———— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ ——

УДК 543.427.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

© 2020 г. А. А. Жданов^{а, *}, М. А. Казакова^{а, b}

^аИнститут катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия ^bНовосибирский государственный университет ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: AZ_89@ngs.ru Поступила в редакцию 20.11.2018 г. После доработки 27.02.2019 г.

Принята к публикации 30.08.2019 г.

Рассмотрена возможность анализа углеродных нанотрубок методом рентгенфлуоресцентной спектрометрии с применением образцов сравнения, приготовленных на основе более доступных по сравнению с очищенными углеродными нанотрубками материалов на основе углерода (сажа, сибунит и активированный уголь). Определено оптимальное для анализа состояние пробы (порошок или таблетка с инертным наполнителем). Показано, что большинство партий очищенных углеродных нанотрубок (**УНТ**) содержит значительное количество примесей определяемых металлов-катализаторов, варьирующееся от партии к партии, что отражается на правильности и воспроизводимости анализа УНТ. Применение для приготовления образцов сравнения иных углеродных материалов, таких как сажа или активированный уголь, позволяет получать достоверные результаты при относительно больших степенях разбавления инертным наполнителем (целлюлозой) при формировании таблетки.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, углеродные нанотрубки. **DOI:** 10.31857/S0044450220030172

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами — высокой механической прочностью, высокими тепло- и электропроводностью, химической стойкостью [1], а также относительно низкой стоимостью, что делает их одним из наиболее перспективных материалов развивающихся нанотехнологий. Они могут применяться в медицине и фармакологии для получения биоматериалов и изготовления биосенсоров [2, 3], в области материаловедения, а также при разработке новых функциональных материалов [4–6].

Существует несколько способов получения УНТ. Наиболее распространенным является синтез на частицах катализатора на основе Ni, Fe, Co [4–6] или Mo [5, 7] путем химического осаждения из газовой фазы (chemical vapour deposition, CVD) [6]. Приготовленные таким образом нанотрубки содержат примеси графита, аморфного углерода и фуллеренов, а также металлов, содержащихся в катализаторе. Для получения чистых нанотрубок используют различные способы очистки, которые можно условно разделить на физические, хисобы базируются на отделении трубок от примесей на основе различий в размерах, плотности, электрических или магнитных свойствах [8]. Химические методы основаны на окислении аморфного углерода и растворении металлических примесей в кислотах [7]. Комбинированные постадийные методы сочетают оба этих способа и являются наиболее эффективными [9]. При разработке способов получения УНТ с заданными свойствами и их очистки необходим

мические и комбинированные. Физические спо-

данными свойствами и их очистки необходим контроль чистоты полученных нанотрубок, в частности, определение содержания в них остаточных металлов из катализатора. Наиболее распространенными способами анализа УНТ являются термогравиметрия [10, 11], различные виды спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) [10, 12], электронная сканирующая микроскопия [13], нейтронно-активационный анализ [14], рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [15]. К настоящему времени нет единого подхода к определению содержания примесей в УНТ, что

зачастую делает невозможным сравнение результатов исследований, выполненных различными методами. Одним из ограничений при исследовании УНТ является наличие в них аморфного углерода и сажи, другим – крайне малое количество УНТ-материала, предоставленное для химического анализа. Анализ может быть выполнен неразрушающими методами, такими как электронная микроскопия или РФА, а также разрушающими, требующими минимальное количество образца. Среди разрушающих методов наиболее часто используют масс-спектрометрию и атомноэмиссионную спектрометрию с ИСП. Эти методы достаточно чувствительны для определения малых концентраций металлов в полученных после разложения навесок УНТ растворах. Основной проблемой в этих методах является присутствие нерастворимого углерода, содержащего анализируемые металлы. Методы прямого анализа, такие как рентгенофлуоресцентный анализ, лишены этих недостатков [16]. В случае РФА отсутствуют многочисленные стадии пробоподготовки, например разложение пробы, которые могут привести как к потерям, так и к загрязнению пробы. Недостатком РФА можно считать потребность в достаточно большом количестве образца для формирования таблетки при работе на серийных приборах со сравнительно маломощными источниками первичного излучения (например, с рентгеновской трубкой). Как следствие, происходит разбавление пробы УНТ прозрачными для рентгеновского излучения материалами (целлюлоза, агароза, крахмал, борная кислота, полиэтилен и т.д. [17]). Это лишает данный метод одного из его главных преимуществ: фактически он перестает быть неразрушающим, так как вновь отделить УНТ от данных материалов невозможно. Можно считать, что при анализе небольших количеств УНТ метод РФА является разрушающим, так как отделить УНТ от разбавителя после формирования таблетки не представляется возможным.

Можно найти примеры определения типа катализатора, использованного в синтезе УНТ, методом РФА, и лишь малая часть этих работ посвящена количественному определению содержания металла [18, 19]. Отсутствуют работы по применению метода РФА для исследования качества отмывки УНТ и количественного определения металлов-катализаторов после нанесения их на УНТ-носитель. В значительной мере это связано с отсутствием стандартов на основе УНТ, которые содержат достоверное количество определяемых элементов.

В данной работе для количественного определения методом РФА остаточных металлов катализатора в УНТ рассмотрена возможность применения образцов сравнения на основе иных более доступных углеродных материалов, таких как сажа, сибунит или активированный уголь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом каталитического газофазного разложения этилена на поверхности Fe-Co катализатора при 680°C [8, 9]. Полученные характеризуются средним МУНТ диметром 9.7 HM (по данным метода просвечивающей электронной микроскопии), удельной площадью поверхности 265 м²/г (по данным метода БЭТ). Полученные образцы МУНТ очищали от следов катализатора кипячением в 15%-ной соляной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Исследовали две партии очищенных МУНТ (оУНТ), каждую из которых промывали соляной кислотой, а одну из партий после промывки соляной кислотой окисляли азотной кислотой в течение 2 ч. Также поступали с оУНТ, очищенными от примесей аморфного углерода, графита и остаточных металлов в атмосфере аргона при 2200°С. Для формирования таблеток использовали α-целлюлозу (Sigma), соотношение МУНТ-целлюлоза составляло от 1:4 до 1:9 (по массе).

В качестве углеродных материалов помимо чистых МУНТ использовали активированный уголь марки БАУ-А, сибунит [20] и сажу, полученную из жидкого углеводородного сырья путем термического разложения или частичного сгорания. В этих материалах содержание определяемых элементов составляет не более 0.005 мас. %, что гораздо ниже, чем в большинстве очищенных промыванием кислотой партий МУНТ и модифицированных МУНТ, использованных в данной работе.

Для приготовления образцов сравнения в навеску носителя добавляли соединения определяемого металла: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, MoO_3 (reagent grade, Sigma), после чего носитель с добавкой перемешивали и измельчали в агатовой ступке. При формировании таблетки навеску образца сравнения или исследуемого образца МУНТ смешивали с целлюлозой в заданном соотношении и также перемешивали и измельчали в ступке.

Для рентгенофлуоресцентного анализа всех образцов применяли прибор ARL Perform'X (Thermo Scientific), таблетки формировали при помощи автоматического пресса Atlas Power T25 (Speciac), пробы взвешивали на автоматических весах MB-210-A Госметр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железо, кобальт и молибден являются основными загрязняющими компонентами УНТ. Эти металлы наиболее часто используют при получении нанотрубок, в связи с чем требуется контроль их остаточного содержания. С другой стороны, существуют технологии, когда на приготовленные и очищенные МУНТ, наоборот, наносят металлы для получения различного рода катализаторов [21].

Углеродные нанотрубки не являются легкодоступным материалом, поэтому для приготовления образцов сравнения желательно использовать другие материалы на основе углерода, такие как активированный уголь (БАУ-А), сибунит или печная сажа, выработанная из жидкого углеводородного сырья путем термического разложения или частичного сгорания. Для оценки возможностей применения данных материалов при рентгенофлуоресцентном анализе МУНТ необходимо решить следующие задачи:

1) Определить чистоту доступных партий отмытых МУНТ различного происхождения и определить наиболее подходящие для приготовления градуировочных образцов оУНТ.

2) Сопоставить результаты анализа образца в виде прессованной таблетки с инертным наполнителем и в виде порошка с целью определить наиболее подходящее состояние пробы для анализа МУНТ (таблетка, порошок).

3) Сравнить особенности градуировочных графиков, полученных для углеродных материалов различного происхождения.

Сравнение многослойных углеродных нанотрубок различного происхождения для приготовления градуировочных образцов, определение оптимального состояния пробы. Метод РФА позволяет анализировать твердые образцы как в виде гомогенного мелкодисперсного порошка, так и в виде спрессованной таблетки. Однако при прессовании МУНТ таблетка получается достаточно хрупкой, что характерно для большинства углеродных материалов, а малое количество доступных для анализа МУНТ является существенным ограничением для формирования таблеток без дополнительного разбавления инертным материалом. Кроме того, для получения достоверного результата имеющегося небольшого количества МУНТ (около 100 мг) при анализе в виде порошка часто бывает недостаточно из-за неполного и неравномерного покрытия всей поверхности контакта кюветы или формирования таблетки необходимого размера. В связи с этим навеску МУНТ смешивают с некоторым количеством инертного и прозрачного в рентгеновском диапазоне разбавителя, в качестве которого может выступать целлюлоза. В ходе работы мы сравнили результаты анализа МУНТ и различных углеродных материалов в виде порошка и в виде спрессованной с целлюлозой таблетки.

Чистоту использованных материалов проверяли безэталонным методом РФА (метод фундаментальных констант). Следует отметить, что хотя безэталонный метод является полуколиче-

ственным и в подавляющем большинстве случаев не дает достаточно точного результата, он пригоден для предварительной оценки и сравнения чистоты используемых материалов, обнаружения примесей и т.д. Необходимо, чтобы используемые материалы, в том числе целлюлоза, обязательно проходили проверку на начальное содержание железа и других металлов, и этот уровень следует принимать за общий "фоновый" уровень. Начальное содержание железа может значительно отличаться в зависимости от марки и производителя целлюлозы и даже для различных партий одного и того же производителя. В результате предварительной оценки установлено, что фактически все используемые отмытые МУНТ, а также целлюлоза всех партий содержат существенные примеси железа (десятые доли процента и более). Содержание примесей прочих металлов (Со и Мо) крайне мало.

Очищенные МУНТ, полученные в ходе промывки нанотрубок, выращенных на катализаторах, также могут обладать значительно отличающимся остаточным содержанием металлов. В качестве примера в табл. 1 приведены интенсивности характеристических линий железа и кобальта (Кα₁) для трех разных партий отмытых МУНТ, полученных при анализе порошка в атмосфере гелия. Для партии МУНТ, которую не обрабатывали конц. HNO₃, интенсивности характеристических линий кобальта и железа наибольшие. После окислительной обработки азотной кислотой в течение 2 ч интенсивность падает, и наименьшая интенсивность наблюдается для МУНТ, очищенных в атмосфере аргона. Партии оУНТ после очистки и приготовления по различным методикам могут значительно отличаться по исходному содержанию металлов, и это ограничивает их использование в качестве матрицы для градуировки. Требуется либо разработка универсальной системы очистки для получения МУНТ, по крайней мере, с одинаковым остаточным содержанием катализатора, либо использование для анализа каждой новой партии МУНТ градуировочных образцов, приготовленных с применением отмытых МУНТ из той же партии.

Из табл. 1 видно, что наименьшее количество примесей содержат МУНТ, которые были очищены в атмосфере аргона при 2200°С. Такой метод очистки приводит к получению МУНТ с одинаковым и весьма низким остаточным содержанием металлов. Однако данный метод неэкономичен и требует больших трудозатрат. Все это еще сильнее ограничивает применение подобных трубок для приготовления градуировочных образцов, наряду с их малым доступным количеством. Дальнейшие исследования проводили с МУНТ после их окисления азотной кислотой. Полученные оУНТ со-

Партия МУНТ	Интенсивность линии, kcps	
	$FeK\alpha_1$	Co <i>K</i> α ₁
оУНТ	340	200
оУНТ (HNO ₃ , 2 ч)*	270	155
оУНТ (аргон, 2200°С)	25	10

Таблица 1. Интенсивности линий $K\alpha_1$ железа и кобальта для различных партий отмытых МУНТ

* В дальнейшем использовали оУНТ после окисления азотной кислотой в течение 2 ч.

Таблица 2. Интенсивности линий *К*α₁ железа и кобальта для различных партий целлюлозы и проб в различном состоянии

Проба	Интенсивность линии, kcps	
	$Fe K \alpha_1$	Co <i>K</i> α ₁
Целлюлоза Sigma, партия 1	93	6
Целлюлоза Sigma, партия 2	180	5
Целлюлоза Sigma, партия 3	100	6
Таблетка [оУНТ с целлюлозой* (1 : 4, по массе)]	140	2
Порошок оУНТ	250	1
Порошок оУНТ + 0.7 мас. % Fe и 0.7 мас. % Co	285	1
Таблетка [оУНТ + 0.7 мас. % Fe и 0.7 мас. % Co с целлюлозой (1 : 4, по массе)]	179	7

* В дальнейшем использовали целлюлозу из партии 1.

держат большее количество примесей при гораздо более простой процедуре очистки.

При анализе МУНТ в виде порошка по сравнению с применением таблеток гораздо меньше влияние примесей. Однако при анализе малого количества образца требуется использование наполнителя для формирования таблетки. Выше отмечено, в таком случае метод нельзя считать неразрушающим. По сравнению с прочими разрушающими методами элементного анализа имеются некоторые преимущества – простота и небольшая продолжительность анализа, а также меньшее загрязнение пробы при использовании малого числа дополнительных материалов. Значительную роль при анализе таблеток играет чистота матрицы-наполнителя, использованной для их формирования. При сравнении результатов анализа МУНТ в виде порошка и в виде таблетки с

целлюлозой, изначальный фон от целлюлозы (преимущественно для линии Fe $K\alpha$) значителен и сравним с интенсивностью характеристических линий железа в исходных оУНТ, использовавшихся для градуировки. В связи с этим требовуется вычитание "фонового" значения интенсивности характеристических линий. В табл. 2 приведены интенсивности линий FeKa и CoKa для различных партий целлюлозы, использовавшихся в работе, а также интенсивности данных линий для таблетки отмытых МУНТ с целлюлозой (1:4, по массе), порошка чистых оУНТ и для проб оУНТ с добавкой 0.7 мас. % железа и кобальта в виде таблетки с целлюлозой (1:4, по массе) и в виде эквивалентного количества порошка данных МУНТ. Видно, что интенсивности характеристических линий при анализе образцов в виде таблетки немного меньше, чем в случае анализа порошков, причем это различие не пропорционально отношениям количеств МУНТ в образце в виде порошка и в виде таблетки (4:1). Наибольшее отличие наблюдается для кобальта при сравнении чистых МУНТ в виде порошка и в виде таблетки. Таким образом, анализ МУНТ в таблетированном с целлюлозой виде дает сопоставимые с прямым анализом порошков результаты, и различие в интенсивностях линий при анализе таблетки и порошка невелико. Анализ МУНТ в виде таблеток с целлюлозой возможен при использовании аналогичным образом таблетированных градуировочных образцов и с учетом фонового содержания металлов в матрице (целлюлозе и исходных оУНТ).

Также следует отметить существенные различия в начальном содержании железа в трех различных партиях целлюлозы, которые были испытаны в данной работе. Уровень фона от железа в целлюлозе существенно ниже, чем интенсивность линий железа в МУНТ, т.е. она не может сильно влиять на правильность результатов анализа при использовании МУНТ в качестве углеродной матрицы для градуировки. Для получения корректного результата требуется учитывать фон для каждого конкретного исследования, а серии образцов сравнения и исследуемых образцов готовить с использованием наполнителя из одной партии с одинаковым фоновым содержанием металлов. Существенное содержание Со и Fe в отмытых МУНТ, как отмечено выше, по-видимому, связано с неполной отмывкой.

Применение углеродных материалов различного происхождения в качестве образцов сравнения при количественном анализе. Для количественного анализа МУНТ требуется использование образцов сравнения с известным содержанием определяемого элемента. В качестве матрицы вместо нанотрубок можно использовать близкие по природе, но при этом более доступные углеродные материалы. В данной работе исследовали активированный уголь, сибунит, сажу. Интенсивность



Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения Со (1, 4, 6) и Fe (2, 3, 5), полученные с использованием активированного угля (1, 3), сибунита (2, 4), и оУНТ (5, 6) в качестве углеродной матрицы.

характеристической линии элемента для "холостой" пробы без добавки рассчитанного количества определяемого элемента принимали соответствующей фоновому содержанию данного элемента в матрице. На рис. 1 приведены градуировочные кривые для определения железа и кобальта, построенные с использованием в качестве матриц сибунита, "чистых" МУНТ и активированного угля марки БАУ-А. Данные получены для таблеток, сформированных при разбавлении целлюлозой в 5 раз. Градуировочные зависимости для всех определяемых элементов, полученные для сажи, фактически совпадали с зависимостями для сибунита. Видно, что "фоновое" содержание железа в оУНТ (рис. 1, кривая 5) выше, чем в остальных материалах, что связано с неполной отмывкой данных МУНТ. Кроме того, исследование партий МУНТ, полученных после нескольких промывок, позволило предположить, что часть железа находится в замкнутых полостях полученных нанотрубок и не смывается даже при достаточно жестких кислотных отмывках [21, 22]. Зависимости, полученные для различных углеродных материалов, значительно отличаются. На рис. 2 представлен характерный вид участка рентгеновского спектра, содержащий характеристические линии Fe и Co ($K\alpha_1$), для использованных углеродных материалов на примере МУНТ, отмытых в конц. HNO₃.

В табл. 3 приведены значения интенсивностей характеристических линий кобальта и железа, полученные для различных углеродных материалов: сибунита, сажи, активированного угля и оУНТ. Сравнивая полученные интенсивности характеристических линий железа (около 9–6 kcps для активированного угля и сибунита и около 260 kcps для МУНТ) можно заключить, что даже без специальной промывки и очистки как сибунит, так и активированный уголь содержат гораздо меньшее количество примесей металлов, чем нанотрубки после многократной кислотной отмывки.

В случае молибдена в рентгеновских спектрах для всех трех использованных материалов не наблюдали характеристических линий данного элемента. Участок спектра, содержащий характеристические линии молибдена, на примере отмытых МУНТ приведен на рис. 3. Для оУНТ гораздо выше содержание примесей железа и кобальта (рис. 2).

Градуировочные зависимости для определения молибдена, полученные с применением сибунита и активированного угля в качестве матри-



Рис. 2. Характерный вид участка рентгеновского спектра, содержащий характеристические линии Fe и Co, для использованных углеродных материалов на примере отмытых в конц. HNO₃ MУHT.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 75 № 3 2020

Материал	Интенсивность линии <i>К</i> α ₁ , kcps	
	Co	Fe
МУНТ, отмытые и окисленные HNO ₃ в течение 2 ч	155	260
Сибунит	~1	~9
Сажа	~0	~8
Активированный уголь БАУ-А	~0	~6

Таблица 3. Интенсивности линий *К*α₁ кобальта и железа для углеродных носителей различной природы

цы в сравнении с градуировочной зависимостью для оУНТ, представлены на рис. 4. С одной стороны, использование отмытых МУНТ для приготовления образцов сравнения при построении градуировочного графика позволяет максимально воспроизвести матрицу анализируемых образцов (МУНТ с нанесенными катализаторами или МУНТ, содержащие остатки катализатора после получения). С другой стороны, в оУНТ присутствует остаточное количество металлов, которое может варьироваться от партии к партии, что значительно затрудняет их использование в качестве матрицы для создания градуировочных образцов. Наклон градуировочных графиков для определения железа и кобальта, полученных при использовании МУНТ в качестве углеродного материала, значительно меньше, чем при использовании активированного угля, сибунита или сажи (рис. 1, 4). Результаты анализа образцов МУНТ при градуировке на основе упомянутых выше углеродных материалов, могут быть существенно выше, чем

при градуировке на основе оУНТ, причем при увеличении содержания металла в образце данные различия также увеличиваются. В связи с этим ряд испытанных углеродных материалов не подходит для приготовления образцов сравнения, так как полученные с их применением результаты не будут достоверны. Наилучшим материалом для приготовления образцов сравнения остаются "чистые" углеродные нанотрубки, которые подверглись тщательной очистке от остатков металлов-катализаторов. Градуировочная зависимость для определения молибдена (рис. 4), полученная при использовании активированного угля, имеет нелинейный характер, что, впрочем, характерно и для других металлов.

Уменьшить различия в наклонах градуировочных зависимостей и соответственно добиться корректных результатов определения металлов в образцах углеродных нанотрубок без применения оУНТ возможно путем увеличения массового соотношении целлюлозы и углеродного материала. При этом уменьшаются различия в составе и плотности между таблетками, полученными с использованием МУНТ и прочих углеродных материалов. Данный эффект в большей степени проявляется в случае активированного угля БАУ-А (рис. 5а): различия в наклонах градуировочных зависимостей пропадают при увеличении разбавления целлюлозой от 1:4 до 1:7 (масса образца к массе целлюлозы). Для сажи и сибунита различия практически полностью пропадают при разбавлении 1:9. Вид полученных градуировочных зависимостей для определения кобальта в случае разбавления целлюлозой 1:7 и 1:9 приведен на рис. 5б.

Таким образом, при приготовлении градуировочных образцов и построения градуировочных зависимостей при анализе МУНТ на содержание металлов (Co, Fe) существует возможность ис-



Рис. 3. Характерный вид участка рентгеновского спектра, содержащий характеристические линии молибдена, на примере отмытых МУНТ.

2500

2000

1500

1000

500

Интенсивность, kcps



0 - μ 0 10 20 30 40 ω_{Mo}, мас. %

Рис. 4. Градуировочные зависимости для молибдена, полученные с использованием активированного угля (*1*), сибунита (*2*) и ОУНТ (*3*) в качестве углеродной матрицы.



Рис. 5. (а) – Градуировочные зависимости для определения железа при использовании ОУНТ (1, 3) и активированного угля (2, 4) в качестве углеродной матрицы при разбавлении целлюлозой в 5 (1, 2) и в 8 раз (3, 4). (б) – Градуировочные зависимости для определения кобальта при использовании сибунита (1, 4), активированного (3, 6) угля и ОУНТ (2, 5) в качестве углеродной матрицы при разбавлении целлюлозой в 8 (1–3) и в 10 раз (4–6).

пользования таких углеродных материалов, как активированный уголь, печная сажа или сибунит, но при относительно большом разбавлении (примерно в 10 раз). Наименьшее количество примесей определяемых металлов, как показали рентгеновские спектры порошков, содержится в испытанной саже и активированном угле, поэтому их применение более целесообразно. При использовании целлюлозы как инертного наполнителя требуется обязательно учитывать фоновое содержание определяемых металлов (в особенности железа).

* * *

В классическом методе РФА требуется относительно большое количество образца. В этом случае при анализе МУНТ можно использовать более доступные углеродные материалы (активированный уголь, сажа после сгорания углеводородного сырья) для приготовления градуировочных образцов. Для приготовления образцов сравнения качественно отмытых МУНТ с заведомо низким содержанием примесей определяемых металлов может быть затруднительно. Кроме того, в большинстве случаев существующие процедуры очистки МУНТ не позволяют добиться такого же низкого содержания металлов, как в активированном угле, саже или сибуните. Тем не менее, для получения достоверных результатов количественного анализа требуется учитывать "фоновое" содержание определяемых металлов в материале, используемом в качестве углеродной матрицы, и в разбавителе (целлюлоза). Для уменьшения матричного влияния необходимо по возможности увеличить соотношение разбавителя (целлюлозы) к углеродному материалу. В этом случае градуировочные зависимости, полученные на основе чистых углеродных нанотрубок и других углеродных материалов, будут совпадать.

Образцы МУНТ были получены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-73-00069. Исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа было выполнено при поддержке Федерального проекта агентства научных организаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hong S., Myung S. Nanotube electronics: a flexible approach to mobility // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. P. 208.
- Kazakova M.A., Kuznetsov V.L., Semikolenova N.V., Moseenkov S.I., Krasnikov D.V., Matsko M.A., Ishchenko A.V., Zakharov V.A., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N., Suslyaev V.I., Zhuravlev V.A., Dorozkin K.V. Comparative study of multiwalled carbon nanotubes/polyethylene composites produced via different techniques // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251. № 12. P. 2437.
- Kuznetsov V.L., Suslyaev V.I., Dorofeev I.O., Kazakova M.A., Moseenkov S.I, Smirnova T.E., Krasnikov D.V. Investigation of electromagnetic properties of MWCNT aerogels produced via catalytic ethylene decomposition // Phys. Status Solidi B. 2015. V. 252. № 11. P. 2519.
- Kazakova M.A., Selyutin A.G., Semikolenova N.V., Ishchenko A.V., Moseenkov S.I., Matsko M.A., Zakharov V.A., Kuznetsov V.L. Structure of the in situ produced polyethylene based composites modified with multi-walled carbon nanotubes: In situ synchrotron X-ray diffraction and differential scanning calorimetry study // Compos Sci Technol. 2018. V. 167. P. 148.
- Lin Y., Taylor S., Li H., Fernando K.A.S., Qu L., Wang W., Gu L., Zhou B., Sun Y.P. Advances toward bioapplications of carbon nanotubes // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 527.
- Smart S.K., Cassady A.I., Lu G.Q., Martin D.J. The biocompatibility of carbon nanotubes // Carbon. 2006. V. 44. P. 1034.
- Bokova-Sirosh S.N., Kuznetsov V.L., Romanenko A.I., Kazakova M.A., Krasnikov D.V., Tkachev E.N., Yuzyuk Y.I., Obraztsova E.D. Investigation of defectiveness of multiwalled carbon nanotubes produced with Fe–Co catalysts of different composition // J. Nanophoton. 2016. V. 10. P. 012526 (1-10).

- 8. *Ci L.J., Zhao Z.G., Dai J.B.* Direct growth of carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers // Carbon. 2005. V. 43. P. 883.
- Andreev A.S., Krasnikov D.V., Zaikovskii V.I., Cherepanova S.V., Kazakova M.A., Lapina O.B., Kuznetsov V.L., d'Espinose de Lacaillerie J-B. Internal field ⁵⁹Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe₂/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis // J. Catal. 2018. V. 358. P. 62.
- 10. Yahyazadeh A., Khoshandam B. Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron, molybdenum and iron-molybdenum alloy thin layer catalysts // Results in Physics. 2017. V. 7. P. 3826.
- Kazakova M.A., Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Krasnikov D.V., Golubtsov G.V., Romanenko A.I., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Orekhov A.S., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D. Fe-Mo and Co-Mo catalysts with varying composition for multi-walled carbon nanotube growth // Phys. Status Solidi B. 2018. V. 255. P. 1700260-1.
- Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon. 2008. V. 58. P. 2.
- Salernitano E., Giorgi L., Makris T.D., Giorgi R., Lisi N., Contini V., Falconieri M. Purification of MWCNT's growth on a nanosized unsupported Fe-based powder catalyst // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 1565.
- Mahalingam P., Parasuram P., Maiyalagan T., Sundaram S. Chemical Methods for purification of carbon nanotubes // J. Environ. Nanotechnol. 1. 2012. V. 1. P. 53.
- Yuca N., Camtakan Z., Karatepe N. Different techniques for characterizing single-walled carbon nanotube purity / Pric. SPIE. V. 8814. Carbon Nanotubes, Graphene and Associated Devices VI. 2013. P. 03.
- Decker J.E., Hight Walker A.R., Bosnick K., Clifford C.A., Dai L., Fagan J., Hooker S., jakubek Z.J., Kingston C., Makar J., Mansfield E., Postel M.T., Simard B., Sturgeon R., Wise S., Vladar A.E., Yang L., Zeisler R. Sample preparation protocols for characterization of single-wall carbon nanotubes // Metrologia. 2009. V. 46. P. 682.
- 17. *Pang S.K., Saxby J.D., Chatfield S.P.* Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 27. P. 6941.
- Yang K.X., Kitto M.E., Orsini J.P., Swami K., Beach S.E. Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICPMS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1290.
- Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smayley R.E. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. P. 29.
- Kučera J., Bennett J.W., Oflaz R., Paul R.L., Fernandes E.A., Kubešová M., Bacchi M.A., Stopic A.J., Sturgeon R.E., Grinberg P. Elemental characterization of single-wall carbon nanotube certified reference material by neutron and prompt γ activation analysis // Anal. Chem. 2015. V. 87. №. 7. P. 3699.

- Cavness B., Heimbecker J., Velasquez J., Williams S. X-ray fluorescence as a method of monitoring metal catalyst content during the purification of carbon nanotubes // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. P. 131.
- Лосев Н.Ф. Количественный рентгено-спектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. С. 336.
- Haftka F.I. Rontgenfluoreszenzanalyse von Pulvern // Rev. Univer. Mines. 1958. V. 15. P. 549.
- Klockekamper R. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. Chichester: Wiley, 1997. P. 245.
- Hata K., Futaba D., Mizuno K., Namai T., Yumura M., *Iijima S.* Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // Science. 2004. V. 306. P. 1362.
- Surovikin V.F., Plaxin G.V., Likholobov V.A., Tiunova L.J. Porous carbonaceous material. Patent US 4978649 United States of America. Published on 18.12.1990.
- 27. Kazakova M.A., Andreev A.S., Selyutin A.G., Ishchenko A.V., Shuvaev A.V., Kuznetsov V.L., Lapina O.B., d'Espinose de Lacaillerie J.-B. Co metal nanoparticles

deposition inside or outside multi-walled carbon nanotubes via facile support pretreatment // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 456. P. 657.

- Elumeeva K., Kazakova M.A., Morales D.-M., Medina D., Selyutin A., Golubtsov G., Ivanov Yu., Kuznetzov V., Chuvilin A., Antoni H., Muhler M., Schuhmann W., Masa J. Bifunctional oxygen reduction/oxygen evolution activity of mixed Fe-Co oxide nanoparticles with variable Fe:Co ratios supported on multi-walled carbon nanotubes // Chem SusChem. 2018. V. 11. P. 1204.
- Biro L.P., Khanh N.Q., Vertesy Z., Horvath Z.E., Osvath Z., Koos A., Gyulai J. Kocsonya A., Konya A., Zhang X.B., Van Tendeloo G., Fonseca A., Nagy J.B. Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CVD // Mater. Sci. Eng. C. 2002. V. 19. P. 9.
- Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Ishchenko A.V., Beylina N.Yu., Stepashkin A.A., Plyasova L.M., Molina I.Yu., Rpmanenko A.I., Anikeeva O.V., Tkachev E.N. Multiwalled carbon nanotubes with ppm level of impurities // Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247. № 11–12. P. 2695.