

УДК 543.054.2/.9

## ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗЛИЧНОГО ТИПА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

© 2023 г. В. Е. Огнев<sup>а</sup>, А. О. Хлуднева<sup>а</sup>, Е. А. Захарченко<sup>а</sup>, А. В. Жилкина<sup>а</sup>, Д. Н. Догадкин<sup>а</sup>, В. И. Казин<sup>а</sup>, Д. А. Тюрин<sup>а</sup>, И. Н. Громяк<sup>а</sup>, В. П. Колотов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kolotov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследованы различные способы окисления углеродных нанотрубок (УНТ) разного типа в средах азотной кислоты и смеси азотной и серной кислот при различных температуре и длительности воздействия. Найдены условия окисления, обеспечивающие высокую сорбционную активность сорбентов по отношению к РЗЭ. Окисленные УНТ охарактеризованы методами кислотно-основного титрования, сканирующей электронной микроскопии, определен электрокинетический ( $\zeta$ ) потенциал суспензий нанотрубок в зависимости от pH. Методами МС/АЭС-ИСП определен элементный состав УНТ. Определена сорбционная способность окисленных УНТ по отношению к широкому кругу элементов. Установлена их уникальная селективность по отношению к РЗЭ. Доказана возможность использования окисленных УНТ для эффективного сорбционного концентрирования РЗЭ с целью определения их ультрамалых концентраций в горных породах.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, Таунит, химическое окисление, характеристика, сорбционное концентрирование, РЗЭ.

**DOI:** 10.31857/S0044450223050109, **EDN:** MIQNON

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются рядом уникальных свойств, в том числе большой удельной поверхностью, высокопористой и полый структурой [1], могут быть получены с высокой степенью чистоты и являются перспективными материалами для использования в качестве сорбентов неорганических и органических аналитов [2–5]. Расширение возможностей применения УНТ в анализе, повышение их эффективности как сорбентов требует разработки простых и надежных способов их очистки и модификации, исследования их состава, структуры, физико-химических свойств, а также понимания механизма сорбции аналитов.

При концентрировании аналитов УНТ возможна реализация различных механизмов сорбции, связанная как с особенностями наноструктуры и поверхности УНТ, так и с их способностью к различным взаимодействиям: гидрофобным, диполь-дипольным,  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействиям, образованию водородных и других связей. Сорбционные центры УНТ могут быть как внешними, расположенными на поверхности и между поверхностями

соседних нанотрубок в пучке, так и внутренними, находящимися внутри нанотрубки и в “межузельных” каналах между нанотрубками [1, 2]. В этом случае сродство УНТ и молекул адсорбата будет определяться их водородными,  $\pi$ – $\pi$ - и электростатическими взаимодействиями [6, 7].

Блокировать внешние сорбционные центры, изменяя свойства УНТ и загрязняя их, могут побочные продукты реакции синтеза УНТ (от 30 до 70% по массе) [8] — аморфные формы углерода, а также частицы катализатора [2]. Очистка и окисление [9] являются важными этапами подготовки материала, особенно в случае его последующего использования для решения задач аналитической химии. Очистка от примесей катализаторов, используемых при синтезе, может осуществляться обработкой кислотой (например, соляной), а для очистки от аморфного углерода, более реакционноспособного, чем УНТ, используют окисление. Возможна также дальнейшая модификация УНТ, которая может придавать им самые различные физические и химические свойства. Модифика-

цию УНТ можно разделить на нековалентную и химическую (ковалентную) [2]. Также в нанотрубки, подобно фуллеренам, возможно эндоед-ральное введение молекул в полость [6]. Ковалентная модификация может осуществляться на-прямую с участием стенок нанотрубок, либо через функциональные группы, которые могут присутствовать изначально при синтезе УНТ или образовываться в результате окисления. Отметим, что окисление также приводит к ковалент-ной модификации УНТ за счет создания на по-верхности химически активных группировок (карбоксильных, гидроксильных и др.). Продук-ты разрушения после окислительной обработки можно удалить последующей щелочной обработ-кой [8].

Окисление УНТ расширяет круг применения этого материала как сорбента для катионов ме-таллов, включая редкоземельные (РЗЭ) и транс-урановые элементы. В этом случае сорбция кати-онов возможна не только за счет адсорбции, но и преимущественно за счет хемосорбции на карбоксильных и гидроксильных группах, при которой протон замещается на катион металла [10, 11]. Отмечается, что число функциональных групп, образующихся при окислении, и, соответ-ственно, сорбционные свойства окисленных УНТ существенно зависят от способа окисли-тельной модификации и условий окисления [6].

При окислении нанотрубок в основном обра-зуются карбоксильные группы, в меньшей степе-ни возможно образование гидроксильных, кар-бонильных, а также лактонных и лактольных групп [12]. Окисление УНТ может происходить на открытых концах нанотрубок (т.е. на атомах углерода в  $sp^3$ -гибридизации) и на дефектах структуры боковой поверхности УНТ (пятичлен-ный или семичленный вместо шестичленного цикла [13]). Сообщается также о возможности об-разования групп на “шапочках” (структурах, за-крывающих концы нанотрубок), поскольку структура их схожа с фуллеренами [1] и атомы бо-лее реакционноспособны, чем на боковой по-верхности. Использование окислителей, особен-но в жидкой фазе, приводит к открытию “шапо-чек”. Термическая обработка окисленных УНТ может привести к удалению функциональных групп с сохранением структуры.

Известны различные способы окисления УНТ: потоком газа (например, воздуха [14], кис-лорода [15], озона [16]), в плазме и в жидкости. Часто в качестве окислителя в жидкой фазе ис-пользуют азотную кислоту либо отдельно, либо в смеси с серной кислотой. Возможно применение перманганата калия, пероксида водорода, перок-содисульфата аммония, гипохлорита натрия. При обработке  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  на поверхно-сти УНТ образуются преимущественно карбо-

нильные и гидроксильные группы [17], а при окислении азотной и серной кислотами — карбоксильные и гидроксильные [18, 19]. Важ-ным достоинством окисления многостенных на-нотрубок газом-окислителем при оптимальных термических условиях является сохранение боко-вой поверхностной структуры, образование функциональных групп как на поверхности, так и внутри ее. Обработка кислотами, особенно сме-сью  $HNO_3 + H_2SO_4$ , может приводить к появле-нию новых дефектов и нарушению регулярной структуры, а в жестких условиях при повышен-ной температуре и длительном воздействии — к укорочению нанотрубок и даже полному их рас-творению [20]. Ультразвуковое воздействие также может способствовать этим процессам. Анализ публикаций показал прямую связь увеличения концентрации функциональных групп (в основ-ном карбоксильных) с увеличением concentra-ций кислот в водной среде [21], концентрации серной кислоты в паре  $H_2SO_4/HNO_3$  [22], темпе-ратуры [23] и длительности обработки [24]. Наи-более часто используют смесь кислот  $H_2SO_4$ — $HNO_3$  (3 : 1) [22]. Золь окисленных УНТ при этом хорошо стабилизирован в воде, однако структура нанотрубок в нем существенно нарушена. Ис-пользование смеси  $HNO_3$ — $H_2SO_4$  (3 : 1) практиче-ски не разрушает структуру УНТ, но такие мате-риалы характеризуются невысокой концентраци-ей карбоксильных групп. Авторы работ [23, 25] получили стабилизированную диспергирован-ную смесь после длительной обработки только азотной кислотой. Использование разбавленных водой смесей серной и азотной кислот позволи-ло, с одной стороны, не нарушать заметно струк-туру нанотрубок, с другой стороны, максимально увеличить число функциональных групп [21, 24]. Таким образом, становится ясна важность выбо-ра способа очистки, окисления и методики стаби-лизации окисленных УНТ в жидкой фазе, сохра-нения графеновой структуры, увеличения коли-чества функциональных групп, участвующих в процессах комплексообразования и сорбционно-го извлечения ионов металлов.

Результаты сорбции катионов с использовани-ем окисленных УНТ зависят также от размера и заряда иона металла, свойств поверхности нано-трубок, кислотности раствора и его ионной силы, несомненно, имеет место также стерический эф-фект. Хемосорбция катионов металлов постепен-но возрастает при уменьшении кислотности со значения изоэлектрической точки до оптималь-ного, а затем постепенно убывает. Гидроксоком-плексы металлов также связываются с окислен-ными УНТ водородными связями. Так, в широ-ком диапазоне pH 1.5–8 УНТ проявляют сорбционную активность по отношению к РЗЭ, оптимальное значение кислотности (pH) для

сорбции РЗЭ составляет по одним данным 5–5.5 [13], по другим – 4 [26].

Окисление УНТ может также решить еще одну из проблем использования немодифицированных УНТ – большую склонность к агрегации и высокую гидрофобность, которые не позволяют получить устойчивую взвесь в водной среде и других растворителях, что связано с избыточной поверхностной энергией и сильными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [1]. Напротив, дисперсные гидрофильные системы окисленных УНТ устойчивы во многих средах, в том числе и в воде, что способствует улучшению их сорбционных свойств. Наличие в окисленных УНТ карбоксильных и гидроксильных групп, имеющих заряд, влияет на стабилизацию, а их число на “растворимость” (критическую концентрацию коагуляции) суспензии/золя УНТ в воде [22, 27–29]. Важным параметром для оценки стабильности системы является  $\zeta$ -потенциал, который становится более отрицательным при увеличении числа групп при фиксированном значении pH [30, 31]. Изoeлектрическая точка – значение pH, выше которого поверхность УНТ заряжается отрицательно, – еще один важный параметр.

Приведенные выше факты показывают, насколько важными для определения механизма сорбции, условий извлечения и оценки эффективности УНТ являются характеристика нанотрубок и исследование структуры материала. Наиболее часто для этих целей используют сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию для анализа размеров и структуры УНТ, примесей, термогравиметрический анализ для оценки содержания углерода и косвенной оценки степени окисления и чистоты нанотрубок, рамановскую спектроскопию для получения структурных характеристик УНТ и определения степени кристалличности, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье для качественного определения функциональных групп (ФГ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию для прямой оценки окисления поверхности и другие методы.

Простым по исполнению и надежным по возможности определения числа гидроксильных, карбоксильных и лактонных групп является титрование по Бёму [32, 33]. Метод основан на разнице в константах кислотности каждой из этих групп. В качестве титранта используются следующие основания: NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Гидрокарбонат натрия реагирует лишь с карбоксильными группами, карбонат натрия еще и с лактонными группами, а гидроксид натрия – со всеми группами. Титрование отделенного от УНТ избытка основания проводят кислотой (прямое титрование) до pH ~ 4.8 [32] либо обрабатывают

кислотой и титруют таким слабым основанием, как карбонат натрия (обратное титрование) [33].

Одним из перспективных направлений практического применения нанотрубок в качестве сорбентов является их использование в процедурах пробоподготовки в неорганическом анализе. Это обусловлено не только их сорбционной активностью, но и возможностью обеспечения высокой степени чистоты, а также доступностью благодаря совершенствованию технологии их получения. Возможности использования УНТ для предварительного концентрирования тяжелых металлов, радионуклидов и редкоземельных элементов приведены в ряде статей и обзоров [2, 3]. УНТ используют в анализе как в статических, так и в динамических условиях, последующее определение элементов обычно проводят после десорбции 0.1 М HNO<sub>3</sub> различными инструментальными методами. Так, в работах [34, 35] исследована зависимость сорбционной способности УНТ от типа катализаторов, используемых при синтезе, и от способа их окисления. С применением окисленных УНТ разработан ряд методик атомно-спектрального определения тяжелых, токсичных и благородных металлов непосредственно в фазе сорбента или после десорбции. В работе [36] многостенные УНТ, предварительно обработанные концентрированной азотной кислотой, использовали в динамическом режиме в виде колонок для концентрирования Cd, Mn and Ni в озерных водах и различных природных объектах (ветки и листья) с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) после десорбции. В работе [37] описаны методики анализа природных вод, речного ила и гречневой крупы с применением пламенного атомно-абсорбционного и дугового атомно-эмиссионного методов и углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования примесей Cu, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn в динамическом режиме. Сорбционные материалы на основе УНТ, в том числе и окисленные, в последние несколько лет предлагают использовать в процессах переработки и кондиционирования различных типов отходов радиохимических производств. Различные аспекты их применения, в том числе особенности сорбции элементов (механизм, термодинамика и кинетика), возможности десорбции, химическая и радиационная устойчивость в основном по отношению к актинидам и РЗЭ, рассмотрены и обобщены в ряде публикаций [7, 38–41].

Одной из перспективных областей применения УНТ является решение задач определения ультранизких (менее 10<sup>-7</sup>%) концентраций РЗЭ в горных породах в сочетании с МС-ИСП и создания новых подходов к обработке экспериментальных данных. Включение в процедуру пробо-

подготовки стадии предварительного концентрирования с использованием УНТ в этом случае является оптимальным решением, позволяющим существенно улучшить метрологические характеристики анализа.

В России в ООО “Нанотехцентр” (Тамбов) в промышленных масштабах (более 2.5 т/год) выпускаются многостенные УНТ серии Таунит, представляющие собой квазиодномерные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренними каналами [42, 43]. УНТ Таунит обладают сорбционной активностью по отношению к ряду актинидов и РЗЭ (U(VI), Np(V), Am(III), Pu(IV), Eu(III)) в нейтральных, слабокислых и слабощелочных водных растворах [44, 45]. В работах [46, 47] приводятся сведения о получении и сорбционных свойствах модифицированных форм УНТ Таунит – твердофазных экстрагентов с нековалентно закрепленными азот- и фосфорорганическими лигандами. Окислительная модификация УНТ Таунит как материалов с развитой поверхностью, хорошими эксплуатационными свойствами и доступных для практического применения представляет особый интерес для придания новых сорбционных свойств этим материалам, повышения их селективности по отношению РЗЭ.

Целью работы является получение модифицированных сорбционных материалов на основе УНТ Таунит путем их окисления; разработка методики окисления УНТ, обеспечивающей оптимальную концентрацию функциональных карбоксильных групп на поверхности; исследование сорбционных свойств по отношению к широкому кругу элементов, включая и РЗЭ; проведение характеристики полученных сорбционных материалов с использованием различных методов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** Для окисления использовали углеродные нанотрубки двух типов производства ООО “Нанотехцентр” (Тамбов): Таунит – нанотрубки с конической ориентацией углеродных слоев ( $d_{\text{вн}} = 10\text{--}20$  нм), дополнительно очищенные в 30%-ной  $\text{HNO}_3$  в течение часа при  $60^\circ$  и промытые дистиллированной водой до нейтральной реакции среды, и G-183 – нанотрубки с цилиндрической ориентацией слоев ( $d_{\text{вн}} = 8\text{--}15$  нм), короткие, очищенные от катализатора в соляной кислоте и промытые дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

В качестве окисляющих агентов для модификации УНТ использовали концентрированные кислоты –  $\text{HNO}_3$ , 65% и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95–98% (Merck, Германия); для минерализации УНТ в микровол-

новой системе –  $\text{HNO}_3$ , 65% (Merck, Германия) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, ос. ч.

Для титрования УНТ по Бему использовали растворы реактивов х. ч.: 0.1 М  $\text{HCl}$ ; 0.01 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0.1 М  $\text{NaOH}$ ; 0.01 М  $\text{NaHCO}_3$ .

Рабочие растворы для оценки эффективности сорбентов с концентрацией по каждому элементу 0.1 мкг/мл и pH 2.2 готовили разбавлением стандартного раствора “68 Element Standards ICP-MS-68A” (Solution A и Solution B, концентрация всех элементов 10 мкг/мл в 2%-ной  $\text{HNO}_3$ ) (High-Purity Standards, США).

Кислотность (pH) водной фазы устанавливали с использованием буферного водного раствора трис(гидроксиметил)аминометана – трис-буфера ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Китай).

В качестве тестового образца горной породы использовали стандартный образец базальта BCR-2 (U.S. Geological Survey). Кислотную минерализацию образца BCR-2 проводили в открытой системе по разработанной нами методике [48].

**Приборы и оборудование.** Для определения содержания элементов в исследуемых образцах методом МС-ИСП применяли спектрометр X Series II (Thermo Scientific, США), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье ( $2^\circ\text{C}$ ). В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.998%. Мощность плазмы составляла 1400 Вт, скорость плазмообразующего потока аргона – 13 л/мин, скорость вспомогательного потока аргона – 1.25 л/мин, скорость распылительного потока аргона – 0.88 л/мин, глубина плазмотбора – 105 отн. ед., скорость подачи раствора в плазму 1 мл/мин, температура в распылительной камере –  $2^\circ\text{C}$ , уровень  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 2\%$ , уровень  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 3\%$ . Для контроля дрейфа сигнала и компенсации этого эффекта в ходе обработки результатов в качестве внутреннего стандарта использовали индий, который добавляли в исследуемые растворы из расчета 10 мкг/л. Градуировочные зависимости элементов получали, используя стандартный раствор 68 Element Standards ICP-MS-68A (Solution A и Solution B). Концентрации элементов в анализируемых растворах находили с использованием программного обеспечения спектрометра PlasmaLab. Для определения содержания элементов использовали программу iPlasma-ProQuad, разработанную в нашей лаборатории [49]. Дополнительную обработку результатов проводили средствами программ MS Access и Excel.

Для определения содержания элементов в исследуемых образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) использовали плазменный

спектрометр ICAP–6500 Duo (Thermo Scientific, США). Спектральный диапазон (166–847 нм) регистрируется высокочувствительным полупроводниковым детектором CID. Оптический блок прибора термостабилизирован, продувается аргоном. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.993%. Мощность плазмы составляла 1150 Вт, скорость плазмообразующего потока аргона – 0.5 л/мин, транспортирующего потока – 0.55 л/мин, охлаждающего потока – 12 л/мин. Концентрации элементов в анализируемых растворах определяли с использованием программного аналитического обеспечения iTEVA. Для построения градуировочных графиков использовали многоэлементные стандартные растворы Merck ICP-multi-element standard solution (Германия): Al, Ba, Ca, Cd Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn (CO IV); Mo, V, Ti (CO XVI), Zr (CO XVII); и High-Purity standards (США): Р и S. Растворы сравнения 0.1–10 мг/л готовили методом последовательного разбавления.

Структуру углеродных наноматериалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3 (TESCAN, Чехия). Источником электронов служил автоэмиссионный катод Шоттки. Диапазон энергий электронного пучка, падающего на образец: от 200 эВ до 30 кэВ (от 50 эВ с опцией торможения пучка BDT \*). Ток пучка: от 2 пА до 400 нА с непрерывной регулировкой. Для изменения тока пучка в качестве устройства смены апертур используется электромагнитная линза. Максимальное поле обзора составляло более 8 мм при WD = 10 мм и более 50 мм при максимальном WD. Использовали режим высокого вакуума. Разрешение системы составило 1.2 нм при энергии пучка 30 кэВ (детектор SE), 3.5 нм при энергии пучка 1 кэВ (детектор In-Beam SE) и 1.8 нм при энергии пучка 1 кэВ (опция торможения пучка BDT).

Для получения зависимости электрокинетического ( $\zeta$ ) потенциала УНТ от pH использовали высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Концентрация УНТ в суспензиях составляла 0.02 мг/мл. Необходимые значения pH достигали регулированием соотношения в системе трис-буфер–HNO<sub>3</sub>–вода.

Для отделения УНМ от растворов использовали высокоскоростную лабораторную центрифугу с охлаждением SIGMA 3–30KS (максимальное ускорение 65000g). Центрифугирование проводили в пробирках объемом 50 мл при скорости центрифугирования от 8000 до 21 000 об./мин.

Растворы и сорбенты перемешивали с помощью ротационного смесителя RM–1 (ELMI, Латвия).

Для минерализации образцов УНТ использовали автоклавы EasyPrep микроволновой системы (СЕМ) объемом 100 мл. Мощность излучения составляла 1600 Вт при частоте излучения 2450 Гц.

Для ультразвукового диспергирования проб использовали диспергатор МФ93.Т (МЭЛФИЗ) и баню ПСБ–2835–05 “Экотон” (ПСБ–Галс, Россия).

В процессе синтеза окисленных УНТ использовали роторный испаритель Stegler R-213b (Senco, Китай).

**Сорбционное извлечение элементов** проводили в статическом режиме. В пластиковые пробирки объемом 15 мл помещали 20 мг сухого сорбента, добавляли 10 мл исследуемого раствора или раствора после разложения геологического образца (pH 2.2) и перемешивали в течение часа. После сорбции суспензии центрифугировали в течение 1 ч при частоте вращения 8000 об/мин для отделения сорбента. Отбирали 0.5 мл жидкости над сорбентом, аликвоту разбавляли 2%-ной HNO<sub>3</sub> в пять раз и растворы анализировали методом МС-ИСП. Степень извлечения каждого элемента рассчитывали по разности концентраций элемента в растворе до и после сорбции.

Коэффициенты распределения элементов рассчитывали на основании данных, полученных при сорбции из многоэлементного стандартного раствора 68 Element Standards ICP–MS–68A (Solution A и Solution B) при pH 2.2. Соотношение объема раствора и массы сорбента 500 мл/г. Время контакта – 2 ч, исходные концентрации элементов в растворе  $1.3 \times 10^{-2}$  мкг/мл, равновесные концентрации –  $(0.2–1.5) \times 10^{-3}$  мкг/мл.

**Химическая модификация углеродных нанотрубок.** Окисление УНТ (Таунит и G–183) проводили путем обработки исходных нанотрубок либо азотной кислотой, либо смесью азотной и серной кислот. Для выбора соотношения содержаний нанотрубок и кислот в смеси в качестве основы использовали данные, представленные в публикации [22].

В двухгорлую колбу (500 мл), снабженную термометром и обратным холодильником, помещали 2 г исходных УНТ, добавляли в 200 мл конц. HNO<sub>3</sub> кислоты или смеси конц. HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выдерживали смесь на ультразвуковой бане в течение 1 ч. Затем смесь нагревали при перемешивании магнитной мешалкой на песчаной бане при выбранной температуре (в диапазоне от 70 до 105°C) в течение 4–8 ч. После окончания синтеза содержимое колбы переносили в стакан объемом 2000 мл. Остатки материала со стенок реакцион-

**Таблица 1.** Условия окисления углеродных нанотрубок и выход конечного продукта

| Исходные УНТ | Окислитель                                                                                    | Условия окисления | Выход, % |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------|
| Таунит       | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) {№ 3}                                           | 85–95°C, 6 ч      | 23       |
|              |                                                                                               | 80–85°C, 4 ч      | 77       |
|              | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1) 50%-ный раствор в воде<br>$\text{HNO}_3$ , {№1} | 90–95°C, 8 ч      | 88       |
|              |                                                                                               | 95–105°C, 8 ч     | 87       |
| G–183        | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (1 : 1)                                                 | 75–90°C, 4 ч      | 40       |
|              | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (1 : 3)                                                 | 70–80°C, 4 ч      | 89       |
|              | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1) {№ 4}                                           | 60–70°C, 4 ч      | 71       |
|              | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1)                                                 | 95–105°C, 4 ч     | 2        |
|              | $\text{HNO}_3$ {№2}                                                                           | 70–75°C, 8 ч      | 95       |
|              |                                                                                               | 90–95°C, 8 ч      | 90       |

ной колбы смывали дистиллированной водой (общий объем жидкости составил около 1.7 л).

После окисления УНТ многократно (не менее пяти раз) промывали дистиллированной водой до  $\text{pH} \geq 1$ . Общий объем водной фазы составлял 10–15 л. Заключительную промывку проводили бидистиллированной водой (200–300 мл). Кислотность последней порции промывки УНТ составляла  $\sim \text{pH} 5$ . Осадок отделяли как декантацией водной фазы над осадком, так и центрифугированием. Взвесь центрифугировали порциями по 30 мл в конических пробирках объемом 50 мл при 6000–8000 об/мин в течение 10–30 мин.

Конечный продукт получали либо в виде суспензии с содержанием сухого вещества от 5 до 80 мг/мл, либо в виде порошка. Для получения порошка УНТ взвесь окисленных нанотрубок после промывки бидистиллированной водой переносили в круглодонную колбу роторного испарителя объемом 500 мл. Выпаривание проводили при разрежении, обеспечиваемом водоструйным насосом, и при температуре 58°C. Остаток высушивали в сушильном шкафу при 85°C. Условия окисления УНТ и выходы конечного продукта при разных синтезах приведены в табл. 1.

Полученные результаты показали, что наиболее устойчивые суспензии (свидетельствующие о высокой гидрофильности материала) получаются при окислении нанотрубок обоих типов смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1). Однако жесткие температурные условия, длительный нагрев при 95–105°C приводят к тому, что массовый выход в этом случае очень мал (2–23%), что может быть связано с возможным разрушением структуры нанотрубок. Для увеличения выхода окисленных трубок необходимо использовать более “мягкие” условия: обработку УНТ в среде конц.  $\text{HNO}_3$ , уменьшение температуры и продолжительности воздействия, обработку смесью кислот с более низким содержа-

нием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако при использовании разбавленных кислот (50%-ный раствор смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1)) суспензия вообще не образуется, что косвенно свидетельствует о неэффективности процесса окисления. Конечный продукт полностью выпадает в осадок и схож по седиментационным свойствам с исходными нанотрубками. Отметим также, что более короткие нанотрубки G–183 подвергаются окислению и образуют устойчивые суспензии гораздо легче, чем Таунит. Однако при этом велика опасность деградации нанотрубок (вплоть до полного разложения) при повышении температуры–времени воздействия–кислотности. Так, в условиях эксперимента ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1), 90–95°C, время воздействия 8 ч) при окислении G–183 происходит практически полная деструкция наноматериала, а выход крайне мал (<2%).

Таким образом, окисление УНТ в мягких условиях: Таунит/G–183:  $\text{HNO}_3$ , 95–105°C, 8 ч {№ 1, № 2}; Таунит:  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3:1), 80–85°C, 4 ч {№ 3}; G–183:  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (2:1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} приводит к выходам УНТ, близким к количественному. При этом процедура отделения взвеси от жидкой фазы не вызывает затруднений.

**Кислотная минерализация углеродных нанотрубок.** Весьма привлекательной выглядит возможность последующего определения элементов, сконцентрированных на УНТ, без проведения десорбции. В этой связи рассмотрели способы их быстрого кислотного разложения в микроволновой системе. В зависимости от массы образца применяли два варианта разложения. К образцам УНТ массой менее 50 мг добавляли 5 мл 65%-ной  $\text{HNO}_3$ , 1 мл 30%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревали в течение 15 мин до 220°C. Температуру поддерживали в системе в течение 45 мин, после чего автоклавы охлаждали до 40°C. Для образцов массой от 50 до 80 мг разложение проводили в два этапа, чтобы избежать образования избыточного давления в

автоклавах. На первом этапе к образцам добавляли реагенты (65%-ную  $\text{HNO}_3$  и 30%-ный  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в тех же соотношениях, но нагревание проводили при меньшей температуре (до  $200^\circ\text{C}$ ), которую поддерживали в течение 30 мин, после чего автоклавы охлаждали до  $40^\circ\text{C}$  и скармливали образовавшиеся в результате реакции газы. Далее в автоклавы добавляли по 1 мл 65%-ной  $\text{HNO}_3$  и снова проводили нагрев в условиях нагрева малых навесок образцов. После охлаждения автоклавов до  $40^\circ\text{C}$  полученные растворы количественно переносили во фторопластовые сосуды и упаривали на плитке до остаточного объема 0.1–0.2 мл, а затем количественно переносили в пластиковые пробирки, доводя 2%-ной  $\text{HNO}_3$  объем до 10 мл, и определяли элементы методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. При определении сорбционной емкости по лантану после охлаждения автоклавов до  $40^\circ\text{C}$  полученные растворы количественно переносили в пластиковые пробирки объемом 50 мл, сначала доводя объем до 25 мл 2%-ной  $\text{HNO}_3$ , а затем до 50 мл бидистиллированной водой, и определяли лантан методом АЭС-ИСП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование окисленных углеродных нанотрубок.** *Определение концентрации функциональных групп титриметрическим методом.* Определение концентрации каждого класса функциональных групп, образовавшихся на поверхности УНТ в результате окисления (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, лактонных и лактольных) [12], возможно благодаря различиям в их константах кислотности. Карбонильные группы (или “хинонные”), являющиеся жесткими основаниями Льюиса, могут образовывать полуацетали с таким сильным основанием, как этилат натрия (в среде абсолютного спирта) [33]. Определение других групп значительно проще и возможно титриметрическим методом в водной среде.

Мы использовали прямое титрование соляной кислотой вместе с косвенным титрованием карбонатом натрия, поскольку именно эти способы наименее трудоемки и не подвержены влиянию  $\text{CO}_2$ , содержащегося в воздухе. Для некоторых образцов дополнительно проводили титрование карбоксильных групп раствором гидрокарбоната натрия. Эксперименты проводили на исходных и окисленных пробах, используя по 2–3 параллельные навески. Масса проб УНТ составляла от 15 до 40 мг. Для УНТ, приготовленных в виде суспензий, отбирали аликвоты в кварцевый тигель, выпаривали воду на плитке до постоянной массы. Затем тигель помещали в плоскодонную колбу, добавляли 30 мл 0.1 М раствора  $\text{NaOH}$  для одновременного определения всех групп. Для определения только карбоксильных групп к пробам до-

бавляли 30 мл 0.01 М раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Отдельно для каждой серии готовили контрольный раствор, не содержащий УНТ. Содержимое обрабатывали на ультразвуковой бане в течение 10 мин, затем перемешивали на шейкере в течение 48 ч. Далее суспензию переносили в пробирку, промывали и доводили дистиллированной водой до объема 50 мл, для ускорения седиментации УНТ к взвеси добавляли 250–500 мг  $\text{NaCl}$ , выдерживали в течение 24 ч. Для прямого титрования соляной кислотой отбирали 5 мл раствора, добавляли 10–15 мл воды, титровали 0.01 М  $\text{HCl}$ . Для косвенного титрования карбонатом натрия отбирали 5 мл, добавляли 5 мл 0.1 М  $\text{HCl}$ , 10 мл воды и титровали 0.01 N раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Каждую пробу титровали 2–3 раза. Кривую титрования строили по показанию рН-метра, а точку эквивалентности титрования рассчитывали по графику первой производной  $dpH/dV_T$ .

В табл. 2 представлены результаты титрования по определению как общей концентрации функциональных групп, так и только карбоксильных групп. Результаты титрования подтверждают, что с увеличением общего количества функциональных групп на поверхности сорбента возрастает и количество карбоксильных групп, отвечающих за образование комплексов с ионами металлов при их извлечении, причем пропорционально “жесткости” условий синтеза УНТ. Низкий выход функциональных групп в случае нанотрубок, окисленных  $\text{HNO}_3$  ( $95\text{--}105^\circ\text{C}$ , 8 ч), возможно, связан с регенерацией структурных дефектов и удалением аморфной части углерода [50].

Таким образом, наиболее оптимальными с точки зрения получения УНТ с высокой долей карбоксильных групп можно считать следующие условия эксперимента (табл. 1–2): Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4.

*Оценка сорбционной емкости нанотрубок.* Важной характеристикой УНТ является их сорбционная емкость по целевому элементу, которая опосредованно связана с концентрацией функциональных групп и, возможно, с другими свойствами. Для оценки емкости УНТ по РЗЭ использовали раствор лантана. Насыщение исходных и окисленных нанотрубок (Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4) проводили из растворов  $\text{La}$  ( $c_{\text{La}} = 1 \text{ мг/мл}$ ) при pH 3 и 6. Раствор лантана получали растворением  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в бидистиллированной воде с добавлением 2%-ной  $\text{HNO}_3$  до pH 3 или растворением в 0.1 М растворе трис-буфера с добавлением 3 М  $\text{HNO}_3$  и бидистиллированной воды до pH 6.

К навескам УНТ массой 170 г добавляли 30 мл раствора лантана, встряхивали на перемешивающем устройстве в течение суток, затем полученные растворы центрифугировали при 8000 об/мин и промывали три раза 20 мл бидистиллированной

**Таблица 2.** Результаты титрования углеродных нанотрубок для определения общей концентрации функциональных групп и карбоксильных групп

| Исходные УНТ | Условия окисления                                                            | $c_{\text{функц. групп, ммоль/г}}$ | $c_{\text{COOH-групп, ммоль/г}}$ |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Таунит       | —                                                                            | 1                                  | 0.2                              |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (3 : 1), 85–95°C, 6 ч       | 13                                 | —                                |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3} | 4.5                                | 3.3                              |
|              | HNO <sub>3</sub> , 95–105°C, 8 ч {№ 1}                                       | 2                                  | 0.5                              |
| G–183        | —                                                                            | 2                                  | 0.5                              |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (1 : 1), 75–90°C, 4 ч       | 4                                  | —                                |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (1 : 3), 70–80°C, 4 ч       | 2                                  | —                                |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} | 4                                  | 2.8                              |
|              | HNO <sub>3</sub> , 70–75°C, 8 ч                                              | 4.5                                | 0.5                              |
|              | HNO <sub>3</sub> , 95–105°C, 8 ч {№ 2}                                       | 1.5                                | 1.2                              |

**Таблица 3.** Оценка емкости по лантану (мг/г) исходных нанотрубок и нанотрубок, окисленных в разных условиях

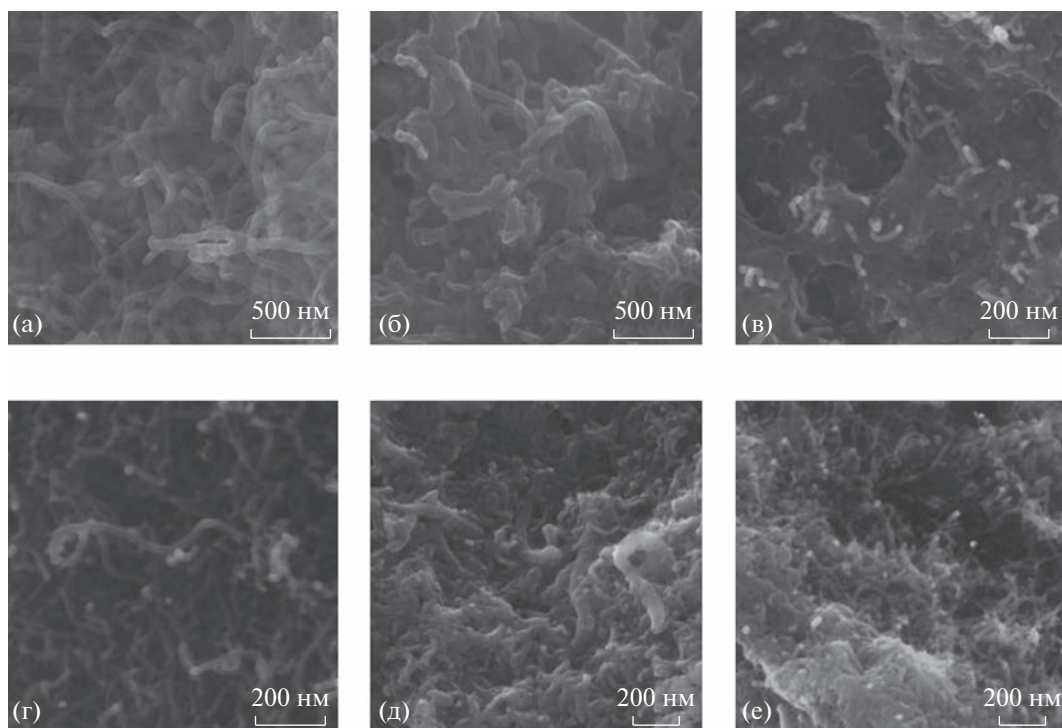
| УНТ    | Условия окисления                                                            | Условия извлечения        | La, мг/г (ммоль/г) |
|--------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Таунит | —                                                                            | Раствор трис-буфера, pH 6 | 16 (0.12)          |
|        | HNO <sub>3</sub> , 95–105°C, 8 ч {№ 1}                                       |                           | 33 (0.24)          |
|        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3} |                           | 60 (0.43)          |
| G–183  | —                                                                            |                           | 11 (0.08)          |
|        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} |                           | 64 (0.46)          |
|        | HNO <sub>3</sub> , 95–105°C, 8 ч {№ 2}                                       |                           | 83 (0.60)          |
|        | —                                                                            | H <sub>2</sub> O, pH 3    | 1 (0.01)           |
|        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —HNO <sub>3</sub> (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} |                           | 55 (0.40)          |
|        | HNO <sub>3</sub> , 95–105°C, 8 ч {№ 2}                                       |                           | 28 (0.20)          |

воды с последующим центрифугированием и отделением УНТ от водной фазы. Отмытые сорбенты переносили в керамические тигли и сушили при 95°C в течение 12 ч. Насыщенные лантаном УНТ переводили в раствор методом кислотной минерализации в микроволновой системе MARS–5 и определяли в полученных растворах лантан методом АЭС-ИСП по линиям 333.7, 379.4, 412.3, 419.6 нм. Результаты определения сорбционной емкости приведены в табл. 3.

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что прямая корреляция между результатами титрования и результатами по насыщению наблюдается не во всех случаях. Для окисленных УНТ Таунит (насыщение в буферном растворе) и для окисленных УНТ G–183 (насыщение в воде) прослеживается зависимость сорбционной емкости (мг/г) от количества карбоксильных групп (по данным титрования). В то же время результаты измерения сорбционной емкости в буферном растворе для УНТ G–183, окисленных HNO<sub>3</sub>, выше, чем для УНТ, окисленных смесью кислот. Очевидно, окис-

ление трубок ведет к значительному росту сорбционной емкости УНТ. Использование трис-буфера заметно не сказывается на сорбционной емкости УНТ, а повышение pH до 6 ведет к незначительному увеличению сорбционной емкости

*Исследование структуры углеродных нанотрубок методом сканирующей электронной микроскопии.* Снимки СЭМ исходных и окисленных материалов представлены на рис. 1. Исходные нанотрубки Таунит и G–183 характеризуются однородной структурой нитевидных образований, сплетенных в клубки. Диаметр нанотрубок G–183 составляет 20–30 нм, Таунит — 60–80 нм. При сравнении исходных УНТ с продуктами, полученными в ходе окисления смесью серной и азотной кислот, наблюдается заметное уменьшение длины нанотрубок с 0.5–1 мкм до 0.2–1 мкм. При использовании для окисления только азотной кислоты длина трубок практически не изменяется при сохранении их структуры. Результаты измерения размеров УНТ приведены в табл. 4.



**Рис. 1.** СЭМ-изображения исходных и окисленных углеродных нанотрубок. (а) – Таунит; (б) – Таунит, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1) {№ 3}; (в) – Таунит, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 1}; (г) – G–183; (д) – G–183, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (2 : 1) {№ 4}; (е) – G–183, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 2}.

*Устойчивость водных суспензий в зависимости от pH.* Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH на УНТ G–183 и Таунит представлена на рис. 2. Из представленных данных можно выделить для исходных нанотрубок кривую с изоэлектрической точкой поверхности при pH около 2. Для окисленных УНТ такая зависимость наблюдается только для нанотрубок G–183, окисленных в  $\text{HNO}_3$ . Для остальных же изоэлектрическая точка, скорее всего, находится в области pH 1. Данные согласуются с результатами, представленными в работах [51, 52]. Смещение изоэлектрической точки, вероятно, обусловлено использованием трис-буфера и  $\text{HNO}_3$ .

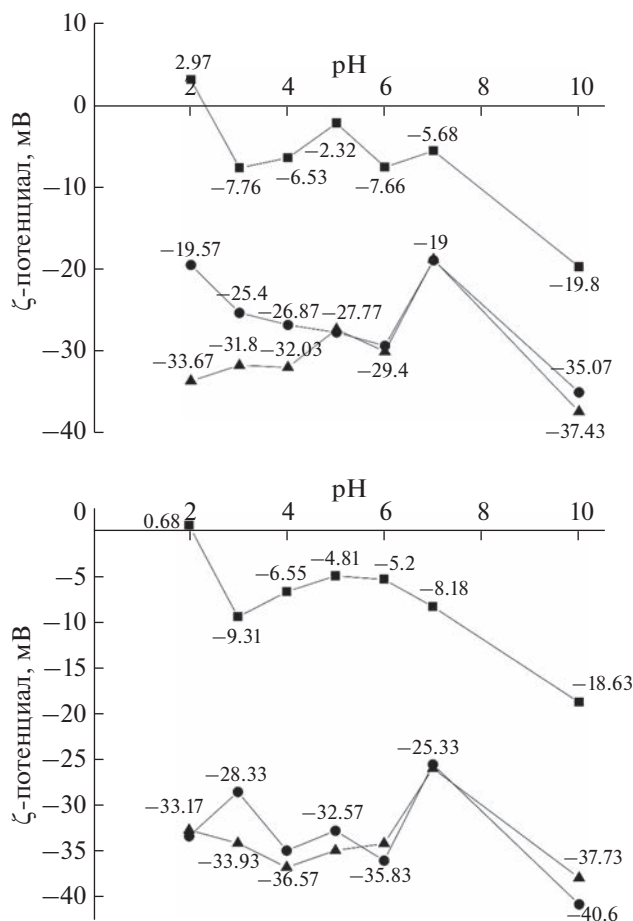
По данным электрокинетического потенциала можно сделать вывод об устойчивости коллоид-

ной системы. Система считается устойчивой, если значения  $\zeta$ -потенциала выше условной величины, которая составляет  $\pm 30$  мВ. Полученные нами в процессе синтеза суспензии окисленных нанотрубок можно отнести к неустойчивым, в основном из-за неоднородности частиц суспензий, полученных при жидкофазном окислении УНТ. Косвенно это подтверждается тем, что при синтезе образуются как легкая (верхняя) фракция, содержащая короткие УНТ, так и тяжелая, медленно оседающая фракция, содержащая более длинные трубки.

*Элементный состав углеродных нанотрубок.* Использование окисленных нанотрубок для концентрирования следовых количеств элементов подразумевает контроль их микроэлементного

**Таблица 4.** Результаты измерения размеров исходных нанотрубок и нанотрубок, окисленных в разных условиях

| Название | Условия окисления                                                 | Длина, нм   | Ширина, нм |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-------------|------------|
| G–183    | —                                                                 | $\geq 1500$ | 25–30      |
|          | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2 : 1), 60–70°C, 4 ч {№ 4} | $\leq 1000$ | 20–25      |
|          | $\text{HNO}_3$ , 95–105°C, 8 ч {№ 2}                              | 1200–1400   | 25–30      |
| Таунит   | —                                                                 | $\geq 2000$ | 70–75      |
|          | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (3 : 1), 80–85°C, 4 ч {№ 3} | $\leq 600$  | —          |
|          | $\text{HNO}_3$ , 95–105°C, 8 ч {№ 1}                              | 600–800     | 60–70      |



**Рис. 2.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH для углеродных нанотрубок. (а) – Таунит: (■) – Таунит; (▲) – Таунит, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1) {№ 3}; (●) – Таунит, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 1}; (б) – G–183: (■) – G–183; (▲) – G–183, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (2 : 1) {№ 4}; (●) – G–183, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 2}.

состава с целью оценки пригодности для решения этих задач. Известно, что УНТ могут быть существенно загрязнены элементами, входящими в состав используемых при их синтезе катализаторов.

Эффективным способом контроля состава УНТ является комбинация АЭС-ИСП и МС-ИСП, что позволяет определить максимально возможное число элементов. Оба метода подразумевают перевод образца исследуемого вещества в раствор, что в случае УНТ является нетривиальной задачей в силу их высокой устойчивости к воздействию окисляющих реагентов. В настоящее время, как правило, применяются следующие способы разложения УНТ: сплавление со смесью карбоната калия и натрия [53], мокрое разложение при высоком давлении, комбинация сухого озоления с мокрым разложением, а также кислотная минерализация в микроволновой печи [41, 54–56]. Микроволновое разложение, обеспечи-

вающее низкий солевой фон получающихся растворов, является одним из наиболее подходящих способов перевода образцов УНТ в раствор для последующего определения макро- и микроэлементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Разработанная нами методика микроволнового разложения приведена в “Экспериментальной части”.

Результаты определения содержаний макро- и микроэлементов в УНТ после их микроволнового разложения приведены в табл. 5. Можно отметить присутствие в исходных УНТ Ni, Co и Mo в значительных количествах (более 10 мг/г), обусловленное использованием катализаторов в процессе синтеза и недостаточной последующей их отмывкой кислотами. Похожие данные по содержанию этих элементов в образцах одностенных и многостенных УНТ получены в работах [41, 43]. Также в заметном количестве (более 100 мкг/г) обнаружены Fe, Cr и S. А вот содержание РЗЭ находится на сравнительно низком уровне (менее 5 нг/г). Процедура обработки УНТ кислотами способствует удалению основной части Ni, Co и Mo. Высокое содержание серы в образцах, окисленных смесью серной и азотной кислот, свидетельствует о формировании на их поверхности сульфогрупп наряду с карбонильными, карбоксильными и другими группами [57]. Стоит отметить, что использование кислот и нескольких литров деионизованной воды при окислении/отмывке УНТ приводит к повышению содержания РЗЭ. И хотя оно не превышает 0.05 мкг/г, такой фон холостой пробы для определения ультранизких концентраций РЗЭ становится неприемлемым. В связи с этим для синтеза окисленных УНТ следует использовать особо чистые азотную кислоту и воду.

*Сорбционные свойства окисленных углеродных нанотрубок.* Выбор образцов окисленных УНТ, наиболее перспективных для аналитического применения, основывался, прежде всего, на данных по их сорбционной емкости. Кроме того, также во внимание принимались данные по содержанию функциональных групп и возможности выделения сухих УНТ из суспензий. Для выбранных образцов: (Таунит № 1, G–183 № 2, Таунит № 3, G–183 № 4) определили сорбционную способность по отношению к широкому кругу элементов. Сорбцию проводили в растворах с pH 2.2, в которых, с одной стороны, нанотрубки проявляют достаточно высокую сорбционную активность, а с другой, – минимизируются процессы гидролиза РЗЭ и других элементов. Результаты приведены на рис. 3. Для сравнения также получили данные по степеням извлечения элементов исходными (неокисленными) нанотрубками Таунит и G–183 в тех же условиях, которые составили не более 5–10%.

Данные по сорбции элементов из растворов показали, что УНТ, модифицированные путем

Таблица 5. Содержание (мкг/г) примесных элементов в углеродных нанотрубках

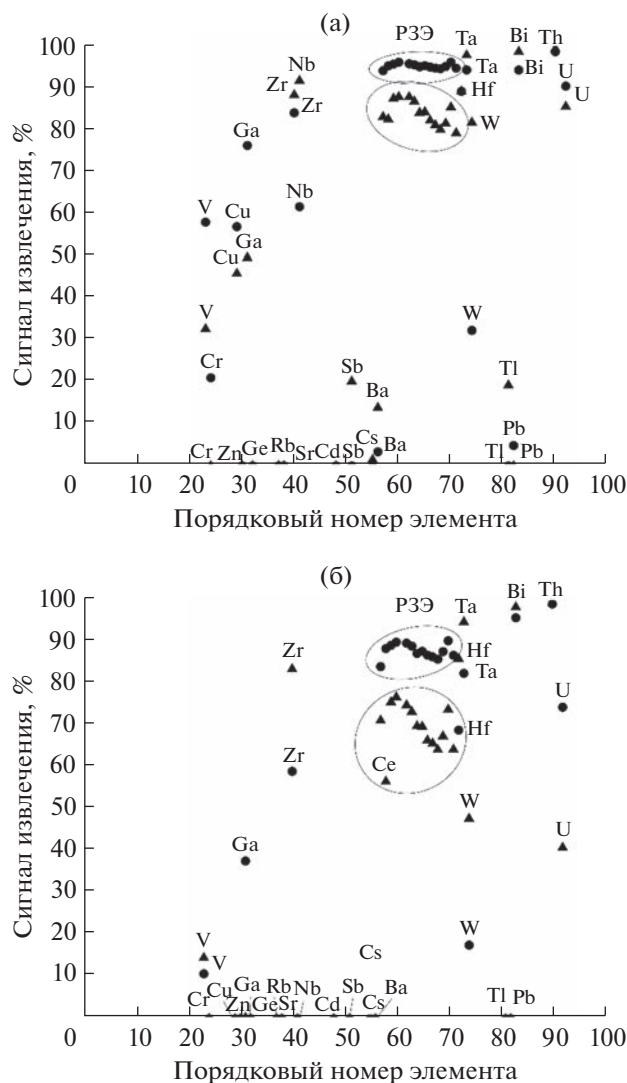
| УНТ                                                            | Основные элементы                                                                                               | РЗЭ                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Исходные УНТ                                                   |                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                       |
| Таунит                                                         | Ni – 11600, Fe – 190, Cr – 80,<br>Mg – 50, Al – 20                                                              | <0.003                                                                                                                                                                                                |
| G–183                                                          | Mo – 14100, Co – 16000, Fe – 1100,<br>S – 970, Ni – 250, Cr – 180, Na – 50,<br>Al – 40, Ca – 46, W – 30, K – 30 | La – 0.005, Ce – 0.001, Pr – 0.002, Nd – 0.01,<br>Sm – 0.01, Eu – 0.002, Gd – 0.002, Tb – <0.0005,<br>Dy – 0.002, Ho – 0.0005, Er – 0.003, <0.0005,<br>Yb – 0.001, Lu – <0.0005                       |
| Окисленные УНТ                                                 |                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                       |
| G–183/1 HNO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> {№ 4} | S – 25000, Co – 2100, Mo – 300,<br>Na – 90, Ca – 60, Fe – 30                                                    | La – 0.45, Ce – 1.0, Pr – 0.12, Nd – 0.43,<br>Sm – 0.09, Eu – 0.001, Gd – 0.07, Tb – 0.01,<br>Dy – 0.03, Ho – 0.004, Er – 0.01, Tm – 0.001,<br>Yb – 0.005, Lu – 0.001                                 |
| G–183/2<br>HNO <sub>3</sub> {№ 2}                              | Co – 1700, Mo – 310, S – 80, Ti – 70,<br>Al – 20, Ca – 60, Ti – 40, Fe – 30,<br>K – 35, Na – 30, Ni – 30        | La – 0.01, Ce – 0.04, Pr – 0.004, Nd – 0.01,<br>Sm – 0.002, Eu – 0.001, Gd – 0.003, Tb – <0.0005,<br>Dy – 0.001, Ho – <0.0005, Er – 0.0006,<br>Tm – <0.0005, Yb – <0.0005, Lu – <0.0005               |
| Таунит HNO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> {№ 3}  | S – 43000, Ni – 1300, Fe – 120,<br>Cr – 100, K – 80, Na – 50,<br>Al – 40, Ca – 30                               | La – 0.03, Ce – 0.02, Pr – 0.002, Nd – 0.009,<br>Sm – <0.0005, Eu – <0.0005, Gd – 0.001,<br>Tb – <0.0005, Dy – 0.001, Ho – <0.0005,<br>Er – <0.0005, Tm – <0.0005, Yb – <0.0005,<br>Lu – <0.0005      |
| Таунит<br>HNO <sub>3</sub> {№ 1}                               | Ni – 2500, Fe – 120, Cr – 150,<br>S – 35, Ca – 30                                                               | La – 0.007, Ce – 0.005, Pr – 0.001,<br>Nd – 0.002, Sm – <0.0005, Eu – <0.0005,<br>Gd – 0.0006, Tb – <0.0005, Dy – <0.0005,<br>Ho – <0.0005, Er – <0.0005, Tm – <0.0005,<br>Yb – <0.0005, Lu – <0.0005 |

окисления, проявляют достаточно высокую сорбционную активность по отношению к РЗЭ, урану, торью, группе тугоплавких металлов (Zr, Nb, Ta). Коэффициенты распределения элементов на УНТ, окисленных разными способами, составляют: для РЗЭ –  $(1-12) \times 10^3$ , для U –  $(2-5) \times 10^3$ , для Th –  $(4-8) \times 10^4$ , для Zr, Nb, Ta –  $(8-200) \times 10^2$  мл/г, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности окисленных УНТ по отношению к РЗЭ. При этом УНТ, полученные окислением HNO<sub>3</sub> в “мягких” условиях с сохранением структуры нанотрубок, обеспечивают более высокую степень извлечения элементов по сравнению с УНТ, окисленными смесью азотной и серной кислот.

Наибольший интерес для аналитического применения представляет относительно высокая селективность окисленных УНТ по отношению к РЗЭ, что может быть перспективным для их использования для концентрирования РЗЭ при анализе сложных геологических объектов. Эффективность извлечения РЗЭ на фоне матрицы оценивали по результатам их сорбции из раство-

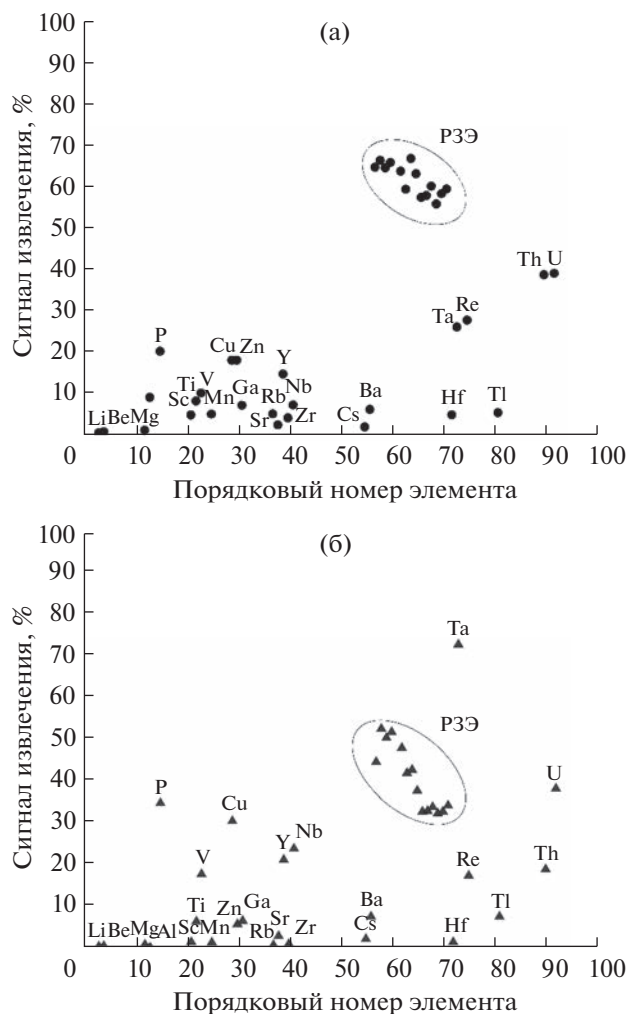
ров, полученных после кислотной минерализации стандартного образца базальта (BCR–2) [58]. Для концентрирования использовали наиболее эффективные образцы окисленных УНТ, полученные на основе G–183: № 2 и № 4. Результаты по сорбционному извлечению РЗЭ на фоне 24 мг образца базальта приведены на рис. 4. Наблюдается снижение степени извлечения РЗЭ до ~55–70%. Несмотря на снижение сорбционного выхода, сорбенты показывают высокую селективность при сорбции даже в многокомпонентных растворах базальта. Так, при использовании наиболее эффективного сорбента G–183 (№ 2) коэффициенты концентрирования РЗЭ по отношению к таким макроэлементам горной породы, как Mg, Al, Ti и другие могут достигать нескольких сотен.

Заметное снижение концентрации макроэлементов в растворах после кислотной минерализации сорбентов дает возможность проводить масс-спектрометрический анализ раствора концентрата РЗЭ без какого-либо разбавления, что позволяет снизить пределы обнаружения РЗЭ на порядок и более.



**Рис. 3.** Сорбционная способность окисленных углеродных нанотрубок (а) – Таунит: (▲) – Таунит, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (3 : 1) {№ 3}; (●) – Таунит, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 1}; (б) – G–183: (▲) – G–183, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (2 : 1) {№ 4}; (●) – G–183, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 2} в растворах с pH 2.  $V_{\text{р-ра}} = 10$  мл,  $m_{\text{УНТ}} = 20$  мг,  $t = 60$  мин.

Величина предела обнаружения РЗЭ должна быть скорректирована путем учета содержания РЗЭ в синтезированных УНТ. Предварительная оценка минимального содержания РЗЭ для их корректного определения в фазе сорбента G–183 (№ 2) (при условии 50%-ной сорбции РЗЭ) показала, что минимальное содержание Ce в образце составляет 0.08, Nd – 0.02; La – 0.02, Pr – 0.01, остальных РЗЭ – не более 0.005 мкг/г. Как правило, содержания РЗЭ в геологических породах превышают данные значения, однако в некоторых ультраосновных породах, таких как дуниты и перидотиты, содержание части РЗЭ ниже 0.005 мкг/г. В этом случае определение РЗЭ мо-



**Рис. 4.** Степень извлечения РЗЭ образцами (а) G–183, окисленный  $\text{HNO}_3$  {№ 2}, и (б) G–183, окисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  (2 : 1) {№ 4}, из раствора после кислотной минерализации стандартного образца BCR–2 (24 мг).  $V_{\text{р-ра}} = 10$  мл, pH 2.2,  $c_{\text{исх. РЗЭ}} = 0.0012\text{--}0.1275$  мкг/мл,  $m_{\text{УНТ}} = 20$  мг,  $t = 60$  мин.

жет вызывать затруднения из-за близости определяемого содержания и количества РЗЭ в холостом опыте. Для того чтобы иметь возможность использовать УНТ для определения содержания РЗЭ в ультраосновных породах, необходимо проводить их окисление с использованием особо чистых кислот и воды.

Что же касается учета изменяющегося выхода РЗЭ при их концентрировании на фоне геологических пород, предложено использовать метод изотопного разбавления для определения выхода трех–четырех РЗЭ, а выход остальных элементов ряда корректировать расчетным способом. Это оказалось, как показали исследования, неочевидной задачей.

\*\*\*

Таким образом, использование сорбционного концентрирования РЗЭ окисленными УНТ с последующим масс-спектрометрическим определением РЗЭ непосредственно в фазе сорбента после его кислотной минерализации открывает возможность создания комбинированных схем анализа геологических объектов с низким и ультранизким содержанием РЗЭ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications / Eds. Bergmann C.P., Machado F.M. New York: Springer International Publishing, 2015. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1>
- Socas-Rodriguez B., Herrera-Herrera A. V., Asensio-Ramos M., Hernandez-Borges J. Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry // J.Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 110.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.035>
- Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review // Chem. Eng. J. 2011. V. 170. № 2–3. P. 395.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
- Liang X., Liu S., Wang S., Guo Y., Jiang S. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 53.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.039>
- Gupta V.K., Saleh T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene – An overview // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 5. P. 2828.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>
- Kumar R., Khan M.A., Haq N. Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 44. № 9. P. 1000.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741314>
- Kumar V., Katyal D., Nayak S.S. Removal of heavy metals and radionuclides from water using nanomaterials: current scenario and future prospects // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. № 33. P. 41199.
- Suri A., Coleman K.S. The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes // Carbon. 2011. V. 49. № 9. P. 3031.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.023>
- Hou P.X., Liu C., Cheng H.M. Purification of carbon nanotubes // Carbon. 2008. V. 46. № 15. P. 2003.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009>
- Cardoso C.E., Almeida J.C., Lopes C.B., Trindade T., Vale C., Pereira E. Recovery of rare earth elements by carbon-based nanomaterials – A review // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 6. P. 814.  
<https://doi.org/10.3390/nano9060814>
- Alguacil F.J., García-Díaz I., Escudero Baquero E., Rodríguez Largo O., López F.A. Oxidized and non-oxidized multiwalled carbon nanotubes as materials for adsorption of lanthanum(III) aqueous solutions // Metals. 2020. V. 10. № 6. P. 765.  
<https://doi.org/10.3390/met10060765>
- Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32. № 5. P. 759.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Grujicic M., Cao G., Rao A.M., Tritt T.M., Nayak S. UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes // Appl. Surface Sci. 2003. V. 214. № 1–4. P. 289.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00361-1)
- Li C., Wang D., Liang T., Wang X., Wu J., Hu X., Liang J. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: Benefits for electric double layer capacitors // Powder technology. 2004. V. 142. № 2–3. P. 175.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.04.037>
- Nagasawa S., Yudasaka M., Hirahara K., Ichihashi T., Iijima S. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 328. № 4–6. P. 374.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00960-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00960-X)
- Li M., Boggs M., Beebe T.P., Huang C.P. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound // Carbon. 2008. V. 46. № 3. P. 466.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.12.012>
- Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments // Carbon. 2011. V. 49. № 1. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
- Xia W., Wang Y., Bergsträßer R., Kundu S., Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption // Appl. Surface Sci. 2007. V. 254. № 1. P. 247.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.120>
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. 1999. V. 37. № 9. P. 1379.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Goyanes S., Rubiolo G.R., Salazar A., Jimeno A., Corcuera M.A., Mondragon I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. № 2. P. 412.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.021>
- Lee G.W., Kim J., Yoon J., Bae J.S., Shin B.C., Kim I.S., Ree M. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 17. P. 5781.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.071>
- Pistone A., Ferlazzo A., Lanza M., Milone C., Iannazzo D., Piperno A., Piperopoulos E., Galvagno S. Morphological modification of MWCNT functionalized with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. № 6. P. 5054.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4928>
- Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 17. P. 7746.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.020>

24. *Chiang Y.C., Lin W.H., Chang Y.C.* The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 6. P. 2401.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.110>
25. *Rosca I. D., Watari F., Uo M., Akasaka T.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon.* 2005. V. 43. № 15. P. 3124.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019>
26. *Liang P., Liu Y., Guo L.* Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2005. V. 60. № 1. P. 125.  
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.11.010>
27. *Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M.* Chemistry of carbon nanotubes // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 3. P. 1105.  
<https://doi.org/10.1021/cr050569o>
28. *Smith B., Wepasnick K., Schrote K.E., Cho H.-H., Ball W.P., Fairbrother D.H.* Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure – property relationship // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 17. P. 9767.  
<https://doi.org/10.1021/la901128k>
29. *Tasis D., Tagmatarchis N., Vasilios V., Prato M.* Soluble carbon nanotubes // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 17. P. 4000.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200304800>
30. *Li M., Huang C.P.* Stability of oxidized single-walled carbon nanotubes in the presence of simple electrolytes and humic acid // *Carbon.* 2010. V. 48. № 15. P. 4527.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.032>
31. *Lee J., Kim M., Hong Ch.K., Shim S. Eu.* Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents // *Meas. Sci. Technol.* 2007. V. 18. № 12. P. 3707.  
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/12/005>
32. *Kim Y.S., Park C.R.* Titration method for the identification of surface functional groups. Ch. 13 / *Materials Science and Engineering of Carbon* / Ed. Michio Inagaki. Butterworth-Heinemann, 2016. P. 273.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00013-1>
33. *Schönherr J., Buchheim J.R., Scholz P., Adelhelm Ph.* Boehm titration revisited (part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials // *C. Special Issue Functional Nanoporous Carbon-Based Materials.* 2018. V. 4. № 2. P. 21.  
<https://doi.org/10.3390/c4020021>
34. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Мильникова З.К.* Концентрирование токсичных элементов на углеродных нанотрубках для атомно-спектрального анализа экологических объектов // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 11. С. 21.
35. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н.* Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // *Заводск. лаборатория. Диагностика матери-*
- алов. 2015. Т. 81. № 8. С. 5.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10348-4>
36. *Liang P., Liu Ya., Li Guo L., Jing Zeng J., Lu H.* Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. № 11. P. 1489.  
<https://doi.org/10.1039/B409619C>
37. *Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н.* Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 8. С. 16.
38. *Sengupta A., Gupta N. K.* MWCNTs based sorbents for nuclear waste management: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 5. P. 5099.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.054>
39. *Wang X., Chen Ch., Hu W., Ding A., Di Xu D., Xiang Zhou Xi.* Sorption of  $^{243}\text{Am}$  (III) to multiwall carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 8. P. 2856.  
<https://doi.org/10.1021/es048287d>
40. *Tan X.L., Xu D., Chen C.L., Wang X.K., Hu W.P.* Adsorption and kinetic desorption study of  $^{152} + ^{154}\text{Eu(III)}$  on multiwall carbon nanotubes from aqueous solution by using chelating resin and XPS methods // *Radiochim. Acta.* 2008. V. 96. № 1. P. 23.  
<https://doi.org/10.1524/ract.2008.1457>
41. *Sundararajan M., Ghosh S. K.* Designing novel materials through functionalization of carbon nanotubes for application in nuclear waste management: Speciation of uranyl // *J. Phys. Chem A.* 2011. V. 115. № 24. P. 6732.  
<https://doi.org/10.1021/jp203723t>
42. ООО “НаноТехЦентр”: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nanotec.ru/> (дата обращения: 21.12.2021).
43. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В.* Углеродные наноматериалы серии “Таунит”: производство и применение // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. № 4. С. 55.
44. *Моходоева О.Б., Маликов Д.А., Молочникова Н.П., Захарченко Е.А., Перевалов С.А., Мясоедова Г.В., Мищенко С.В., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* Углеродные нанотрубки: возможности использования для концентрирования радионуклидов // *Рос. хим. журн.* 2010. Т. 54. № 3. С. 61. (*Mokhodoeva O. B., Malikov D. A., Molochnikova N. P., Zakharchenko E. A., Perevalov S. A., Myasoedova G. V., Myasoedov B. F.* Carbon nanotubes: Potential uses in radionuclide concentration // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. № 9. P. 1972.)  
<https://doi.org/10.1134/S107036321109043X>
45. *Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф.* Сорбционное концентрирование радионуклидов углеродным наноструктурным материалом “Таунит” // *Радиохимия.* 2009. Т. 51. № 2. С. 138. (*Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Tkachev A.G., Tugolukov E.N., Mish-*

- chenko S.V., Myasoedov B.F. Sorption preconcentration of radionuclides on Taunit carbon nanostructural material // Radiochemistry. 2009. V. 51. № 2. P. 156.) <https://doi.org/10.1134/S1066362209020106>
46. Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Мясоедова Г.В., Моходоева О.Б., Молочникова Н.П., Куляко Ю.М. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок “Таунит” для концентрирования актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 148. (Zakharchenko E.A., Malikov D.A., Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Molochnikova N.P., Kulyako Y.M. Solid-phase extractants based on taunit carbon nanotubes for actinide and REE preconcentration from nitric acid solutions // Radiochemistry. 2012. V. 54. № 2. P. 159.) <https://doi.org/10.1134/S1066362212020117>
47. Turanov A.N., Karandashev V.K., Evseeva N.K., Kolesnikov N.N., Borisenko D.N. The sorption properties of carbon nanotubes modified with tetraphenylmethylenediphosphine dioxide in nitric acid media // Russ. J. Phys. Chem A: Focus on Chemistry. 2008. V. 82. № 13. P. 2223. <https://doi.org/10.1134/S0036024408130116>
48. Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 394. (Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Shirokova V.I., Dogadkin N.N., Gromyak I.N., Dogadkin D.N., Zybinsky A.M., Tyurin D.A. A new approach to sample mineralization in an open system for the analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with improved performance characteristics // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 5. P. 569.) <https://doi.org/10.1134/S1061934820050081>
49. Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. iPlasma-ProQuad: A computer system based on a relational DBMS for processing and monitoring the results of routine analysis by the ICP-MS method / Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS / Eds. Kolotov V.P., Bezaeva N.S. Springer, 2023, P. 555-562. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_1)
50. Дьячкова Т.П., Мищенко С.В., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок // Изв. высш. учебных заведений. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 5. С. 82.
51. Hai C., Fuji, M., Watanabe H., Wang F., Shirai T., Takahashi M. Evaluation of surfactant-free stabilized vapor grown carbon fibers with  $\zeta$ -potential and Raman spectroscopy // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 381. № 1–3. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.026>
52. Барань Ш., Картель Н., Месарош Р. Электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок в водных растворах электролитов и ПАВ // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 5. С. 555. (Barany S., Kartel N., Meszaros R. Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants // Colloid J. 2014. V. 76. № 5. P. 509.) <https://doi.org/10.1134/S1061933X14050020>
53. Patole S.P., Simões F., Yapici T.F., Warsama B.H., Anjum D.H., Costa P.M. An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion methods for determining elemental impurities in carbon nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2016. V. 148. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.053>
54. Ge C., Lao F., Li W., Li Y., Chen C., Qiu Y., Mao X., Li B., Chai Z., Zhao Y. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: Efficacy of different pretreatment protocols for ICPMS spectroscopy // Anal. Chem. 2008. V. 80. № 24. P. 9426. <https://doi.org/10.1021/ac801469b>
55. Ge C., Li W., Li Y., Li B., Du J., Qiu Y., Liu Y., Gao Y., Chai Z., Chen C. Significance and systematic analysis of metallic impurities of carbon nanotubes produced by different manufacturers // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. № 3. P. 2389. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3520>
56. Yang K.X., Kitto M.E., Orsini J.P., Swami K., Beach S.E. Evaluation of sample pretreatment methods for multi-walled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICPMS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis // J. Anal. Atom. Spectrom. 2010. V. 25. № 8. P. 1290. <https://doi.org/10.1039/C0JA00012D>
57. Нгуен Ч.Х., Нгуен М.Т., Раков Э.Г. Исследование кислотной функционализации углеродных нановолокон // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1195. (Hung N.T., Tuong N.M., Rakov E.G. Acid functionalization of carbon nanofibers // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 10. P. 1077. <https://doi.org/S0020168510100092>)
58. GeoReM – Database [Электронный ресурс]. URL: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (дата обращения: 14.06.2022).