDD-C₁₆H₃₃, наблюдаются специфические взаимодействия.

Литература

1. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан и др. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

2. Hirschmann R.P., Mariani T.L. Synthetic diamond – a solid adsorbent for corrosive gases // J. Chromatogr. A. – 1968. – 34, N 1. – P. 78–80.
3. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – С-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2003. – 344 с.
4. Effect of sintering on structure of nanodiamond / G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko et al. // Diamond Relat. Mater. – 2005. – 14. N 10. – P. 1721–1729.
5. Patel B.A., Rutt K.J., Padalko V.I., Mikhalovsky S.V. Use of industrial diamonds in HPLC // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 6. С. 51 – 54.
6. Patel B.A., Rutt K.J., Padalko V.I., Mikhalovsky S.V. Nanoporous diamonds as stationary phase for HPLC // Pittcon 2005. – Orlando, Florida, February 2005. – P. 1–11.
7. Nesterenko P. N., Fedyanina O. N., Volgin Yu. V. Microdispersed sintered nanodiamonds as a new stationary phase for high-performance liquid chromatography // Analyst, – 2007. – 132. – P. 403–405.
8. Нестеренко П.Н., Федянина О.Н. Ионхроматографические свойства мелкодисперсных спеков детонационных наноалмазов // Тез. Всеросс. Симпоз. «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия» – М., 2008. – С. 109.
9. Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза. / В.В. Корольков, М.В. Кочетова, О.Г. Ларионов, и др. // Тез. X Междунар. конф. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – Москва, 2006. – С. 263.
10. Корольков В.В., Карпец А.В., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности наноструктурированного пористого алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Вып. 10. – К. Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 259-265.
11. Бусев С.А., Зверев С.И., Ларионов О.Г., Якубов Э.С. Определение изотерм адсорбции методом жидкостной хроматографии // Ж. физ. химии. - 1982. – 1, № 4. - С. 929-932.
12. Применение и перспективы использования хроматографии в физико-химических исследованиях. 100 лет хроматографии // Под ред. О.Г. Ларионова, Л.Д. Беляковой, А.К. Буряк. - М.: Наука, 2003. – 740 с.

Поступила 09.06.08