

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОДНОВРЕМЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И СТАТИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НАНО- И СУБМИКРОЧАСТИЦ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА

© 2020 г. Т. Г. Джераян^а, М. С. Ермолин^{а, б}, Н. Г. Ванифатова^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: vanifatova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018 г.

После доработки 15.08.2018 г.

Принята к публикации 12.06.2019 г.

На примере суспензий, содержащих нано- и субмикрочастицы вулканического пепла, продемонстрировано преимущество применения методов капиллярного зонного электрофореза и статического светорассеяния при условии одновременного проведения исследований с использованием одних и тех же водных суспензий. Установлены зависимости электрофоретической подвижности и дзета-потенциала нано- и субмикрочастиц от размера на основе сопоставления электрофореграмм с диаграммами размерных распределений. Эти зависимости могут быть использованы для удовлетворительной оценки средневзвешенного размера частиц во вновь приготовленных суспензиях.

Ключевые слова: капиллярный зонный электрофорез, статическое светорассеяние, наночастицы, субмикрочастицы, вулканический пепел.

DOI: 10.31857/S0044450220010053

В настоящее время, несмотря на развитие прямых инструментальных методов анализа, исследование полидисперсных объектов окружающей среды остается насущной задачей аналитической химии. Известно, что свойства частиц зависят от их размера, поэтому методы разделения частиц играют основополагающую роль при подробном исследовании сложных полидисперсных образцов окружающей среды, таких как почва, пыль, пепел [1–3]. Необходимо отметить, что нано- и субмикрочастицы (НСЧ) вызывают наибольший научный интерес вследствие своих уникальных физических и химических свойств [4]. Так, например, недавно показано, что НСЧ городской пыли и вулканического пепла (ВП) способны концентрировать токсичные элементы и таким образом служить их носителем в природных воздушных и водных системах [5, 6].

Водные системы являются одним из основных резервуаров НСЧ окружающей среды, где их миграция напрямую зависит от агрегационной и седиментационной устойчивости [7]. К важным характеристикам, позволяющим оценить устойчивость НСЧ в водных системах, следует отнести их

дзета-потенциал и размер. Таким образом, проблема разделения НСЧ и изучения поверхностных свойств в зависимости от их размера является важной аналитической задачей.

Существуют различные методы разделения и характеристики частиц в жидких средах [8]. Метод динамического светорассеяния, например, широко используют для изучения размерного распределения частиц, а также для оценки их дзета-потенциала в варианте лазерной доплеровской велосиметрии. Однако он не является методом разделения и поэтому не позволяет корректно определять в полидисперсных системах дзета-потенциал частиц, электрофоретическая подвижность которых зависит от размера. Такая задача может быть решена лишь после предварительного разделения частиц.

В то же время известны многочисленные примеры использования метода капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) для разделения частиц, отличающихся по размеру и дзета-потенциалу [9–13]. По положению пиков на электрофореграммах (ЭФГ) могут быть определены электрофоретические подвижности, соответствующие разным раз-

мерным интервалам частиц. Однако для корректного расчета дзета-потенциала требуется, как правило, знание не только электрофоретической подвижности, но и размера частиц. В этом смысле перспективным является сочетание КЗЭ с методами динамического или статического светорассеяния (СС) частиц [14–21], которое позволит не только получать распределение частиц по размеру, но и оценивать свойства их поверхности (знак заряда, дзета-потенциал) на основе изучения электрофоретического поведения.

Цель настоящего исследования – на основе сочетания методов КЗЭ и СС разработать комплексный подход к разделению, определению размера и дзета-потенциала НСЧ окружающей среды на примере частиц ВП. Изучение НСЧ пепла имеет большое прикладное значение, поскольку такие частицы токсичны и чрезвычайно подвижны в окружающей среде [5, 22]. Кроме того, эти частицы (в отличие, например, от частиц почвы и пыли) имеют в основном псевдосферическую форму и образуют достаточно стабильные во времени суспензии, что позволяет получать воспроизводимые результаты параллельных экспериментов и упрощает расчеты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы и реактивы. Исследования проводили на примере образца пепла вулкана Ключевской (Камчатка, Россия), отобранного после извержения в феврале 2015 г.

На всех этапах использовали реактивы марки ч. д. а., а также сверхчистую воду (Type I, ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 Мом см (Millipore, Франция).

Выделение фракции нано- и субмикрочастиц вулканического пепла. Фракцию НСЧ выделяли из исходного образца ВП методом проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК) согласно ранее разработанной методике [23]. Выделенную фракцию НСЧ пепла объемом 15 мл осаждали на мембранные фильтры из смешанных эфиров целлюлозы с диаметром пор 50 нм (Владипор, Россия) с помощью фильтрационной ячейки (Millipore, Франция) при давлении 3.5 бар. Затем НСЧ, осажденные на фильтрах, редуцировали в 7.5 мл 2.5 мМ фосфатного буферного раствора (рН 8.4) в ультразвуковой ванне (Bandelin DT52, Германия). Полученную суспензию НСЧ вулканического пепла далее исследовали методами СС, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и КЗЭ.

Изучение нано- и субмикрочастиц вулканического пепла методами статического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Для оценки размерного распределения частиц выделенные фракции характеризовали методом СС

(Shimadzu SALD-7500nano, Япония) в интервале 7 нм–800 мкм. Размер и морфологию частиц изучали методом СЭМ (Tescan MiraLMU, Чехия). Суспензию наносили на очищенную полированную кремниевую подложку, что позволяло добиться лучшего контраста при наблюдении за индивидуальными частицами.

Изучение нано- и субмикрочастиц вулканического пепла методом капиллярного зонного электрофореза. Выделенные фракции НСЧ пепла анализировали с помощью системы капиллярного электрофореза Капель-105М (Люмэкс, Россия), снабженной спектрофотометрическим детектором с переменной длиной волны 190–380 нм. В работе использовали кварцевый капилляр внутренним диаметром 75 мкм, общей длиной 60 см и эффективной длиной 50 см. Эксперименты проводили при температуре 25°C и длине волны 220 нм с источником высокого напряжения положительной полярности. Маркером электроосмотического потока (ЭОП) служил бензиловый спирт. Капилляр между измерениями промывали фоновым электролитом (2.5 мМ фосфатным буферным раствором с рН 8.4) в течение 2 мин, контролируя по ЭФГ степень очистки капилляра. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием программы Эльфоран. Электрофоретическую подвижность частиц определяли по разности между наблюдаемой и электроосмотической подвижностями.

Фракционирование нано- и субмикрочастиц вулканического пепла. Фракцию частиц ВП размером, не превышающим 400 нм, выделяли из суспензий методом центрифугирования (Elmi CM-6M, Латвия). Время центрифугирования для осаждения частиц более 400 нм рассчитывали по уравнению Стокса, исходя из средней плотности частиц ВП 2600 кг/м³. Центрифугировали при относительном центробежном ускорении 2000 g в течение 5 мин, далее надосадочную жидкость декантировали и изучали методом КЗЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Капиллярный зонный электрофорез. Изучено электрофоретическое поведение суспензий НСЧ вулканического пепла при напряжении 25 кВ. Показано, что в зависимости от пробы вид ЭФГ может меняться, однако диапазон изменения электрофоретических подвижностей при этом остается постоянным. На рис. 1а в качестве примера представлена ЭФГ суспензии 1, на которой помимо пика маркера ЭОП регистрируются три частично разрешенных пика частиц пепла, положение вершин которых указывает на отрицательный заряд частиц и соответствует значениям электрофоретической подвижности -28.1×10^{-5} , -31.8×10^{-5} и -35.6×10^{-5} см²/(В с). Присутствие

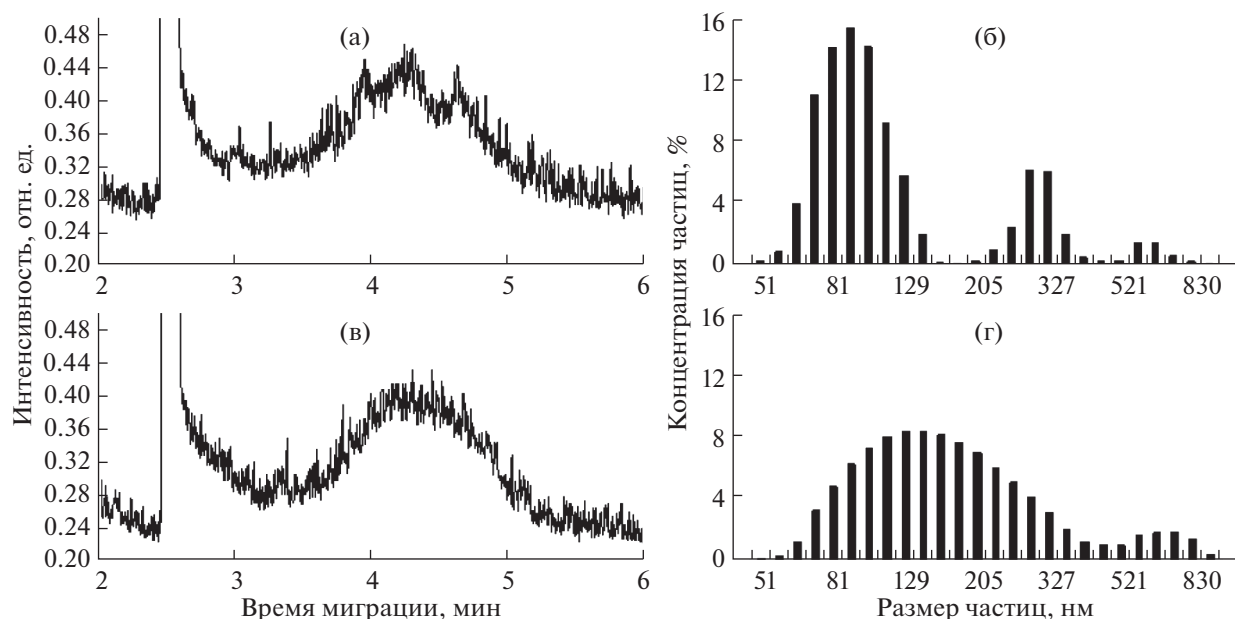


Рис. 1. Электрофореграммы и размерные распределения частиц вулканического пепла в суспензиях: (а) и (б) – суспензия 1; (в) и (г) – суспензия 2; дисперсионная среда и фоновый электролит – 2.5 мМ фосфатный буфер, рН 8.4.

нескольких пиков на ЭФГ указывает на дискретность распределения частиц по размерам, т.е. на существование интервалов, включающих размеры, наиболее предпочтительные для частиц в суспензии. Электрофореграмма суспензии 2 (рис. 1в), кроме пика маркера ЭОП, содержит широкий пик с плечом на правом склоне. Положение вершины пика соответствует значению электрофоретической подвижности -29.8×10^{-5} , а плеча – значению $-35.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В с})$. Сравнение этих двух ЭФГ показывает, что положение вершины пика на второй ЭФГ (рис. 1в) является промежуточным по отношению к первому и второму пикам на первой ЭФГ (рис. 1а), а положение плеча на второй ЭФГ (рис. 1в) практически совпадает с положением третьего пика на первой ЭФГ (рис. 1а). Наблюдаемые различия формы зон, вероятно, обусловлены изменением относительно содержания частиц разного размера в зависимости от анализируемой пробы.

С повышением концентрации фонового электролита до 5.0 мМ абсолютная величина электрофоретической подвижности снижается на $(1.2\text{--}1.4) \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В с})$. При уменьшении концентрации фонового электролита до 1.25 мМ пики незначительно, на $0.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В с})$, смещаются в сторону более высоких абсолютных значений электрофоретической подвижности. Наблюдаемая зависимость электрофоретической подвижности от концентрации фонового электролита при постоянном рН обусловлена снижением абсолютной величины дзета-потенциала при увеличении ионной силы раствора.

Статическое светорассеяние. Чтобы оценить возможность использования метода СС для отнесения пиков на ЭФГ к определенным интервалам размеров частиц, изучили размерные распределения фракций НСЧ пепла. Важно отметить, что определение размеров частиц методом СС и исследование методом КЗЭ проводили практически одновременно с использованием одних и тех же суспензий. На рис. 1б, 1г представлены диаграммы распределений частиц ВП по размеру в суспензиях 1 и 2 соответственно.

Как видно из рис. 1, распределения отличаются числом зарегистрированных пиков, однако общие интервалы изменения размеров частиц в обеих суспензиях совпадают и составляют 45–830 нм. Кроме того, общий интервал размеров частиц на диаграмме распределения суспензии 1, включающий интервалы размеров первого (45–130 нм) и второго (180–400 нм) пиков, полностью совпадает с интервалом размеров частиц (45–400 нм) первого пика на диаграмме распределения суспензии 2. Крупные субмикрочастицы одних и тех же размеров (400–830 нм) составляют третий пик на диаграмме распределения суспензии 1 и второй пик на диаграмме распределения суспензии 2. Следует отметить, что первый пик на диаграмме распределения суспензии 1 характеризует в основном присутствие наночастиц, а второй – субмикрочастиц с размерами 180–400 нм. Для сравнения двух распределений интервал размеров на диаграммах распределения условно разделили на три диапазона (45–100, 100–400 и 400–830 нм), что позволило оценить относительное содержа-

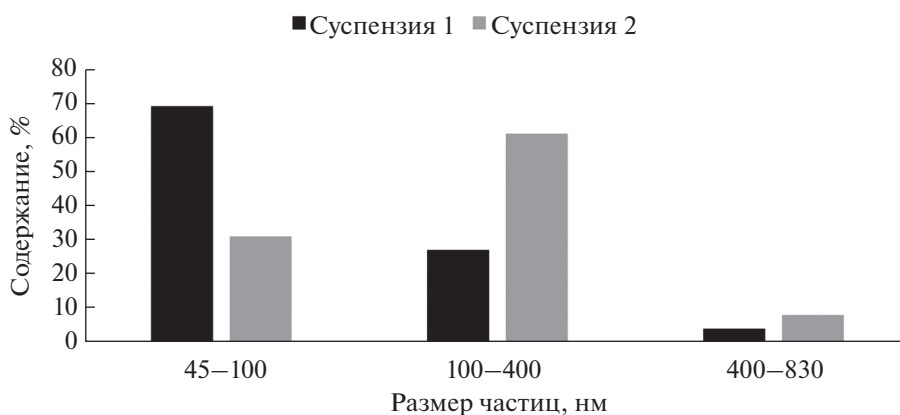


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц вулканического пепла по размеру в суспензиях 1 и 2.

ние нано-, мелких субмикро- и крупных субмикрочастиц в обеих суспензиях (рис. 2). Оно составило 69 и 31, 27 и 61, 4 и 8% для суспензий 1 и 2 со-

ответственно. Таким образом, в обеих суспензиях присутствуют частицы, интервал изменения размеров которых одинаков, но относительные концентрации нано- и субмикрочастиц различаются. Различное относительное содержание частиц разного размера в суспензиях является, вероятно, причиной появления разного количества пиков на их ЭФГ и диаграммах размерных распределений.

Данные, полученные методом СС, хорошо согласуются с результатами электрофоретических исследований суспензий. На ЭФГ суспензий регистрируется столько же пиков, сколько их наблюдается на диаграммах размерных распределений. Отнесение пиков на ЭФГ к средневзвешенным размерам частиц, соответствующим положениям вершин пиков на размерных распределениях, позволяет получить зависимость электрофоретической подвижности от размера частиц (рис. 3а). Эта зависимость может быть использована для удовлетворительной оценки средневзвешенного размера частиц во вновь приготовленных суспензиях. Следует отметить, что в интервале размеров частиц 80–200 нм, где наблюдается наиболее сильная зависимость электрофоретической подвижности от размера и разрешение пиков улучшается, огибающая регистрируемого пика имеет сложную форму, так как является результатом сложения нескольких пиков.

Дзета-потенциал частиц. Установленное ранее экспериментально снижение абсолютной величины электрофоретической подвижности частиц при повышении концентрации фонового электролита показывает, что значения дзета-потенциалов НСЧ пепла не расположены в области максимума на кривой зависимости электрофоретической подвижности от дзета-потенциала, где отсутствует влияние дзета-потенциала на электрофоретическую подвижность частицы. Также эти значения не расположены в области, где одной и той же величине электрофоретической подвиж-

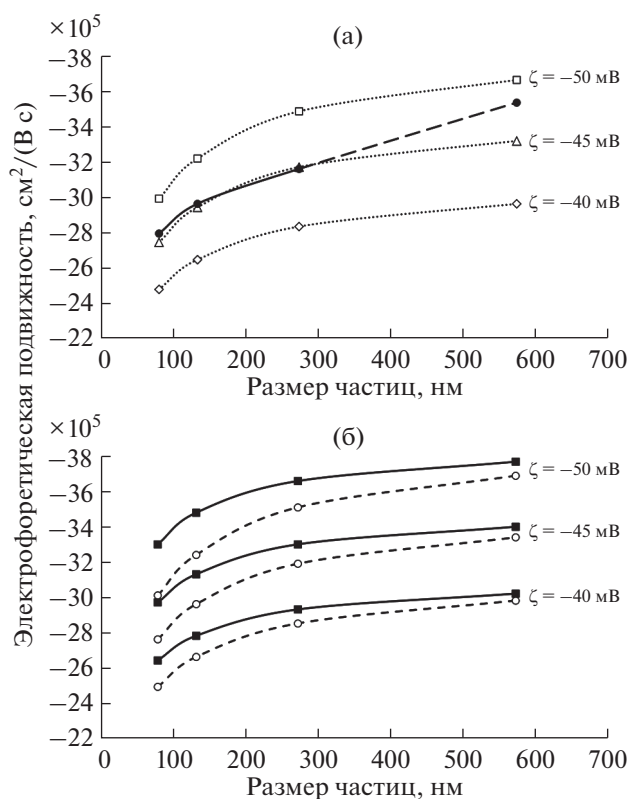


Рис. 3. Влияние размера и дзета-потенциала на электрофоретическую подвижность частиц вулканического пепла: (а) — зависимость электрофоретической подвижности частиц вулканического пепла от размера, (●) — экспериментальная зависимость; (б) — зависимости электрофоретической подвижности частиц вулканического пепла от размера при дзета-потенциалах 40, 45 и 50 мВ, полученные по формуле Генри (■) и с использованием аналитического выражения, предложенного Ошимой (○).

ности соответствуют два значения дзета-потенциала [24]. Кроме того, исследуемые частицы ВП не проводят электрический ток и в основном имеют псевдосферическую форму, доказательством чего служат микрофотографии, полученные методом СЭМ (рис. 4). Таким образом, соблюдаются необходимые условия для использования значений электрофоретической подвижности при расчете дзета-потенциала частиц. Для того чтобы выбрать аналитическое выражение, удовлетворительно описывающее зависимость электрофоретической подвижности от дзета-потенциала, требуется оценить величину дзета-потенциала (ζ) и рассчитать произведения kR , где k – параметр Дебая–Хюккеля, величина, обратная толщине двойного электрического слоя, а R – гидродинамический радиус частицы. Параметр Дебая–Хюккеля рассчитывали по формуле:

$$k = \sqrt{\frac{e^2 N_A \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} = \sqrt{\frac{2e^2 N_A \sqrt{I}}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}},$$

где e – заряд электрона, z – число зарядов, c – молярная концентрация ионов, N_A – число Авогадро, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, I – ионная сила раствора. Найдено, что значения kR , соответствующие выбранным экспериментальным условиям, изменяются в интервале 11–80. Для оценки величины дзета-потенциала построили зависимости электрофоретической подвижности от размера частиц при трех различных значениях дзета-потенциала: 40, 45 и 50 мВ (рис. 3). Сравнение этих кривых с экспериментальной зависимостью электрофоретической подвижности от размера частиц ВП (см. рис. 3) показывает, что величины дзета-потенциала присутствующих в суспензиях частиц не превышают 50 мВ. При таких условиях для оценки величины дзета-потенциала можно пренебречь релаксационным эффектом (концентрационной поляризацией двойного электрического слоя, вызванной искажением ионной атмосферы частицы при ее движении в электрическом поле) и использовать формулу Генри [24]. Рассчитанные значения дзета-потенциала изменялись в интервале 43–48 мВ, т.е. были близки к предельной величине. Чтобы оценить влияние релаксационного эффекта, использовали приближенное аналитическое выражение, предложенное Ошимой [25] и модифицированное Пиэллом с соавт. [18]. Это выражение учитывает релаксационный эффект, а также более сильное влияние противоиона фонового электролита на электрофоретическую подвижность частиц:

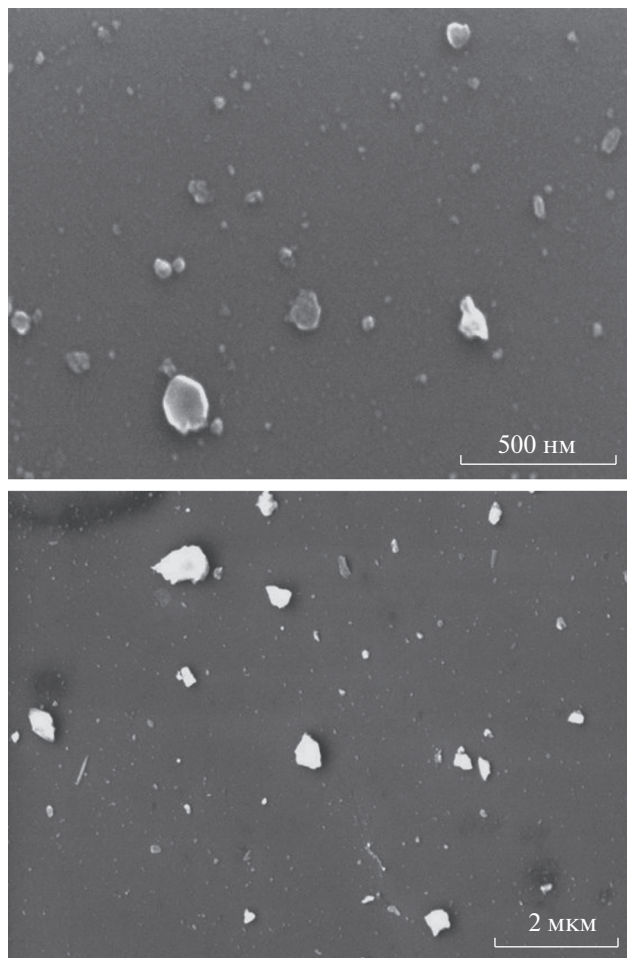


Рис. 4. Микрофотографии нано- и субмикрочастиц вулканического пепла.

$$\mu = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\eta \zeta} \times \left[f_1(kR) - \left(\frac{ze\zeta}{kT} \right)^2 f_3(kR) - m \left(\frac{ze\zeta}{kT} \right)^2 f_4(kR) \right],$$

где μ – электрофоретическая подвижность, ζ – дзета-потенциал, η – динамическая вязкость среды.

Следует отметить, что первый член этого выражения соответствует формуле Генри. Для сравнения на рис. 3б представлены кривые зависимости электрофоретической подвижности от размера частиц при трех различных значениях дзета-потенциала, рассчитанные по формуле Генри и с использованием аналитического выражения, предложенного Ошимой. Как видно, при выбранных экспериментальных условиях наблюдается небольшое влияние релаксационного эффекта на электрофоретическую подвижность. Дзета-потенциал частиц с размерами до 300 нм не изменяется и равен –45 мВ. В то же время абсолютная величина дзета-потенциала более круп-

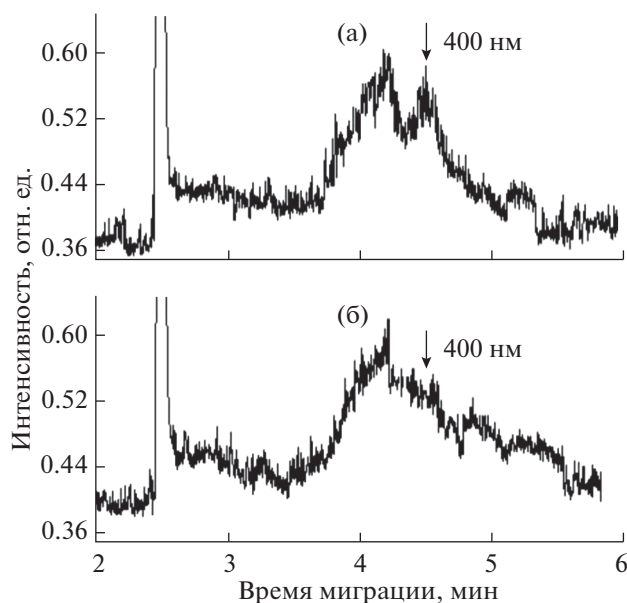


Рис. 5. Влияние центрифугирования на электрофореграммы суспензий частиц вулканического пепла: (а) – до центрифугирования; (б) – после центрифугирования. Дисперсионная среда и фоновый электролит – 2.5 мМ фосфатный буфер, рН 8.4.

ных частиц выше и равна 48 мВ. Обнаруженное влияние размера частиц на дзета-потенциал может быть обусловлено изменением поверхностного заряда частиц, которое, в свою очередь, может быть связано с присутствием в ВП частиц различного минерального состава. Для объяснения этого эффекта необходимы дополнительные исследования.

Фракционирование суспензий. Для подтверждения правильности отнесения пиков на ЭФГ к определенным размерам или интервалам размеров частиц суспензии НСЧ пепла фракционировали методом центрифугирования. Размер частиц, которые необходимо осадить, определяли по пику на ЭФГ исходной суспензии, соответствующему максимальному размеру частиц. В качестве примера на рис. 5а представлена ЭФГ, пик на которой соответствует размеру частиц 400 нм. Для отнесения пика использовали полученную ранее зависимость электрофоретической подвижности от размера частиц. Как видно из рис. 5б, после центрифугирования этот пик на ЭФГ исчезает, что указывает на возможность удовлетворительной оценки размера частиц по рассчитанным значениям их электрофоретической подвижности.

* * *

Таким образом, исследование одних и тех же суспензий одновременно методами КЗЭ и СС

позволяет получать дополнительную информацию о свойствах частиц. Только при соблюдении этих необходимых условий полученные СС-распределения будут соответствовать гранулометрическому составу суспензий, изучаемых методом КЗЭ. Особенно это относится к суспензиям, содержащим склонные к агрегированию неорганические частицы. При этом на основе сопоставления диаграмм СС-распределений и ЭФГ становится возможным отнесение пиков на ЭФГ к определенным интервалам размеров частиц, что, в свою очередь, позволяет оценить влияние размера частиц на электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал. Подобные зависимости нельзя было бы установить, используя каждый метод в отдельности. Таким образом, благодаря одновременному использованию КЗЭ и СС возникает синергетический эффект, расширяющий возможности обоих методов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 17-03-00207) за поддержку работы в части выделения и фракционирования частиц вулканического пепла, а также Российскому научному фонду (проект № 16-13-10417) в части исследования частиц методом статического светорассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padoan E., Rome C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 601. P. 89.
2. Dehghani S., Moore F., Vasiluk L., Hale B.A. The influence of physicochemical parameters on bioaccessibility-adjusted hazard quotients for copper, lead and zinc in different grain size fractions of urban street dusts and soils // *Environ. Geochem. Health.* 2018. V. 40. № 3. P. 1155.
3. Shkinev V.M., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Borisov A.P., Karandashev V.K., Spivakov B.Ya. A Set of analytical methods for the estimation of elemental and grain-size composition of volcanic ash // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1256.
4. Ermolin M.S., Fedotov P.S. Separation and characterization of environmental nano- and submicron particles // *Rev. Anal. Chem.* 2016. V. 35. № 4. P. 185.
5. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale // *Chemosphere.* 2018. V. 200. P. 16.
6. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Burmistrov A.A. A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals // *Chemosphere.* 2018. V. 210. P. 65.
7. Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2887.

8. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. № 6. P. 1787.
9. Zarei M., Zarei M., Chasembadi M. Nanoparticle improved separations: From capillary to slab gel electrophoresis // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 86. P. 56.
10. Trapiella-Alfonso L., Ramires-García G., d'Orlyé F., Varenne A. Electromigration separation methodologies for the characterization of nanoparticles and the evaluation of their behaviour in biological systems // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 84. Part A. P. 121.
11. Ban E., Yoo Y.S., Song E.J. Analysis and applications of nanoparticles in capillary electrophoresis // *Talanta.* 2015. V. 141. P. 15.
12. López-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcárcel M. Electrophoretic methods for the analysis of nanoparticles // *Trends Anal. Chem.* 2011. V. 30. № 1. P. 58.
13. Pyell U. Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques // *Electrophoresis.* 2010. V. 31. № 5. P. 814.
14. Ramírez-García G., Oluwole D.O., Nxele S.R., d'Orlyé F., Nyokong T., Bedioui F., Varenne A. Characterization of phthalocyanine functionalized quantum dots by dynamic light scattering, laser Doppler, and capillary electrophoresis // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. V. 409. № 6. P. 1707.
15. Ramírez-García G., d'Orlyé F., Gutiérrez-Granados S., Martínez-Alfaro M., Mignet N.M., Richard C. Functionalization and characterization of persistent luminescence nanoparticles by dynamic light scattering, laser Doppler and capillary electrophoresis // *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2015. V. 136. P. 272.
16. Джераян Т.Г., Ванифатова Н.Г., Бурмистров А.А., Лазарева Е.В., Руднев А.В. Обнаружение и определение агрегатов хитозана капиллярным зонным электрофорезом с применением давления // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 3. С. 259. (Dzherayan T.G., Vanifatova N.G., Burmistrov A.A., Lazareva E.V., Rudnev A.V. Detection and quantification of chitosan aggregates by pressure-assisted capillary zone electrophoresis // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 3. P. 309.)
17. Ванифатова Н.Г., Руднев А.В., Габриэлян Г.А., Дженлода Р.Х., Бурмистров А.А., Лазарева Е.В., Джераян Т.Г. Применение давления в капиллярном зонном электрофорезе для исследования агрегации 2-гидроксипропилоксипропилкарбамата хитозана // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 7. С. 673. (Vanifatova N.G., Rudnev A.V., Dzhenloda R.K., Burmistrov A.A., Dzherayan T.G., Gabrielyan G.A., Lazareva E.V. Application of pressure in capillary zone electrophoresis to study the aggregation of chitosan 2-hydroxypropylcarbamate // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 7. P. 803.)
18. Pyell U., Jalil A.H., Pfeiffer C., Pelaz B., Parak W.J. Characterization of gold nanoparticles with different hydrophilic coatings via capillary electrophoresis and Taylor dispersion analysis. Part I: determination of the zeta potential employing a modified analytic approximation // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 450. № 1. P. 288.
19. Bouri M., Salghi R., Algara M., Zougagh M., Rios A. A novel approach to size separation of gold nanoparticles by capillary electrophoresis–evaporative light scattering detection // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 16672.
20. Руднев А.В., Ванифатова Н.Г., Джераян Т.Г., Лазарева Е.В., Бульчев Н.А. Изучение устойчивости и дисперсионного состава водных суспензий гидроксипатита кальция методом капиллярного зонного электрофореза // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 8. С. 770. (Rudnev A.V., Vanifatova N.G., Dzherayan T.G., Lazareva E.V., Bulychev N.A. Study of stability and dispersion composition of calcium hydroxyapatite in aqueous suspensions by capillary zone electrophoresis // *J. Analyt. Chem.* 2013. V. 68. № 8. P. 700.)
21. Vanifatova N.G., Spivakov B.Ya., Kamyshny A. Comparison of potential of capillary zone electrophoresis and Malvern's improved laser Doppler velocimetry for characterisation of silica nanomaterials in aqueous media // *Int. J. Nanoparticles.* 2011. V. 4. № 4. P. 369.
22. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // *Biointerphases.* 2007. V. 2. № 4. P. MR17.
23. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Шкинев В.М. Методология выделения и элементного анализа наночастиц вулканического пепла // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 5. С. 462. (Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Shkinev V.M. Methodology for separation and elemental analysis of volcanic ash nanoparticles // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 5. P. 533.)
24. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. №2. P. 194.
25. Ohshima H. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 239. № 1. P. 587.