

УДК 543.61 + 663.253

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ С РАЗЛИЧНОЙ АЛЛОТРОПНОЙ ФОРМОЙ УГЛЕРОДА, В ТОМ ЧИСЛЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. С. С. Гражулене^а, Н. И. Золотарева^{а, *}, И. И. Ходос^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
ул. Академика Осипьяна, 6, 142432 Черноголовка, Россия

* E-mail: zol@iptm.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Изучена сорбция ионов токсичных Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(III), Pb(II) и благородных металлов Ag(I), Au(III) и Pd(II) из водных сред на углеродных нанотрубках, (УНТ), магнитном наносорбенте, состоящем из УНТ и магнитных наночастиц магнетита, (УНТ@МНЧ), а также активированном угле (АУ). Продemonстрировано преимущество в емкости сорбентов с УНТ по сравнению с АУ примерно в 1.5–2 раза. Найдена зависимость сорбционной емкости синтезированного магнитного сорбента от морфологии УНТ, полученных на катализаторах подгруппы железа: Ni — УНТ(Ni), Co. — УНТ(Co) и Fe — УНТ(Fe). Показано преимущество УНТ@МНЧ по сравнению с другими углеродными сорбентами при разделении твердой и жидкой фаз магнитной твердофазной экстракцией, а также экономичность композитных сорбентов, содержащих УНТ(Co) и УНТ(Fe), которые при индивидуальном применении в качестве сорбентов не дают удовлетворительных результатов. С использованием изученных углеродных сорбентов разработаны методики и представлены метрологические характеристики определения элементов в водных растворах методом дугового атомно-эмиссионного анализа.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, магнитные сорбенты, магнитная твердофазная экстракция, сорбция ионов благородных и токсичных металлов.

DOI: 10.31857/S0044450224100022, EDN: TFOQED

Несмотря на успехи аналитической химии в области определения малых содержаний элементов с использованием сорбционных методов концентрирования, продолжается поиск современных сорбентов в сочетании с экономичными методами анализа в соответствии с возникающими новыми задачами. Издавна для этих целей существенная роль отводилась простым и эффективным угольным сорбентам. К настоящему времени с открытием новых аллотропных форм углерода, в частности фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), графенов и их производных, исследования в этой области интенсифицировались. Сорбенты на основе УНТ привлекательны благодаря простоте их синтеза, сорбционной емкости, достаточной для достижения низких пределов определения примесей, высокой скорости массообмена, полноте сорбции и десорбции, легкости регенерации. Такие сорбенты с успехом применяются как для аналитических, так и для препаративных целей при извлечении по-

лезных, например благородных, микроэлементов из геологических пород и различных технологических сред, а также в целях защиты окружающей среды от токсичных элементов. К настоящему времени на эту тему имеется множество публикаций, например [1–6], и накоплен большой экспериментальный материал, требующий осмысления, сопоставления и выбора оптимальных схем разделения для решения той или иной задачи. Как правило, в качестве сорбентов используют модифицированные УНТ, в основном окисленные после их синтеза различными способами. Введенные функциональные группы (карбоксильные, карбонильные) повышают отрицательный заряд поверхности углерода, увеличивая катионообменную емкость УНТ. Однако, как показано нами ранее [7, 8], при казалось бы идентичных условиях окисления способность к такой модификации УНТ существенным образом зависит от генезиса образца, а именно: от условий его синтеза методом химического оса-

ждения из газовой фазы, широко известным в международной практике как CVD метод, от температуры и типа катализатора.

Понятие эффективности сорбента, помимо его физико-химических свойств (емкости, коэффициентов распределения, селективности, полноты извлечения, кинетики), включает также экономичность процессов разделения (извлечения), что особенно существенно при крупномасштабном практическом использовании. Одним из путей повышения эффективности сорбционных материалов является использование высокодисперсных сорбентов, например в твердофазной экстракции (ТФЭ), для концентрирования примесей из органических и неорганических растворов. Однако применение таких сорбентов осложняется рядом проблем, связанных с разделением фаз после сорбции. Так, в статических методах использование для этих целей фильтрования и центрифугирования чрезвычайно трудоемко и не всегда возможно. В динамических методах концентрирования возникают сложности, связанные с заполнением колонки высокодисперсными сорбентами, особенно имеющими рыхлую, ватообразную консистенцию. Кроме того, скорость пропускания раствора через колонку с наносорбентом падает в результате возрастания сопротивления потоку жидкости. Для преодоления этих трудностей весьма перспективным представляется давно известный метод магнитной сепарации веществ. В семидесятых годах двадцатого столетия в связи с применением низкоразмерных магнитных частиц, обладающих рядом необычных физических и химических свойств, связанных с проявлением квантовых размерных эффектов, метод магнитной сепарации получил новый мощный толчок развития в различных областях, в том числе в аналитике. Были синтезированы композиты, содержащие магнитные наночастицы (МНЧ), для модификации различных сорбентов, в том числе углеродных. При изучении возможностей таких композитов чаще всего делался акцент на упрощении и ускорении процессов разделения твердой и жидкой фаз в ходе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ).

Цель настоящей работы — сравнение возможностей различных углеродных сорбентов по отношению к токсичным и некоторым благородным металлам, а также детальное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структурных особенностей формирования магнитного композита, содержащего УНТ всех приведенных выше морфологий, и их корреляция с его сорбционными возможностями по отношению ко всем изученным элементам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез УНТ осуществляли методом химического осаждения из газовой фазы по разработанной

нами методике каталитического пиролиза паров этанола (CVD) [9]. УНТ осаждали на поверхности никелевого, кобальтового или железного катализатора, которые после синтеза отмывали 30%-ной HNO_3 . Затем образцы промывали деионизованной водой до нейтральной реакции, высушивали и проводили окислительную модификацию путем кипячения УНТ в конц. HNO_3 ос. ч. в течение 1.5 ч. Далее отмывали от кислоты деионизованной водой до pH 7, высушивали, просеивали через сито с размером пор 60 меш и использовали для синтеза композита.

Синтез МНЧ выполняли в соответствии с методикой, предложенной в работе [10]. Использовали свежеприготовленные растворы хлоридов железа(III) и (II) при их соотношении 2 : 1. Синтез проводили при 80°C в атмосфере инертного газа (аргона) при интенсивном перемешивании в течение одного часа. Затем в раствор быстро добавляли 20 мл 25–30%-ного раствора NH_3 до достижения pH 10. После охлаждения раствор из колбы удаляли, а осадок магнетита удерживали в колбе с помощью магнита. Осадок промывали деионизованной водой и этанолом до pH 7, высушивали до сухого остатка при 60°C и помещали в эксикатор в закрытом боксе для дальнейшего использования в синтезе композита.

Магнитный композит УНТ@МНЧ синтезировали в две стадии. Вначале получали МНЧ и УНТ описанными выше способами. Далее их в различных соотношениях помещали в коническую колбу, добавляли 30 мл деионизованной воды и перемешивали при комнатной температуре мешалкой с возвратно-поступательным движением в течение 30 мин. Образующийся магнитный сорбент удерживали в колбе магнитом, а раствор, содержащий не связавшиеся в композит УНТ, переносили в кварцевую чашку. Оставшийся в колбе полученный сорбент дважды промывали деионизованной водой, промывные воды помещали сливали в ту же кварцевую чашку, высушивали под ИК-лампой и взвешивали. По разности масс исходных и не связанных в композит УНТ определяли количество УНТ в композите. Полученный магнитный сорбент оставляли в колбе во влажном состоянии и использовали для изучения сорбции ионов металлов из водных растворов.

Для сопоставления сорбционного поведения использовали коммерческие активированные угли (АУ): древесный (БАУ) и синтетический (СКТ). Их окисление выполняли в условиях, идентичных окислению УНТ.

Состав синтезированных составляющих компонентов и УНТ@МНЧ изучали методом рентгенофазового анализа (D2 PHAZER, $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение) в виде суспензии в вазелиновом масле. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Магнитные

свойства МНЧ и УНТ@МНЧ измеряли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре EG&G Princeton applied research model 155. Морфологию образцов УНТ@МНЧ, в состав которых входили УНТ, полученные на различных катализаторах, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

При изучении сорбции ионов металлов из водных растворов в качестве исходных растворов исследуемых элементов использовали одноэлементные стандартные растворы (High Purity Standards) с концентрацией элементов 1000 мкг/мл. Рабочие растворы исследуемых элементов необходимой концентрации готовили разбавлением стандартных растворов деионизованной водой. Для построения изотерм сорбции и определения сорбционной емкости сорбента готовили серию растворов с концентрацией исследуемых элементов от 10 до 110 мкг/мл. Из каждого раствора отбирали аликвоту 25 мл и помещали в коническую колбу емк. 100 мл, где уже находилось 200 мг магнитного сорбента. Создавали нужное значение pH раствора (pH 5 для Cd(II) и pH 6 для остальных элементов) и перемешивали раствор с сорбентом на лабораторной качалке в течение 20 мин до достижения сорбционного равновесия. Необходимое значение pH создавали добавлением 10%-ного раствора NH_4OH или 5%-ной HNO_3 . После окончания процесса сорбции сорбент с извлеченными из раствора элементами удерживали в колбе магнитом, а раствор переносили в кварцевую чашку с 500 мг графитового порошка и выпаривали досуха под ИК-лампой для анализа и определения величины сорбции. Затем сорбированные ионы металлов элюировали с сорбента 5 мл 0.5 М HNO_3 в течение 15 мин при постоянном перемешивании. Далее сорбент вновь удерживали в колбе магнитом, а элюат сливали в другую кварцевую чашку с 500 мг графитового порошка, упаривали досуха под ИК-лампой и анализировали для определения полноты десорбции. Использовали графитовый порошок марки ос. ч. 8-4. Для определения метрологических характеристик химико-спектрального анализа использовали растворы объемом 50 мл с введенными определяемыми элементами. Концентрирование ионов металлов проводили в условиях сорбции и элюирования аналогично описанным выше операциям построения изотерм сорбции. Магнитный сорбент регенерировали путем обработки его в течение 15 мин 0.5 М HNO_3 и промыванием деионизованной водой.

В случае сорбции в динамическом режиме для приготовления колонки 80 мг магнитного сорбента УНТ@МНЧ насыпали во фторопластовую трубку длиной 30 и внутренним диаметром 2.5 мм через фторопластовую воронку, предварительно распо-

ложив под противоположным концом трубки, закрытым пробкой из стекловолокна, магнит. Закрывали другой конец колонки также пробкой из стекловолокна. Колонку промывали 1 М HNO_3 , затем деионизованной водой и 3 мл буферного раствора с pH 5.5–6.0. Анализируемый раствор пропускали через колонку со скоростью 2 мл/мин, используя перистальтический насос. Ионы металлов элюировали с колонки 5 мл 0.5 М HNO_3 . Элюат переносили в кварцевую чашку с 500 мг графитового порошка, упаривали досуха под ИК-лампой и анализировали. Содержание элементов в концентратах после элюирования и выпаривания на графитовом порошке определяли дуговым атомно-эмиссионным анализом (АЭА) (сила постоянного тока 10 А) на дифракционном спектрографе PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающей обратную линейную дисперсию 0.74 нм/мм. Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода) глубиной и диаметром 4 мм, с толщиной стенок 1 мм. Конец верхнего электрода (катода) был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Использовали трехлинзовую систему освещения щели. Для регистрации эмиссионных спектров использовали фотоэлектрическую систему регистрации. Анализ выполняли, применяя государственные стандартные образцы на основе графитового порошка (комплект СОГ-21). Для расчета содержания элементов в растворе их концентрацию в графитовом коллекторе делили на коэффициент концентрирования, который определяли как соотношение масс анализируемого раствора и графитового порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [7, 8] продемонстрированы особенности и перспективы использования углеродных наноматериалов (УНМ) в качестве сорбентов по отношению к различным ионам металлов. Приведены корреляции между физико-химическими свойствами УНМ и их морфологией, зависящей от различных факторов эксперимента. В настоящей работе на примере извлечения ионов токсичных и благородных металлов из водных растворов сделан акцент на сравнительном анализе возможностей различных УНМ и целесообразности их использования для решения той или иной практической задачи, а также более глубоком электронно-микроскопическом исследовании механизмов сорбции.

Выбор изучаемых сорбатов обусловлен актуальностью задач извлечения низких содержаний токсичных, а также благородных микроэлементов из геологических пород и различных технологических сред, в том числе в целях защиты окружающей среды. За последние годы опубликован ряд статей и обзоров [11–21], посвященных ТФЭ ионов токсичных металлов, в том числе кадмия [16, 17], свин-

ца [18–21] и хрома [22–24], на УНТ как для очистки водных сред, так и для пробоподготовки перед их определением различными методами. Токсичность кадмия и свинца для живых организмов широко известна. В то же время роль других элементов, например висмута, относящегося к группе умеренно токсичных, недостаточно хорошо изучена. Известно однако, что его растворимые соли ядовиты и по характеру своего воздействия на печень и почки аналогичны солям ртути [25]. Бериллий является высокотоксичным, канцерогенным и мутагенным элементом, приводящим в некоторых случаях к серьезному профессиональному заболеванию легких — бериллиозу [26]. Из-за недостаточной очистки сточных вод промышленных предприятий, производящих хромовые соли, в речных водоемах могут находиться ионы шестивалентного и трехвалентного хрома (более токсичного), что представляет опасность для рыб и других гидробиологических объектов.

Серебро, золото и палладий представляют интерес как с аналитической, так и с экологической точки зрения, причем для их извлечения из больших объемов растворов зачастую важен экономический фактор, связанный с максимальной емкостью сорбента. Так, в последнее время для очистки воды и микробиологического контроля используются фильтры, импрегнированные серебром в концентрациях от 50 до 200 нг/мл. Ионы серебра, обнаруженные в естественных водных источниках, могут также служить геохимическим индикатором серебросодержащих месторождений. С другой стороны, информация о продуктах взаимодействия серебра с жизненно важными компонентами, такими как витамин Е и В12, а также селеном и медью привлекает внимание из-за их предполагаемой токсичности [27]. Из-за невысокой распространенности и инертности токсичность благородных метал-

лов долгое время не рассматривали. Однако за счет их интенсивного применения в качестве катализаторов и различных присадок концентрация, например, палладия в окружающей среде значительно увеличилась, что привлекло внимание медиков и биологов. Так, установлено, что палладий является одним из сильнейших аллергенов [28]. Кроме того, по-прежнему актуально создание новых экономических методов анализа технологических растворов и геологических образцов. С этой точки зрения не утратил своего значения дуговой АЭА, не требующий растворения концентрата или дополнительного извлечения аналита.

Допустимое содержание токсических элементов в водах находится, как правило, на уровне пределов обнаружения большинства современных физико-химических методов анализа. Для их надежного определения требуется предварительное концентрирование, в том числе на современных углеродных наносорбентах, в сочетании с высокочувствительными и по возможности экономичными методами анализа. В связи с этим разработка эффективных способов концентрирования токсичных и благородных металлов на углеродных наносорбентах из различных сред с последующим дуговым АЭА представляется целесообразной. Следует отметить, что для извлечения сорбатов из больших объемов растворов зачастую наиболее важен экономический фактор, связанный с максимальной емкостью сорбента.

На рис. 1, 2 приведены изотермы сорбции исследованных элементов на предварительно окислительно модифицированных УНТ и синтезированном из них УНТ@МНЧ в сравнении с окисленными АУ. Сорбция как токсичных (рис. 1а, б), так и благородных металлов (рис. 2а, б) для всех элементов на УНТ и УНТ@МНЧ и существенно превышает сорбционную эффективность на уг-

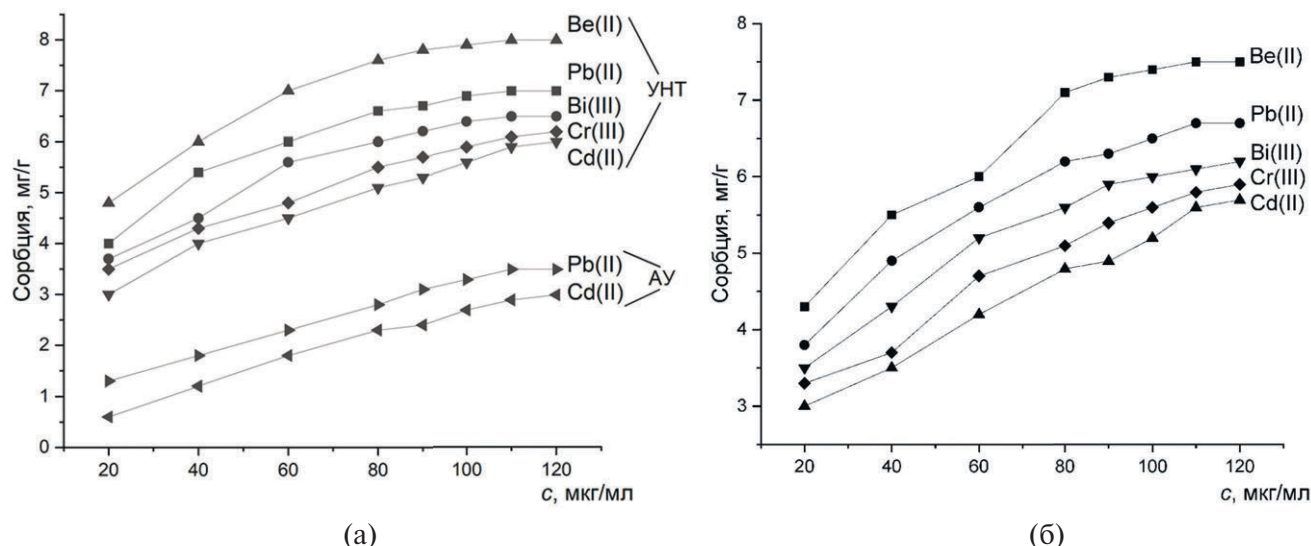


Рис. 1. Изотермы сорбции Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(II), Pb(II) на УНТ и АУ (а) и на УНТ@МНЧ (б) при pH 5 для Cd(II) и при pH 6 для остальных элементов; 25°C.

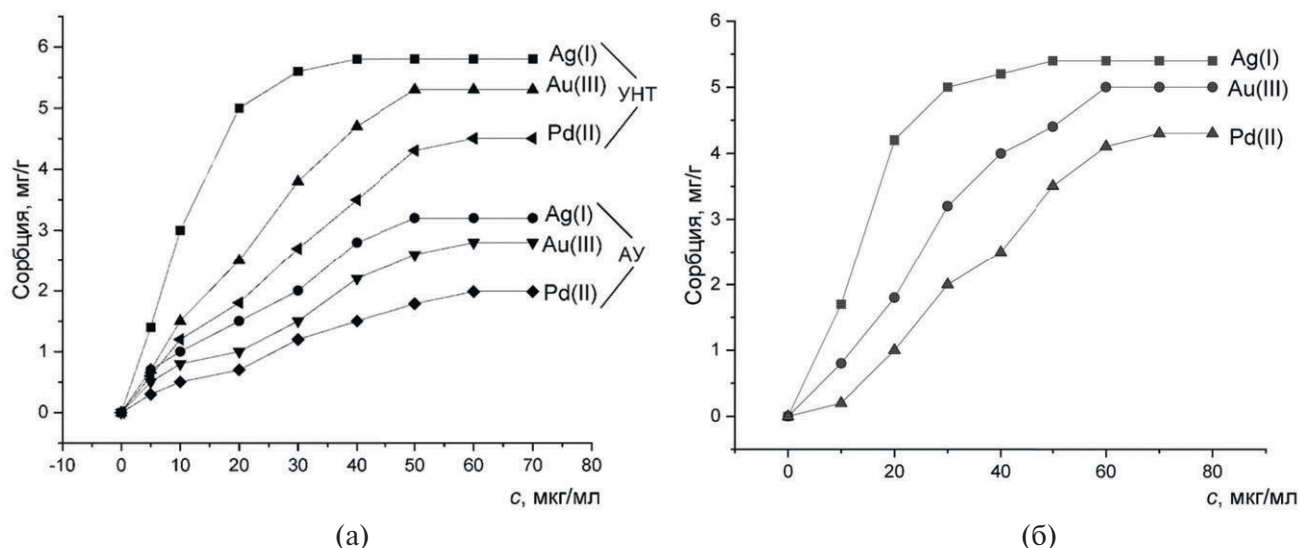


Рис. 2. Изотермы сорбции Ag(I), Au(III), Pd(II) на УНТ и АУ (а) и на УНТ@МНЧ (б) при pH 6, 25°C.

лях. Кроме того, важным преимуществом УНТ являются лучшие гидродинамические свойства, позволяющие, в отличие от активированных углей, работать в динамическом режиме сорбции.

Необходимо отметить, что литературные данные о сорбционной емкости активированных углей противоречивы и существенным образом зависят от марки угля, поэтому нами выполнена окислительная модификация и коммерческих АУ (БАУ и СКТ) в условиях, идентичных условиям модификации УНТ. Рис. 3 демонстрирует ИК-спектры углей до и после их обработки конц. HNO_3 . После обработки в ИК-спектре появляется линия поглощения при 1745 см^{-1} , которая относится к карбонильной группе, что подтверждает наличие введенных функциональных групп.

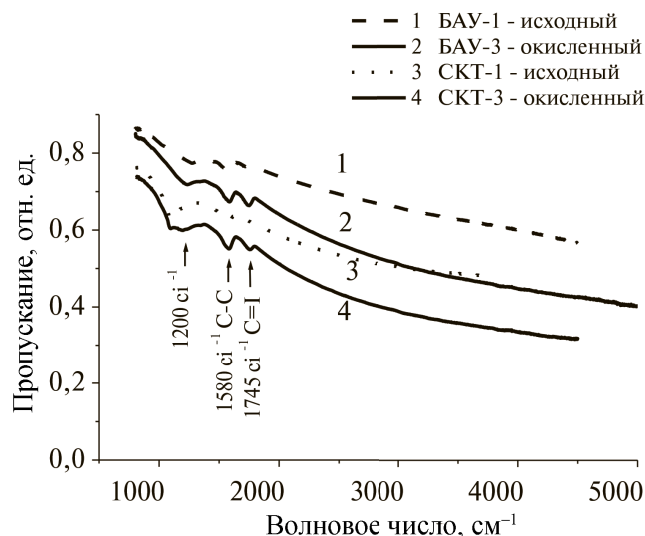


Рис. 3. Инфракрасные спектры коммерческих (БАУ-1, СКТ-1) и дополнительно окисленных (БАУ-3, СКТ-3) активированных углей.

Ранее нами показано [7, 8], что способность к модификации УНТ, полученных методом CVD

с использованием катализаторов подгруппы железа, при прочих равных условиях (одном и том же модификаторе и способе обработки) существенно зависит от морфологии полученных образцов УНТ в следующем порядке: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$, что, в свою очередь, определяется условиями синтеза, в частности температурой и катализатором. Найдено, что УНТ(Ni), полученные на Ni-катализаторе при достаточно низкой температуре ($400\text{--}450^\circ\text{C}$), обладают максимальной способностью к окислительной модификации, максимальной сорбционной емкостью и оптимальной для заполнения хроматографической колонки дисперсией. Однако валовый выход продукта реакции при указанных условиях невелик. В то же время УНТ(Co) и УНТ(Fe), полученные на Co- и Fe-катализаторах, обладают рыхлой, “ватобразной” консистенцией. Их обработка кислотами затруднительна, в результате чего степень функционализации кислотами с введением кислородосодержащих групп и, следовательно, зависящая от нее сорбционная емкость этих сорбентов недостаточна. Ввиду высокой дисперсности и склонности к коагуляции сорбенты УНТ(Co) и УНТ(Fe) практически непригодны для работы как в статическом, так и в динамическом вариантах ТФЭ из-за сложности разделения фаз после сорбции, а также заполнения ими хроматографической колонки. В то же время синтез этих сорбентов при более высоких температурах перспективен для существенного повышения валового выхода реакции, что экономически более выгодно, чем получение УНТ(Ni), особенно для технологических целей. Для поиска компромисса предприняли дополнительную модификацию УНТ магнитными наночастицами (магнетитом) по методике, приведенной в “Экспериментальной части”. Рентгенофазовый анализ показал, что УНТ всех морфологий успешно взаимодействуют с МНЧ, образуя магнитные композиты, которые легко отделяются

от анализируемого раствора в постоянном магнитном поле. С помощью ПЭМ более детально исследовали структурные особенности магнитного композита, содержащего УНТ всех приведенных выше морфологий по отношению ко всем изученным элементам, и их корреляцию с его сорбционными возможностями. Как и следовало ожидать, морфология полученных композитов различается.

Из рис. 4а видно, что магнитные сорбенты, синтезированные с использованием УНТ(Ni), имеют значительно более шероховатую поверхность с многочисленными изгибами и переплетениями друг с другом и вариацией диаметра нанотрубок в широком диапазоне, от 10 до 300 нм. Трубки из УНТ(Fe) и УНТ(Co) (рис. 4б, в) имеют существенно более гладкую поверхность и более однородны в диаметре: от 80 до 140 нм (УНТ(Fe)) и от 30 до 80 нм (УНТ(Co)). При этом нанотрубки в УНТ@МНЧ(Fe) часто имеют спиральную форму. Из рис. 4 также видно, что магнитные наночастицы (черные точки) расположены, как правило, в местах изгибов и дефектов УНТ. Такие “подходящие” места для размещения наночастиц магнетита связаны с формой и структурой трубок, которые, в свою очередь, зависят от типа используемого катализатора для роста УНТ. Очевидно, что УНТ(Ni) имеют существенно больше таких мест. Наночастицы магнетита на нанотрубках могут быть

одиночными или образовывать несколько групп. В этих же местах могут сорбироваться и ионы аналита при электростатическом механизме сорбции. Во всех трех случаях для УНТ характерна плавно меняющаяся ориентация базисных плоскостей (0001) (“турбостратная структура”). Но ориентация плоскостей (0001) (которые являются наиболее плотно упакованными плоскостями в ГПУ-структуре) относительно оси УНТ заметно различается в зависимости от применяемого в синтезе катализатора. В образце УНТ@МНЧ(Ni) эти плоскости ориентированы в основном под большими углами, приближающимися к 90°, к поверхности оси нанотрубки (рис. 5а), тогда как в образцах УНТ@МНЧ(Co) и УНТ@МНЧ(Fe) (рис. 5б) этот угол существенно меньше. Это обстоятельство, влияющее на шероховатость поверхности исследуемых образцов, должно приводить к различию в адсорбции магнитных частиц и сорбатов и к их различной плотности на поверхности нанотрубок. Кроме того, различие в ориентации плоскостей (0001) может объяснить широкий диапазон диаметров трубок и их более простой вид в композите УНТ@МНЧ(Ni), а также более слабую связь с наночастицами магнетита. Ориентация плоскостей (0001) также может влиять на возможность образования канала вдоль оси нанотрубок. В исследованных образцах наблюдается формирование ка-

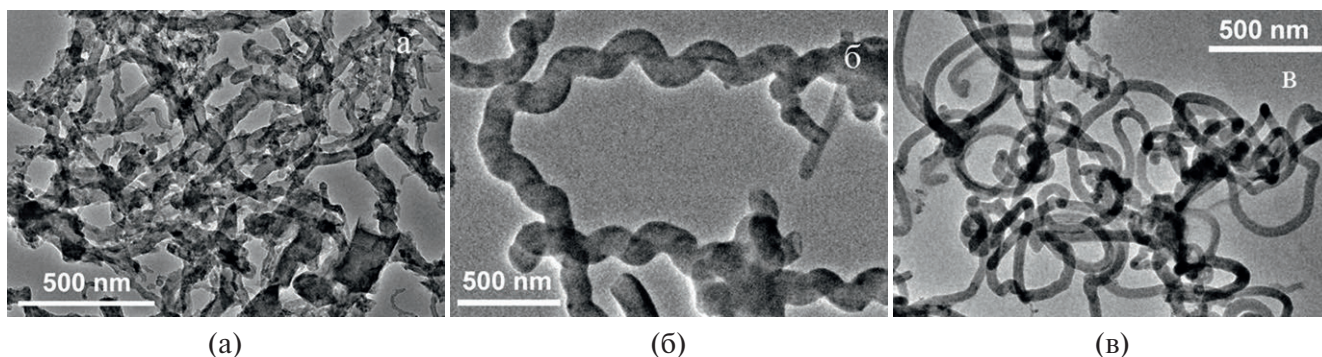


Рис. 4. ПЭМ-изображения композитов УНТ@МНЧ(Ni) (а), УНТ@МНЧ(Co) (б) и УНТ@МНЧ(Fe) (в).

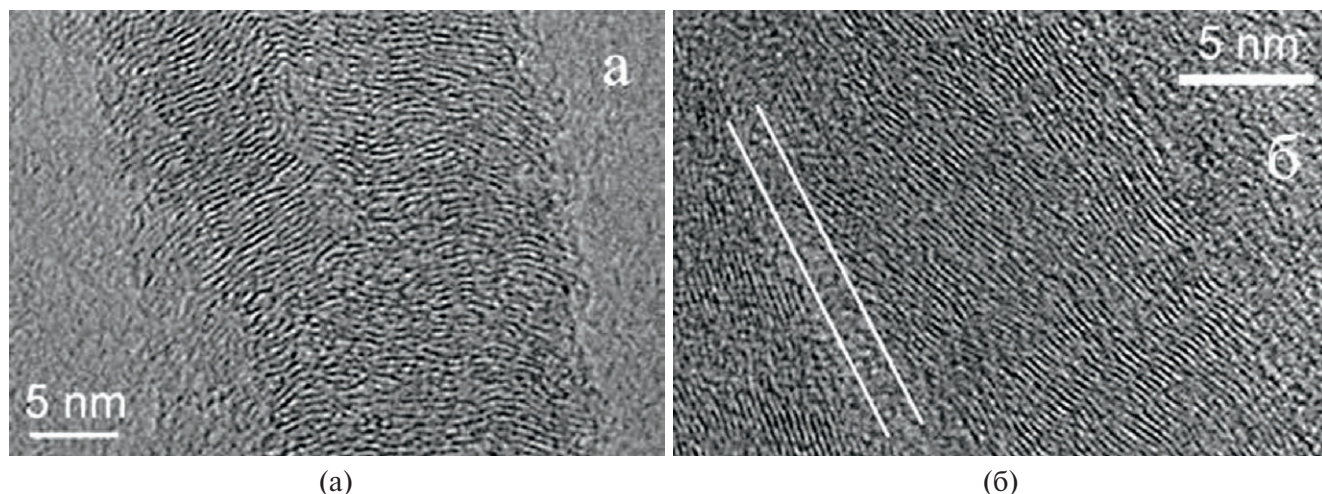


Рис. 5. ПЭМ-изображения решетки УНТ(Ni) (а) и УНТ(Co) (б).

налов в нанотрубках УНТ(Fe) и УНТ(Co), где плоскости (0001) ориентированы под меньшим углом к оси нанотрубок, в отличие от УНТ(Ni). Таким образом, взаимодействие между УНТ и МНЧ связано с изгибом нанотрубок и шероховатостью поверхности, которая, в свою очередь, зависит от внутренней структуры нанотрубок. Нанотрубки с более совершенной структурой дают менее благоприятные места для прикрепления МНЧ. Совершенство структуры связано с расположением базисных плоскостей (0001) относительно оси нанотрубки. Приведенное выше рассуждение может быть справедливым и для сорбции ионов исследованных металлов, поскольку одним из механизмов их взаимодействия с УНТ является физическая сорбция. Механизм сорбции ионов металлов на УНМ является предметом множества дискуссий, и к настоящему времени можно заключить, что он включает несколько физико-химических процессов. Так, например, механизм сорбции Pb(II) на УНТ как модельном элементе изучен в работе [21], где различными методами анализа показано, что вклад функциональных групп в сорбцию Pb(II) составляет 75.3 мас. % от общей сорбционной емкости. Остальные 24.7 мас. % обусловлены физической сорбцией, из которых 21.3 мас. % — электростатическим взаимодействием, а 3.4 мас. % осаждается в виде частиц PbO, PbCO₃ и Pb(OH)₂. В нескольких работах показано, что адсорбционное поведение тяжелых металлов на УНТ может быть описано либо изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха [5], либо обоими вариантами [11]. Как показали наши предыдущие исследования [7], сорбционная емкость зависит от условий синтеза и обработки УНТ, а также от концентрации кислородсодержащих (–C = O, –COOH и др.) групп, которые введены на поверхность УНТ посредством функционализации с использованием конц. HNO₃. Полученные результаты можно объяснить ионным обменом между ионами металлов в водной фазе и протонами кислородсодержащих групп модифицированных УНТ.

В соответствии с морфологией композита меняются и его сорбционные свойства. Характер изотерм сорбции композитов всех морфологий аналогичен, однако значения их сорбционной емкости различаются. Из табл. 1 видно, что максимальным значением сорбции по всем элементам обладает композит УНТ@МНЧ(Ni), а минимальным — УНТ@МНЧ(Fe). Сорбционная емкость УНТ@МНЧ(Co) имеет промежуточное значение. Таким образом, как и в случае индивидуальных УНТ, сорбционная емкость композита тем выше, чем менее упорядочена и совершенна структура входящих в его состав УНТ. Тем не менее полученных величин сорбции композита, состоящего из УНТ любой морфологии, достаточно для успешного извлечения токсичных элементов из водных растворов с последующим разделением фаз после сорбции в постоянном магнитном поле. Измеренная при 25°C удельная намагниченность насыщения синтезированных частиц магнетита составляет 95 ем/г, что практически совпадает с табличным значением этой величины для монокристалла магнетита при 25°C — 92 ем/г*.

Аналогия в закономерности изменения сорбционных свойств индивидуальных УНТ и композитов в зависимости от морфологии указывает на основной вклад УНТ в сорбционные характеристики композита, поэтому соотношение УНТ и МНЧ в композите должно быть максимальным. С другой стороны, содержание в композите МНЧ должно обеспечить удержание магнитного композита в магнитном поле для его полного отделения от раствора. Для нахождения оптимального соотношения УНТ : МНЧ в композите изучили ряд композитов с соотношением УНТ : МНЧ от 1 : 1 до более чем 10 : 1. Установили, что состав композита полностью соответствует исходному соотношению компонентов, взятых для его синтеза, включая соотношение УНТ : МНЧ = 10 : 1, о чем свидетельствует прозрачность раствора после отделения от него композита. При превышении соотношения УНТ : МНЧ = 10 : 1 избыток УНТ не свя-

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости композита от типа катализатора синтеза углеродных нанотрубок (соотношение УНТ : МНЧ в каждом магнитном сорбенте равно 10 : 1, $n = 4$, $P = 0.95$)

Ион металла	УНТ(Ni)		УНТ(Co)		УНТ(Fe)	
	емкость, мг/г	s_T	емкость, мг/г	s_T	емкость, мг/г	s_T
Be(II)	8.0 ± 1.3	0.10	5.2 ± 0.8	0.10	4.5 ± 0.9	0.12
Bi(III)	7.0 ± 1.1	0.12	5.4 ± 1.1	0.13	4.6 ± 1.0	0.14
Cd(II)	6.2 ± 1.5	0.15	4.5 ± 1.0	0.15	3.9 ± 1.0	0.16
Cr(III)	6.7 ± 1.4	0.13	5.0 ± 1.1	0.14	3.8 ± 0.9	0.14
Pb(II)	6.5 ± 1.6	0.15	4.5 ± 1.0	0.15	4.2 ± 1.1	0.16
Ag(I)	6.0 ± 1.3	0.14	4.4 ± 0.9	0.13	3.6 ± 0.8	0.14
Au(III)	6.1 ± 1.6	0.16	4.0 ± 1.0	0.16	3.4 ± 0.9	0.16
Pd(II)	5.5 ± 1.3	0.15	3.9 ± 0.9	0.15	3.5 ± 0.9	0.16

зывается в композит, а остается в растворе в виде взвеси. Таким образом, оптимальное соотношение УНТ : МНЧ, обеспечивающее максимальную сорбционную емкость композита, составило 10 : 1. Именно при этом соотношении УНТ : МНЧ в композите сравнили сорбционную емкость различных углеродсодержащих сорбентов (табл. 2). Из таблицы видно, что сорбционная емкость углеродных сорбентов на основе УНТ в 1.5–2 раза превышает сорбционную емкость АУ. При этом сорбционная емкость магнитного сорбента УНТ@МНЧ с оптимальным соотношением УНТ : МНЧ лишь незначительно уступает сорбционной емкости индивидуальных УНТ, по-видимому, из-за уменьшения числа свободных сорбционных мест, занятых МНЧ.

К дополнительным возможностям использования магнитных сорбентов можно также отнести их преимущества при изготовлении пьезосенсоров для определения ципрофлоксацина и пенициллина [29, 30].

Содержание исследуемых элементов-примесей в водных растворах после их сорбции на углеродсодержащих сорбентах, последующего элюирования с сорбента и выпаривания элюата на графитовом коллекторе определяли по разработанным методикам дуговым АЭА. Для вычисления коли-

чества ионов металлов в анализируемом растворе их содержание в концентрате на графитовом порошке делили на коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$), который определяли как соотношение масс анализируемого раствора и графитового порошка, на котором выпаривался элюат. Установили, что для элюирования примесей с сорбента для всех элементов оптимально применение 5 мл 0.5 М HNO_3 . При меньшей концентрации HNO_3 происходит неполная десорбция элементов с сорбента, а ее увеличение приводит к росту содержания в элюате железа, что, в свою очередь, усложняет обработку атомно-эмиссионных спектров концентрата примесей. Полноту сорбции и десорбции исследуемых ионов металлов контролировали, сравнивая их концентрации в сливах и элюатах с концентрациями в модельных анализируемых растворах. Ранее нами показано [31], что значение этих величин для всех ионов металлов находится на уровне 93–96%.

Достигнутые пределы обнаружения ионов металлов в водных растворах приведены в табл. 3. При коэффициенте концентрирования $K_{\text{конц}} = 600$ они составляют 0.0001–0.0007 мг/л, что позволяет определять их в природных водах на уровне ниже ПДК (табл. 4). Величины c_{lim} оценивали по нижней точке градуировочного графика, найденной

Таблица 2. Сорбционная емкость углеродных сорбентов по отношению к ионам металлов (соотношение УНТ(Ni) : МНЧ в магнитном сорбенте равно 10 : 1, $n = 4$, $P = 0.95$)

Ион металла	УНТ(Ni)@МНЧ		УНТ(Ni)		АУ	
	емкость, мг/г	s_r	емкость, мг/г	s_r	емкость, мг/г	s_r
Be(II)	8.0 ± 1.3	0.10	8.5 ± 1.4	0.10	4.2 ± 0.8	0.12
Bi(III)	7.0 ± 1.1	0.12	7.5 ± 1.3	0.11	4.5 ± 0.8	0.11
Cd(II)	6.2 ± 1.5	0.15	6.8 ± 1.3	0.12	3.8 ± 0.8	0.13
Cr(III)	6.7 ± 1.4	0.13	6.0 ± 1.2	0.12	3.5 ± 0.7	0.12
Pb(II)	6.5 ± 1.6	0.15	7.0 ± 1.5	0.13	4.2 ± 0.9	0.13
Ag(I)	6.0 ± 1.3	0.14	6.5 ± 1.5	0.11	2.8 ± 0.7	0.13
Au(III)	6.1 ± 1.6	0.16	6.0 ± 1.3	0.14	2.5 ± 0.6	0.15
Pd(II)	5.5 ± 1.3	0.15	5.6 ± 1.2	0.13	2.0 ± 0.4	0.13

Таблица 3. Проверка правильности и пределы определения (c_{lim}) элементов-примесей в водных растворах дуговым атомно-эмиссионным методом после их предварительного концентрирования на магнитных сорбентах динамическим методом, ($n = 4$, $P = 0.95$, $K_{\text{конц}} = 600$)

Ион металла	Введено, мкг	Найдено, мкг	s_r	c_{lim} , мкг/мл
Be(II)	10.0	9.2 ± 1.4	0.10	0.0001
Bi(III)	10.0	9.5 ± 1.8	0.12	0.0003
Cd(II)	10.0	8.9 ± 2.1	0.15	0.0007
Cr(III)	10.0	9.0 ± 1.8	0.13	0.0001
Pb(II)	10.0	10.3 ± 2.4	0.15	0.0007
Ag(I)	10.0	9.2 ± 2.0	0.14	0.0003
Au(III)	10.0	8.8 ± 2.3	0.16	0.0001
Pd(II)	10.0	10.0 ± 1.9	0.15	0.0007

Таблица 4. Результаты анализа проб озерной и речной воды на содержание токсичных элементов методом дугового атомно-эмиссионного анализа после концентрирования ионов элементов-примесей на колонке с магнитным сорбентом УНТ@МНЧ (объем воды 300 мл, $n = 4$, $P = 0.95$)

Ион металла	Найдено, $c \times 10^2$, мкг/мл		ПДК $\times 10^2$, мкг/мл
	озерная вода	речная вода	
Be(II)	< 0.01	< 0.01	0.02
Bi(III)	2.7 ± 0.4	3.1 ± 0.5	5.0
Cd(II)	0.060 ± 0.008	0.08 ± 0.01	0.1
Cr(III)	0.85 ± 0.09	0.70 ± 0.08	5.0
Pb(II)	0.67 ± 0.08	0.52 ± 0.06	1.0

с приемлемой точностью [32]. Правильность полученных результатов проверяли методом введено—найдено. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности.

* * *

Таким образом, сравнение сорбции токсичных Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(III), Pb(II) и благородных Ag(I), Au(III) и Pd(II) из водных сред на УНМ показало существенное преимущество УНТ и магнитных композитов на их основе по сравнению с активированными углями. Хотя величина сорбции элементов на магнитном сорбенте немного уступает сорбции на УНТ, использование композита имеет несомненное преимущество за счет упрощения и повышения эффективности процедур разделения. Кроме того, возможность использования постоянного магнита в динамическом варианте МФТЭ позволяет заполнять сорбционные микроколонки магнитными сорбентами, содержащими УНТ различной морфологии. В свою очередь, использование в синтезе композитного сорбента УНТ всех морфологий значительно расширяет возможности его применения для решения как технологических, так и аналитических задач, что невозможно в случае индивидуальных УНТ(Со) и УНТ(Fe). К дополнительным возможностям использования магнитных сорбентов можно также отнести их преимущества при изготовлении пьезосенсоров. Детальное изучение механизма сорбции МНЧ на поверхности УНТ продемонстрировало его аналогию с сорбцией ионов металлов на индивидуальных УНТ в зависимости от морфологии трубок. Разработанные методики дугового АЭА для определения ионов токсичных и благородных металлов в водах после их концентрирования на изученных сорбентах демонстрируют низкие пределы определения элементов-примесей, хорошую сходимость и правильность результатов определений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00296-24-01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кряжев Ю.Г., Ершова В.А. Магнитные железосодержащие углеродные материалы как сорбенты для извлечения загрязнителей из водных сред (обзор) // Химия твердого топлива. 2021. № 5. С. 15.
2. Rao G.P., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 58. P. 224.
3. Pyrzynska K. Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium // Talanta. 1998. V. 47. P. 841.
4. Kilian K., Pyrzyńska K., Pegier M. Comparative study of Sc(III) sorption onto carbon-based materials // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 5. № 6. P. 450.
5. Tofighy M.A., Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets // J. Hazard. Mater. 2011. V. 185. P. 140.
6. Раков Э.Г. Магнитные углеродные наноматериалы // Приборы. 2015. № 9. С. 38.
7. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В., Фурсова Т.Н. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 699. (Grazhulene S.S., Red'kin A.N., Telegin G.F., Bazhenov A.V., Fursova T.N. Adsorption properties of carbon nanotubes depending on the temperature of their synthesis and subsequent treatment // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 7. P. 682.)
8. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф. Исследование корреляций между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 5. С. 479. (Grazhulene S.S., Red'kin A.N., Telegin G.F. Study of correlations between the physicochemical properties of carbon nanotubes and the type of catalyst

- used for their synthesis // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. № 5. P. 423.)
9. *Редькин А.Н., Кипин В.А., Маляревич Л.В.* Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе // *Неорг. материалы.* 2006. Т. 42. № 3. С. 284. (*Red'kin A.N., Kipin V.A., Malyarevich L.V.* Synthesis of fibrous carbon nanomaterials from ethanol vapor on a nickel catalyst // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. № 3. P. 242.)
 10. *Faraji M., Yamini Y., Rezaee M.* Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and application // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. V. 7. № 1. P. 1.
 11. *Stafiej A., Pyrzynska K.* Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes // *Separ. Purif. Technol.* 2007. V. 58. P. 49.
 12. *Pyrzynska K.* Use of nanomaterials in sample preparation // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 43. P. 100.
 13. *Liang X., Liu S., Wang S., Guo Y., Jiang S.* Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1357. P. 53.
 14. *Hongwei Pang, Yihan Wu, Xiangxue Wang, Baowei Hu, Xiangke Wang* Recent advances in composites of grapheme and layered double hydroxides for water remediation // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 542.
 15. *Xiangxue Wang, Xing Li, Jiaqi Wang, Hongtao Zhu* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution // *J. Inorg. Mater.* 2020. V. 35. P. 260.
 16. *Li Y.H., Wang S., Luan Z., Ding J., Xu C., Wu D.* Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 1057.
 17. *Cho H.H., Wepasnick K., Smith B.A., Bangash F.K., Fairbrother D.H., Ball W.P.* Sorption of aqueous Zn(II) and Cd(II) by multiwalled carbon nanotubes: The relative roles of oxygen-containing functional group and graphenic carbon // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 967.
 18. *Li Y.H., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D., Wie B.* Lead adsorption on carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 357. P. 263.
 19. *Li Y.H., Di Z., Ding J., Wu D., Luan Z., Zhu Y.* Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes // *Water Res.* 2005. V. 39. P. 605.
 20. *Shao D.D., Ren X.M., Hu J., Chen Y.X., Wang X.K.* Preconcentration of Pb²⁺ from aqueous solution using poly(acrylamide) and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted multiwalled carbon nanotubes // *Colloids Surf. A.* 2010. V. 360. P. 74.
 21. *Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Yang J.* Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II) // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. P. 277.
 22. *Chen S., Zhu L., Lu D., Chen X., Zhou X.* Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Microchim. Acta.* 2010. V. 169. P. 123.
 23. *Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X.* Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 1542.
 24. *Tuzen M., Soylak M.* Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples // *J. Hazard Mater.* 2007. V. 147. P. 219.
 25. *Израэльсом З.И., Могилевская О.Я. и Суворов С.В.* Вопросы гигиены труда и профессиональной патологии при работе с редкими металлами. М.: Медицина, 1973. С. 78.
 26. *Everest D.A.* The Chemistry of Beryllium. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1964. 151 p.
 27. *Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A.M.* Separation and preconcentration of silver ion using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent // *Separ. Sci. Technol.* 2006. V. 41. P. 2723.
 28. *Pyrzynska K.* Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium // *Talanta.* 1998. V. 47. P. 841.
 29. *Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Золотарева Н.И., Гражулене С.С., Ермолаева Т.Н.* Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе магнитных углеродных нанокомпозитов для определения ципрофлоксацина // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 4. С. 375. (*Bizina E.V., Farafonova O.V., Zolotareva N.I., Grazhulene S.S., Ermolaeva T.N.* A Piezoelectric immunosensor based on magnetic carbon nanocomposites for the determination of ciprofloxacin // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. № 4. P. 456.)
 30. *Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Золотарева Н.И., Гражулене С.С., Ермолаева Т.Н.* Применение магнитных углеродных нанокомпозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения пенициллина // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 4. С. 354. (*Bizina E.V., Farafonova O.V., Zolotareva N.I., Grazhulene S.S., Ermolaeva T.N.* Use of magnetic carbon nanocomposites in the formation of a recognition layer of a piezoelectric immunosensor for the determination of penicillin G // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. № 4. P. 488.)
 31. *Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н., Митина А.А., Колесникова А.М., Ходос И.И.* Сорбционные свойства магнитного композита на основе модифицированных углеродных нанотрубок в зависимости от условий синтеза // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 1. С. 66. (*Grazhulene S.S., Zolotareva N.I., Redkin A.N., Shilkina N.N.,*

- Mitina A.A., Kolesnikova A.M., Khodos I.I.* Sorption properties of a magnetic composite based on modified carbon nanotubes: Influence of the synthesis conditions // *J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 1. P. 57.)
32. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 3. С. 229. (*Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A.* Once again about determination and detection limits // *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. № 3. P. 223.)

EFFECTIVENESS OF SORBENTS WITH VARIOUS ALLOTROPIC FORMS OF CARBON, INCLUDING MODIFIED CARBON NANOTUBES

S.S. Grazhulene^a, N.I. Zolotareva^{a, *}, I.I. Hodos^a

^a*Institute of Problems of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences*

6 Akademika Osipyan Str., Chernogolovka, 142432 Russia

** E-mail: zol@iptm.ru*

Abstract. The sorption of ions of toxic Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(III), Pb(II) and noble metals Ag(I), Au(III) and Pd(II) from aqueous media on carbon nanotubes, (CNT), a magnetic nanosorbent consisting of from CNTs and magnetic nanoparticles of magnetite, (CNT@MNP), as well as activated carbon (AC). The advantage in the capacity of sorbents with CNT compared to AC is demonstrated by about 1.5–2 times. The dependence of the sorption capacity of the synthesized magnetic sorbent on the morphology of CNTs obtained on catalysts of the iron subgroup: Ni — CNT(Ni), Co. — CNT(Co) and Fe — CNT(Fe) was found. The advantage of CNT@MNP in comparison with other carbon sorbents in the separation of solid and liquid phases by magnetic solid-phase extraction is shown, as well as the cost-effectiveness of composite sorbents containing CNT(Co) and CNT(Fe), which, when individually used as sorbents, do not give satisfactory results. Using the studied carbon sorbents, methods have been developed and metrological characteristics of the determination of elements in aqueous solutions by the method of arc atomic emission analysis are presented.

Keywords: carbon sorbents, magnetic sorbents, magnetic solid-phase extraction, sorption of ions of noble and toxic metals.