

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

© С. С. Гражулене,\* Н. И. Золотарева,\*\* А. Н. Редькин,  
Н. Н. Шилкина, А. А. Митина, И. И. Ходос

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6  
E-mail: \*grazhule@iptm.ru, \*\*zol@iptm.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2019 г.  
После доработки 11 июля 2019 г.  
Принята к публикации 21 октября 2019 г.

*Исследованы сорбционные свойства магнитного композитного сорбента, состоящего из магнитных наночастиц и углеродных нанотрубок (УНТ), по отношению к ионам токсичных металлов  $Be(II)$ ,  $Vi(III)$ ,  $Cd(II)$  и  $Cr(III)$  в зависимости от условий синтеза композита и составляющих его компонентов. Изучена зависимость величины сорбции исследуемых ионов металлов от pH растворов и определена сорбционная емкость композитов, содержащих УНТ различной морфологии. Найдено, что извлечение из водных растворов  $Be(II)$  и  $Cr(III)$  происходит при pH 6, а  $Cd(II)$  и  $Vi(III)$  — при pH 4.0–5.0. Показано, что максимальной сорбционной емкостью обладает композит, в состав которого входят УНТ, полученные методом каталитического пиролиза паров этанола на Ni-катализаторе — УНТ(Ni), а минимальной — содержащий УНТ, синтезированные на Fe-катализаторе — УНТ(Fe). Сорбционная емкость композита, содержащего УНТ, полученные на Co-катализаторе — УНТ(Co), имеет промежуточное значение. Изучена зависимость сорбции композита от соотношения образующих его компонентов. Минимальное содержание магнитных наночастиц, обеспечивающее необходимый для эффективного разделения фаз магнетизм, составляет 10% к общей массе сорбента. При таком составе композита наблюдается его максимальная емкость по отношению к  $Be(II)$ ,  $Vi(III)$ ,  $Cd(II)$  и  $Cr(III)$ , равная 8.0, 7.0, 6.2 и 6.7  $mg \cdot g^{-1}$  соответственно. Несмотря на меньшую емкость магнитных сорбентов на основе УНТ(Fe) и УНТ(Co), их также можно успешно использовать для извлечения токсичных элементов из водных сред методом статической магнитной твердофазной экстракции как в пробоподготовке для анализа, так и для очистки различных водоемов.*

Ключевые слова: магнитная твердофазная экстракция; магнитный композит; углеродные нанотрубки; магнитные наночастицы; сорбция ионов; токсичные металлы

DOI: 10.31857/S0044461820010065

Преимуществом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) перед традиционным вариантом твердофазной экстракции (ТФЭ) является простота и эффективность отделения сорбента от анализируемого раствора с помощью магнита без проведения трудоемких процессов центрифугирования или фильтрования анализируемых растворов в сорбции и десорбции. МТФЭ получила мощный толчок развития в связи с появлением и исследованием нанодисперсных материалов, обладающих уникальными свойствами. В качестве магнитного материала для магнитных сорбентов в основном применяют на-

ночастицы магнетита ( $Fe_3O_4$ ), что обусловлено как относительной простотой их получения, так и высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками. Магнитные сорбенты получают путем нековалентного или ковалентного модифицирования наночастиц магнетита различными неорганическими или органическими соединениями. Наиболее широкое применение такие модифицированные сорбенты находят при извлечении токсичных органических соединений из объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей [1].

Недавно в качестве перспективного модификатора оболочки магнетита стали использовать углеродные нанотрубки (УНТ) [2–4]. Необходимо отметить, что сорбенты на основе УНТ уже достаточно детально изучены и широко применимы как в неизменном (непосредственно после синтеза), так и в модифицированном виде благодаря их высокой сорбционной емкости, быстрой кинетике массообмена, полноте сорбции и десорбции, а также легкости регенерации. С целью повышения гидрофильности УНТ, а также для предотвращения их агрегации в растворах, для модификации (ковалентной и физической) используют различные классы соединений, в том числе магнитные наночастицы (МНЧ). Однако УНТ могут выступать не только как объекты модификации, но и как модификаторы в зависимости от цели их использования и от соотношения компонентов МНЧ и УНТ в сорбенте. По-видимому, синтез и изучение композитов МНЧ@УНТ можно отнести к новой области междисциплинарных исследований. Мотивацией таких исследований служат относительная простота и экономичность синтеза как самого композита, так и составляющих его компонентов. К сожалению, имеющиеся публикации на эту тему содержат противоречивые данные о свойствах полученного композита. Противоречивы также и данные о времени достижения сорбционного равновесия (от нескольких минут до суток). С нашей точки зрения, возможными причинами этого могут быть различные условия синтеза как композита, так и составляющих его компонентов,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и УНТ. Известно, что свойства наноразмерных материалов (прежде всего степень дисперсности и диапазон однородности) в значительной степени определяются условиями получения.

Целью настоящей работы являлся синтез композита МНЧ@УНТ из магнитных наночастиц и углеродных нанотрубок, полученных в различных условиях, и изучение корреляции между сорбционными свойствами композита и морфологией УНТ, входящих в его состав. Интерес представляло также нахождение оптимального соотношения составляющих композитных компонентов, обеспечивающее максимальную сорбционную емкость композита [на примере извлечения ионов токсичных металлов  $\text{Be(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Cr(III)}$  из водных сред].

### Экспериментальная часть

*Синтез магнитных наночастиц* выполняли в соответствии с методикой, предложенной в [5]. Использовали свежеприготовленные растворы хлоридов железа(III) и (II) при их соотношении 2:1. Синтез

проводили при температуре  $80^\circ\text{C}$  в атмосфере инертного газа (аргона). Магнитные наночастицы, осажденные раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , удерживали в колбе с помощью магнита, промывали деионированной водой, высушивали и использовали в синтезе композита.

*Синтез углеродных нанотрубок* осуществляли по разработанной нами методике каталитического пиролиза паров этанола (CVD) [6]. УНТ осаждали на поверхности никелевого, кобальтового или железного катализатора, который после синтеза отмывали 30%-ной  $\text{HNO}_3$ . Затем образцы УНТ промывали деионированной водой, высушивали и проводили окислительную модификацию путем кипячения УНТ в конц.  $\text{HNO}_3$  (ос.ч.) в течение 1.5 ч. Затем отмывали от кислоты деионированной водой до pH 7, высушивали и использовали для синтеза композита.

*Синтез магнитного сорбента МНЧ@УНТ* проводили двумя способами: в две и одну стадию. При получении магнитного композита в две стадии в коническую колбу емкостью 100 мл помещали по 200 мг заранее полученных МНЧ и УНТ. Заливали их 30 мл деионированной воды и перемешивали при комнатной температуре на качалке с возвратно-поступательным движением в течение 30 мин. Образующийся магнитный сорбент удерживали в колбе магнитом, а не связавшиеся с МНЧ углеродные нанотрубки сливали в кварцевую чашку. Оставшийся в колбе полученный сорбент дважды промывали деионированной водой и промывные воды сливали в ту же чашку, высушивали под ИК-лампой и взвешивали. По разности масс исходных и не связанных в композит УНТ определяли количество УНТ в магнитном сорбенте. Полученный магнитный сорбент оставляли в колбе во влажном состоянии и использовали для изучения сорбции ионов металлов из водных растворов.

При получении композита МНЧ@УНТ в одну стадию в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 200 мл помещали 1.1 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0.4 г  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , заливали 100 мл деионированной воды, нагревали до  $80^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч при интенсивном перемешивании в атмосфере инертного газа (аргона). Затем вносили в колбу 500 мг УНТ и при перемешивании быстро добавляли 20 мл 25–30%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  до достижения pH 10. После охлаждения осадок удерживали в колбе с помощью магнита, промывали деионированной водой и этанолом до pH 7, высушивали до сухого остатка в сушильном шкафу при  $60^\circ\text{C}$  и помещали в эксикатор в закрытом бюксе для дальнейшего использования.

*Методы исследования состава и свойств магнитных наночастиц, углеродных нанотрубок и композита магнитные наночастицы@углеродные*

*нанотрубки.* Изучение состава синтезированных порошков МНЧ и МНЧ@УНТ осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker 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 характеристики МНЧ и композита МНЧ@УНТ определяли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре EG&G Princeton applied research model 155. Морфологию образцов композитов МНЧ@УНТ, в состав которых входили УНТ, полученные на различных катализаторах, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

*Изучение сорбции ионов металлов из водных растворов.* В качестве исходных растворов исследуемых элементов использовали одноэлементные стандартные растворы High Purity Standards с концентрацией элементов 1000 ppm. Рабочие растворы исследуемых элементов необходимой концентрации готовили разбавлением исходных стандартных растворов деионированной водой. Для построения изотерм сорбции и определения сорбционной емкости сорбента готовили серию растворов с концентрацией исследуемых элементов от 5 до 50  $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ . Из каждого раствора отбирали аликвоту 25 мл и при соответствующем pH проводили сорбцию до достижения сорбционного равновесия, а затем элюирование определяемых элементов в соответствии с выбранными условиями. Оптимальное для сорбции исследуемых ионов металлов значение pH раствора создавали, добавляя по каплям 10%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  или 5%-ный раствор  $\text{HNO}_3$ . После окончания процесса сорбции сорбент с извлеченными из раствора ионами металлов удерживали в колбе магнитом, а раствор сливали в кварцевую чашку с 500 мг графитового порошка и выпаривали досуха под ИК-лампой для анализа и определения величины сорбции. Элюирование сорбированных ионов металлов проводили 5 мл 0.5 н  $\text{HNO}_3$  при постоянном перемешивании. Затем 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 особой чистоты марки ОСЧ 8-4.

Для проверки правильности определения содержания ионов металлов в водных растворах при их предварительном концентрировании на магнитном сорбенте использовали растворы объемом 50 мл с введенными определяемыми ионами металлов. Сорбцию и элюирование ионов металлов проводили в

условиях сорбции и элюирования аналогично вышеописанным операциям построения изотерм сорбции. Содержание элементов в концентратах после элюирования и выпаривания на 500 мг графитового порошка определяли атомно-эмиссионным анализом (АЭА) в дуге постоянного тока силой 10 А на дифракционном спектрографе PGS-2 с решеткой  $651 \text{ штр}\cdot\text{мм}^{-1}$ , обеспечивающей обратную линейную дисперсию  $0.74 \text{ нм}\cdot\text{мм}^{-1}$ . Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода). Кратер имел глубину и диаметр 4 мм, толщину 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 разработанную в лаборатории фотоэлектрическую систему регистрации на основе линеек приборов с зарядовой связью. Анализ выполняли, применяя государственные стандартные образцы на основе графитового порошка (комплект СОГ-21, УГТУ-УПИ). Для расчета содержания элементов в растворе их концентрацию в графитовом порошке делили на коэффициент концентрирования, равный 100, который определяли как отношение масс анализируемого раствора и графитового порошка.

### Обсуждение результатов

УНТ, используемые для синтеза магнитного композита, получали методом каталитического пиролиза паров этанола на различных катализаторах — Ni, Co и Fe. Характеризация УНТ, синтезированных при различных условиях, была выполнена с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и метода БЭТ. Средний диаметр УНТ равен 20–40 нм, длина трубок составляет несколько микрометров, а удельная поверхность —  $160\text{--}180 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ .

Зависимость сорбционных свойств УНТ от условий их синтеза (температуры и типа катализатора) изучена нами ранее [7, 8]. Показано, что УНТ, полученные на Ni-катализаторе, УНТ(Ni), и кислотнo модифицированные, обладают максимальной сорбцией и оптимальной для заполнения хроматографической колонки дисперсией. УНТ, полученные на Co-, УНТ(Co), и Fe-, УНТ(Fe), катализаторах, обладают рыхлой, «ватообразной» консистенцией. Такое различие в морфологии было объяснено дефектностью структур УНТ в зависимости от условий синтеза. В результате более совершенные по морфологии образцы УНТ(Co) и УНТ(Fe) оказались менее пригодными к окислительной модификации, малоприспособными для использования в статическом варианте сорбции из-за сложности разделения фаз и

практически непригодными в динамическом варианте в связи с невозможностью заполнения хроматографической колонки. С нашей точки зрения, решение этой проблемы возможно при использовании магнитных сорбентов и разделения фаз в постоянном магнитном поле. Поэтому нахождение условий использования УНТ(Fe) и УНТ(Co) в качестве сорбентов является весьма актуальным как для технологических, так и для аналитических целей.

Магнитный композит МНЧ@УНТ был получен двумя способами — в одну и в две стадии. Мотивацией этому служило сделанное в работе [2] предположение о возможно большей сорбционной эффективности композита, полученного в одну стадию. Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что сорбционная емкость этих композитов практически одинакова. Однако, с нашей точки зрения, метод получения МНЧ@УНТ в две стадии является более удобным и экономичным, а также позволяет управлять соотношением между УНТ и МНЧ в композите. Поэтому для получения композита мы использовали только двустадийный вариант.

Рентгенофазовый анализ композитов, полученных из различных УНТ, показал практическую идентичность их по составу. На рис. 1 представлены дифрактограммы композита МНЧ@УНТ(Ni), а также МНЧ и УНТ, из которых он был получен. Видно, что в спектре МНЧ@УНТ присутствуют одновременно пики как МНЧ, так и УНТ, что свидетельствует об образовании композита. Таким образом, УНТ, полученные на различных катализаторах, успешно взаимодействуют с МНЧ, образуя магнитные композиты МНЧ@УНТ, которые легко отделяются от анализируемого раствора магнитом. Однако морфология полученных композитов, как и следовало ожидать, различается. В композите, использующем УНТ(Ni), УНТ имеют негладкую поверхность, имеются многочисленные изгибы и переплетения трубок друг с другом (рис. 2). В композите на основе УНТ(Fe) нанотрубки более прямые и менее склонны образовывать клубки. Часто они

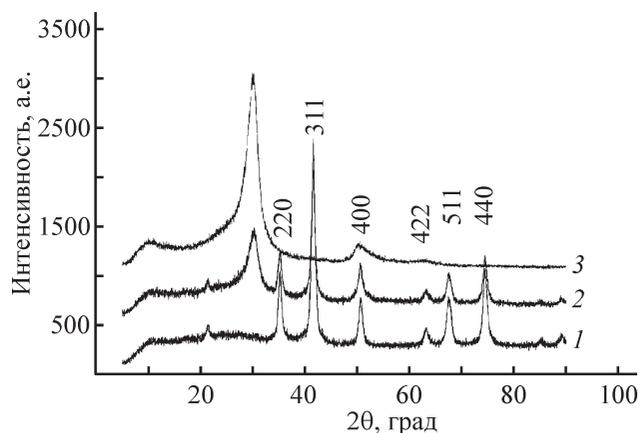


Рис. 1. Рентгенограммы порошков синтезированного композита (соотношение УНТ:МНЧ = 1:1) и составляющих его компонентов.

1 — магнитные наночастицы, 2 — магнитные наночастицы@углеродные нанотрубки, 3 — углеродные нанотрубки.

имеют винтообразную форму и практически не переплетены между собой. Морфология МНЧ@УНТ(Co) имеет промежуточную структуру: у УНТ имеются как упорядоченные, так и скрученные участки. Диаметр этих нанотрубок меньше, чем у полученных на Fe-катализаторе. Поверхность нанотрубок, выращенных как на Co-, так и на Fe-катализаторе, существенно более гладкая, чем на трубках, полученных на Ni-катализаторе. Магнитные частицы (черные точки на рис. 2) располагаются, как правило, в местах изгибов и дефектов УНТ. В соответствии с морфологией могут изменяться и сорбционные свойства композита.

Сорбционные возможности этих композитов изучали на примере сорбции ионов токсичных металлов Be(II), Bi(III), Cd(II) и Cr(III), извлечение и определение содержания которых в питьевой воде и природных водоемах актуально. Исследование распределения ионов металлов между сорбентом и водным раствором в зависимости от времени контакта фаз показало, что сорбционное равновесие устанавливается

Таблица 1

Сорбционная емкость композита МНЧ@УНТ, полученного в одну и две стадии по отношению к ионам металлов (соотношение УНТ/МНЧ равно 1:1)

Ион металла	Сорбционная емкость композита, мг·г <sup>-1</sup>	
	получение в одну стадию	получение в две стадии
Be(II)	5.0	4.5
Bi(III)	4.5	4.0
Cd(II)	3.5	3.8
Cr(III)	3.7	3.8

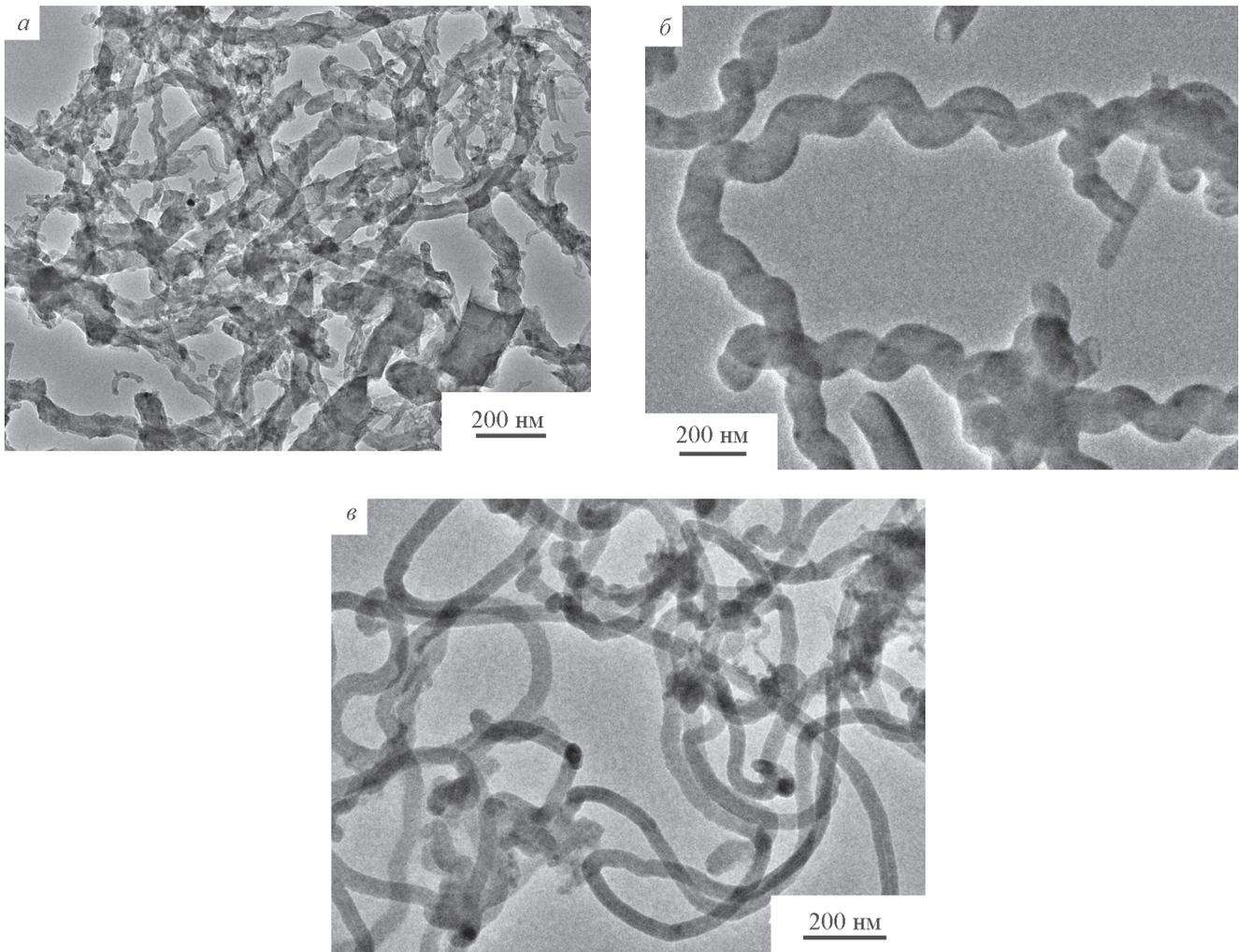


Рис. 2. Морфология композита МНЧ@УНТ на основе УНТ(Ni) (а), УНТ(Fe) (б) и УНТ(Co) (в) (данные просвечивающей электронной микроскопии).

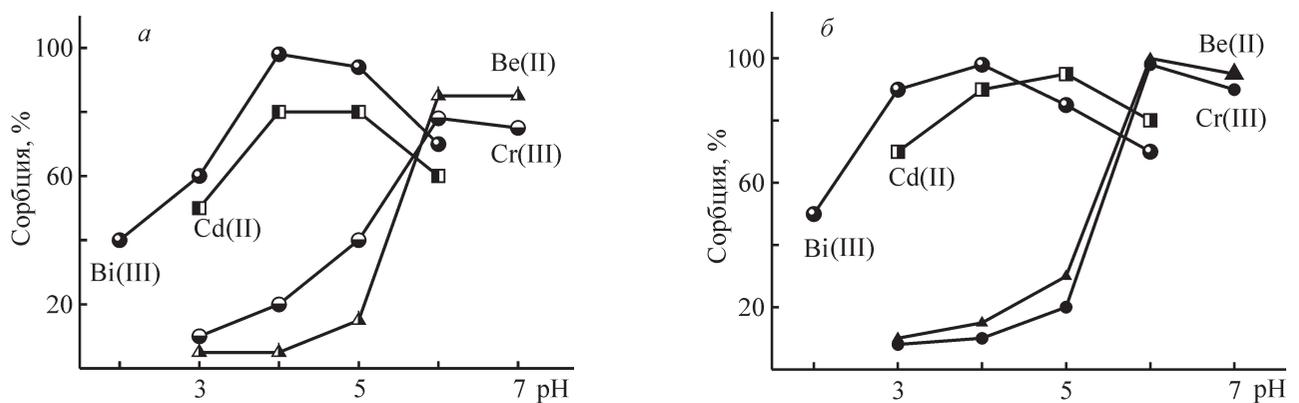


Рис. 3. Зависимость сорбции Be(II), Bi(III), Cd(II) и Cr(III) на МНЧ@УНТ(Fe) (а) и МНЧ@УНТ(Co) (б) от рН раствора.

Концентрация сорбируемых ионов металлов  $10 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ , объем раствора 10 мл.

Таблица 2

Сорбционная емкость композита в зависимости от типа катализатора синтеза УНТ (УНТ/МНЧ в каждом композите 1:1)

Ион металла	Сорбционная емкость МНЧ@УНТ, мг·г <sup>-1</sup>		
	УНТ(Ni)	УНТ(Co)	УНТ(Fe)
Be(II)	4.5	2.5	1.5
Bi(III)	4.0	2.4	1.6
Cd(II)	3.8	2.0	1.4
Cr(III)	3.8	2.6	1.5

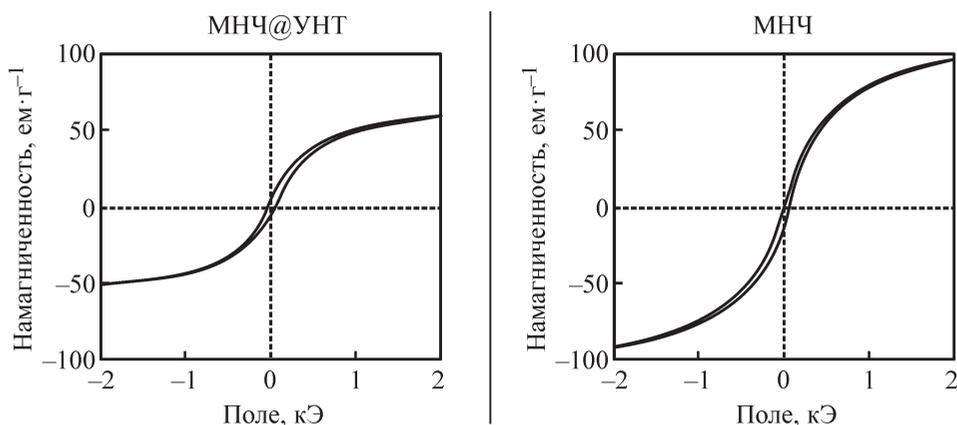


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов композита магнитные наночастицы@углеродные нанотрубки (а) и магнитных наночастиц (б) при комнатной температуре (соотношение компонентов 1:1).

не более чем за 10 мин для композитов различного генезиса. Это время контакта было выбрано в качестве оптимального. На рис. 3 приведена зависимость величины сорбции исследуемых ионов металлов на композитах, содержащих УНТ(Co) и УНТ(Fe), от pH раствора. Из рисунка видно, что полная сорбция Be(II) и Cr(III) на магнитном композите происходит при pH 6, а Bi(III) и Cd(II) — при pH 4.5–5.0. Аналогичные данные для композита на основе УНТ(Ni) были получены нами в предыдущей работе [9].

Максимальным значением сорбции обладает композит МНЧ@УНТ(Ni), минимальным — МНЧ@УНТ(Fe) (табл. 2). Сорбционная емкость МНЧ@УНТ(Co) имеет промежуточное значение. Таким образом, сорбционная емкость магнитного композита, как и в случае индивидуальных УНТ, тем выше, чем менее упорядочена и совершенна структура входящих в его состав УНТ. Тем не менее полученных величин сорбции достаточно для использования композита любого генезиса для успешного извлечения токсичных элементов из водных растворов в статическом режиме.

Аналогия закономерности изменения сорбционных свойств УНТ и композита подтверждает наши

предыдущие [9] выводы об основном вкладе УНТ в сорбционные характеристики композита. Поэтому сорбционная емкость композита должна быть тем выше, чем больше в нем отношение УНТ к МНЧ, т. е. чем меньше в нем содержание МНЧ. В то же время чем сильнее магнитные свойства МНЧ, тем меньше их потребуется для удержания магнитного композита в магнитном поле и полного отделения от раствора. Проведенные на магнитометре исследования (рис. 4) показали, что удельная намагниченность насыщения полученных частиц магнетита составляет 95 ем·г<sup>-1</sup> (рис. 4) и практически совпадает с табличным значением этой величины для монокристалла магнетита при 300 К — 92 ем·г<sup>-1</sup>. \* Уменьшение удельной намагниченности композита МНЧ@УНТ является естественным следствием присутствия диамагнитных УНТ в составе композита.

Для определения минимального количества МНЧ в составе композита МНЧ@УНТ, которое позволяло бы прочно удерживать его магнитом и полностью отделять от раствора, была приготовлена и изучена

\* Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Киикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 615.

Таблица 3

Сорбционная емкость композита по отношению к ионам металлов в зависимости от соотношения оставляющих его компонентов

УНТ/МНЧ	Сорбционная емкость композита МНЧ@УНТ, мг·г <sup>-1</sup>			
	Be(II)	Bi(III)	Cr(III)	Cd(II)
1:1	4.5	4.0	3.8	3.8
2:1	6.0	5.0	5.0	4.6
4:1	7.0	6.5	6.0	5.6
10:1	8.0	7.0	6.7	6.2

серия композитов МНЧ@УНТ(Ni) с различным соотношением компонентов. Определение сорбционной емкости представителей всей приготовленной серии композитов с различным содержанием МНЧ показало, что с уменьшением содержания МНЧ в композите сорбционная емкость композита увеличивается (табл. 3). Максимальная емкость МНЧ@УНТ составила 8.0, 7.0, 6.2 и 6.7 мг·г<sup>-1</sup> для Be(II), Bi(III), Cd(II) и Cr(III) соответственно при соотношении УНТ/МНЧ, равном 10:1. При этом соотношении композит еще хорошо удерживается магнитом и характеризуется низкой остаточной намагниченностью, что важно для сохранения стабильности водной суспензии. В противном случае после устранения магнитного поля возможно образование крупных устойчивых агрегатов, практически не поддающихся суспендированию.

Элюирование примесей с сорбента проводили 5 мл 0.5 М HNO<sub>3</sub>. Исследование показало, что именно эта концентрация HNO<sub>3</sub> является оптимальной. При меньшей концентрации происходит неполная десорбция элементов с сорбента, а увеличение концентрации HNO<sub>3</sub> приводит к росту содержания железа в элюате, что в свою очередь усложняет обработку атомно-эмиссионных спектров концентрата примесей. Полнота сорбции и десорбции исследуемых ионов металлов проверялась путем сравнения их концентраций в сливах и элюатах с концентрациями в модельных анализируемых растворах. Исследование показало, что величина сорбции и десорбции ионов металлов Be(II), Bi(III), Cd(II) и Cr(III) находится на уровне 93–96%.

Определение элементов в сливах и элюатах осуществляли дуговым атомно-эмиссионным методом по предварительно разработанной методике после выпаривания их на графитовом порошке. Проверка правильности полученных результатов анализа методом введено–найдено показала отсутствие систематической погрешности в определении содержания исследуемых ионов металлов в водных растворах при

использовании для их предварительного концентрирования сорбции на магнитном сорбенте.

### Выводы

Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод о том, что для синтеза магнитного композита МНЧ@УНТ можно использовать УНТ, полученные на разных катализаторах группы железа: УНТ(Ni), УНТ(Co) и УНТ(Fe), — и успешно использовать эти композиты для извлечения ионов токсичных металлов Be(II), Bi(III), Cd(II) и Cr(III) из водных сред методом МТФЭ в статическом режиме. Изучение корреляции сорбционных свойств полученных композитов с их составом показало, что сорбционная емкость магнитного композита, как и в случае индивидуальных УНТ, тем выше, чем менее упорядочена и совершенна структура входящих в его состав УНТ. Установлено, что сорбционная емкость магнитного композита зависит также от соотношения составляющих его компонентов. При соотношении МНЧ:УНТ, равном 1:10, композит имеет максимальную сорбционную емкость и достаточную намагниченность для эффективного разделения фаз.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования в г. Черноголовке за выполнение исследования на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00473).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Гражулене Светлана Степановна, д.х.н., г.н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2098-8493>

Золотарёва Наталья Ивановна, к.х.н., с.н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5084-9198>

Редькин Аркадий Николаевич, д.ф.-м.н., г.н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8667-6316>

Шилкина Наталья Николаевна, старший технолог,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-0718>

Митина Алёна Александровна, м.н.с., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-6928-8098>

Ходос Игорь Иванович, д.ф.-м.н., г.н.с., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-0513-3091>

## Список литературы

- [1] Толмачева В. В., Апыри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г. Магнитные сорбенты наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // ЖАХ. 2016. Т. 71. № 4. С. 339–356.  
<https://doi.org/10.7868/S0044450216040071>  
[Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for preconcentration of organic compounds // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. N 4. P. 321–338. <https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>].
- [2] Chen C., Hu J., Shao D., Li J. & Wang X. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II) // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 923–928.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.089>
- [3] Gupta V. K., Agarwal S., Saleh T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. // Water Res. 2011. V. 45. N 6. P. 2207–2212.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.012>
- [4] Peng X., Luan Z., Di Z., Zhang Z., Zhu C. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water. // Carbon. 2005. V. 43. N 4. P. 880–883. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.517133>
- [5] Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and application. // J. Iran. Chem. Soc. 2010. V. 7. N 1. P. 1–37.  
<https://doi.org/10.1007/BF03245856>
- [6] 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. 284–287 [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. N 3. P. 242–246. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030058>].
- [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 // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 7. С. 699–706 [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. Analyt. Chem. 2010. V. 65. N 7. P. 682–689. <https://doi.org/10.1134/S106193481007004X>].
- [8] Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф. Исследование корреляций между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза // ЖАХ. 2012. Т. 67. № 5. С. 479–484 [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. Analyt. Chem. 2012. V. 67. N 5. P. 423–428. <https://doi.org/10.1134/S1061934812050061M>].
- [9] Гражулене С. С., Золотарева Н. И., Редькин А. Н., Шилкина Н. Н., Митина А. А., Колесникова А. М. Сорбционные свойства магнитного композита на основе модифицированных углеродных нанотрубок в зависимости от условий синтеза // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1642–1648.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818110154>  
[Grazhulene S. S., Zolotareva N. I., Red'kin A. N., Shilkina N. N., Mitina A. A., Kolesnikova A. M. Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for extraction of some toxic elements // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1847–1853. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110162>].