

Определение урана в водных растворах методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом после его концентрирования окисленными углеродными нанотрубками

***А.Д. Титова¹, В.Н. Постнов¹, С.С. Савинов¹, Н.В. Столярова²,
Н.Б. Иваненко², В.А. Чучина¹, А.Р. Губаль¹, А.А. Ганеев^{1,2}**

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет

Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

²Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства
Россия, 192019, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, 1

*Адрес для переписки: Титова Анна Денисовна, e-mail: atinet@mail.ru

Поступила в редакцию 25 сентября 2019 г, после доработки – 28 марта 2020 г.

Загрязнение окружающей среды ураном диктует необходимость контроля концентрации этого элемента в природных водах до допустимых пределов, что необходимо для стабильности экосистем и здоровья населения. Из-за сильной токсичности и радиоактивности в 2011 году ВОЗ установила предельно допустимую концентрацию урана в воде – 0.03 ppb. При транспортировке проб природной воды с низким содержанием урана (на уровне ПДК) их консервируют. В качестве удобного способа транспортировки пробы и одновременного концентрирования урана в данной работе предложено сорбировать его на однослойных углеродных нанотрубках. Поверхность углеродных нанотрубок предварительно модифицировали химическим окислением и обрабатывали кремнеземом аэросил А-380. Рассматривали два варианта концентрирования урана на поверхность сорбента: индивидуальные и модифицированные кремнеземом углеродные нанотрубки. Для анализа использовали прямой метод определения содержания урана в сорбенте – времяпролетную масс-спектрометрию с импульсным тлеющим разрядом (GD-MS). Показано, что наиболее эффективным подходом для определения урана в воде стала сорбция урана на таблетку, состоящую из модифицированных кремнеземом окисленных нанотрубок. Предел обнаружения при этом составил 0.2 ppb.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, импульсный тлеющий разряд, окружающая среда, прямой анализ, уран, углеродные нанотрубки

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 2, pp. 96-106

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.001

Determination of uranium in aqueous solutions by the time-of-flight mass-spectrometry with a pulsed glow discharge after its accumulation on the oxidized carbon nanotubes

***A.D. Titova¹, V.N. Postnov¹, S.S. Savinov¹, N.V. Stolyarova², N.B. Ivanenko²,
V.A. Chuchina¹, A.R. Guba¹, A.A. Ganeev^{1,2}**

¹Saint-Petersburg State University (SPBU),

Universitetskaya emb., 7/9, Saint-Petersburg, 199034, Russian Federation

²Institute of Toxicology of Federal Medico-Biological Agency,
ul. Bekhtereva, 1, Saint-Petersburg, 192019, Russian Federation

*Corresponding author: Anna D. Titova, e-mail: atinet@mail.ru

Submitted 25 September 2019, received in revised form 28 March 2020

The pollution of the environment with uranium dictates the need to control the concentration of this element in natural waters to the permissible limits for the stability of the ecosystems and public health. In 2011, WHO set maximum permissible concentration of uranium in water to 0.03 ppm due to the strong toxicity and radioactivity of uranium in water. Therefore, the continuous monitoring of uranium content is an important task for the safety and health of the citizens. To determine the low uranium content in natural waters, the conservation of the studied solutions is necessary. However, this method of storage and transportation is not always simple. In the current paper, as a convenient method of concentrating uranium, preserving the sample and transporting it, we used the method of sorbing uranium on sorbents. Single-layer carbon nanotubes were used as sorbents. Their surfaces were modified using wet chemical oxidation and synthesis with Aerosil A-380 silica. Two schemes were considered for concentrating the uranium on the surface of the sorbent: individual carbon nanotubes and nanotubes modified with silica. The direct analysis was used to determine the content of uranium in the sorbent, namely, time-of-flight mass spectrometry with the pulsed glow discharge (GD-MS). The most effective approach for the determination of uranium in water was the sorption of uranium on the tablet consisting of oxidized nanotubes modified with silica. The limit of detection in this case was 0.2 ppb.

Keywords: mass-spectrometry, pulsed glow discharge, environment, direct analysis, uranium, carbon nanotubes

ВВЕДЕНИЕ

Наличие и накопление урана в промышленных стоках предприятий по производству или испытанию ядерного оружия, электростанций или теплоцентралей на каменном угле оказывает токсическое или канцерогенное воздействие на живые организмы. Уровень поступления урана в организм человека, как правило, чрезвычайно низок, однако в случае, если уран присутствует в питьевой воде, она может стать основным источником его поступления в организм человека. При попадании в организм он воздействует на все органы и ткани, являясь общеклеточным ядом.

Из-за сильной токсичности и радиоактивности урана в воде Всемирная Организация Здравоохранения установила ограничение по его содержанию: поначалу оно составляло 15 мкг/л, а в 2011 году норматив увеличили до 30 мкг/л [1]. Как правило, урана в воде гораздо меньше: в США в среднем 6.7 мкг/л, в Китае и Франции — 2.2 мкг/л. Но бывают и сильные отклонения: так в отдельных районах Калифорнии его в сто раз больше, чем по нормативу, — 2.5 мг/л, а в Южной Финляндии — до 7.8 мг/л. Поэтому постоянный контроль за содержанием урана в природных водах является важной задачей экологической безопасности и здоровья населения.

В качестве экономичного и эффективного метода извлечения урана из растворов широко применяется сорбция. Для его извлечения из водных растворов исследователи используют различные сорбенты: оксиды металлов – титана, алюминия [2, 3] и циркония; природные сорбенты – аттапульгит [4], цеолит [5], монтмориллонит [6-8], шунгит [9] и кальцит [10].

Одними из наиболее востребованных сорбентов, позволяющих сорбировать многие тяжелые металлы из водных растворов, являются разнообразные углеродные наноматериалы [11-13] и, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ) [14-20]. Задачей большинства этих исследований является увеличение сорбционной емкости и степени извлечения аналита. Для определения этих параметров используются

достаточно концентрированные растворы урана – десятки, а порой и сотни мг/л. После сорбции уран элюируют с сорбентов разбавленными растворами азотной кислоты с дальнейшим его детектированием различными методами (спектрофотометрией, радиометрией, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой/масс-спектрометрией).

Однако одним из наиболее удобных способов определения содержания урана в водных растворах является прямой анализ сорбента после сорбции на нем урана. Такой подход позволяет произвести концентрирование пробы и не требует в дальнейшем переноса сорбированного урана в раствор.

Для реализации подобного подхода сорбент должен удовлетворять ряду важных требований, а именно: иметь высокую эффективность, быть электропроводным, стабильным. Углеродные нанотрубки полностью удовлетворяют этим требованиям. Но в то же время гидрофобная и химически инертная природа УНТ затрудняет их применение. Решением проблемы является химическое окисление поверхности УНТ, способствующее диспергированию и активации их поверхности. В результате кислотного окисления на поверхности УНТ образуются функциональные группы, такие как карбоксильные (-COOH), карбонильные (-C=O) и гидроксильные (-OH), соотношение которых близко к 4 : 2 : 1 [21-23]. А наличие активных центров предполагает их использование в качестве хороших адсорбентов ионов металлов. Таким образом, потенциально большая сорбционная емкость углеродных нанотрубок обусловлена их структурой пор, площадью поверхности и наличием широкого спектра поверхностных функциональных групп, что позволяет рассматривать УНТ в качестве эффективного сорбента металлов, в том числе и урана из водных растворов [19, 20].

Для модификации поверхности УНТ используют различные кислородсодержащие кислоты и смеси на их основе: HCl [24-26], H₂SO₄ + H₂O₂ [27, 28], HNO₃/H₂SO₄ (3 : 1) [27-31], HNO₃ [27, 28, 31-35]. Обработку HCl применяют для удаления аморфного углерода и металлических примесей из УНТ [36-38].

Анализ литературы показывает, что HNO_3 и смесь $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ широко используют для окисления УНТ [27-35]. Однако применение агрессивной смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ часто приводит к потере целостности структуры УНТ и их возможному полному разложению [39]. Использование же HNO_3 в качестве мягкого окислителя, по-видимому, является более эффективным способом, позволяющим придать УНТ гидрофильные свойства. В работах [40, 41] было обнаружено, что обработка однослойных УНТ горячей HNO_3 приводит к более эффективному удалению металлических примесей и аморфных углеродных включений по сравнению с использованием холодной HNO_3 .

Время воздействия кислоты также влияет на степень окисления УНТ. В работах [31, 35] исследовалась продолжительность кислотной обработки. При довольно долгой обработке происходит разложение УНТ и потеря в весе вплоть до 90 %. Однако минимальная обработка может не давать никаких результатов.

Таким образом, исходя из литературных данных, обработка горячей концентрированной (65 %) HNO_3 в течение 6 часов является наиболее подходящим мягким способом окисления углеродных нанотрубок для увеличения их площади поверхности, образования на поверхности кислородсодержащих функциональных групп с сохранением начальной структуры и дальнейшего использования УНТ в качестве сорбента для сорбции урана из водных растворов.

Помимо индивидуальных углеродных нанотрубок, большой интерес представляют нанотрубки с модифицированной поверхностью и композиты на основе нанотрубок, твердого носителя или модификатора [42]. При их формировании в качестве модификатора могут использоваться многие вещества, например, оксиды металлов и материалы, в том числе кремнеземы. УНТ, модифицированные кремнеземом, могут быть запрессованы в наиболее подходящую форму для сорбции элементов из природных вод, например, таблетку.

Последующий прямой анализ сорбента с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (Glow discharge mass spectrometry, **GD-MS**) позволяет, в принципе, определять как низкие, так и высокие концентрации урана в водных растворах. Стоит отметить, что такой подход – прямое распыление сорбента с сорбированным на нем ураном – используется впервые.

Целью настоящего исследования является оценка возможности определения низких содержаний урана в водных растворах с помощью высокоэффективных токопроводящих сорбентов и времяпролетной масс-спектральной системы с импульсным тлеющим разрядом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Однослойные углеродные нанотрубки диаметром 1.5 нм, содержанием 75 %, длиной 5 мкм, предоставленные фирмой OCSiAl (Россия, Новосибирск) использовали в качестве сорбента для извлечения урана из водных растворов. Пирогенный кремнезем Аэросил А-380 «х.ч.» качества от Silicone Engineering (Англия) использовали для укрепления поверхности таблеток.

Реактивы

Деионизированную воду получали с помощью системы очистки воды Milli-Q Merck (Millipore). $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) использовали для приготовления головного раствора иона урана (VI) 1000 мг/л. Азотную кислоту 65 % (Merck) применяли для окисления и функционализации углеродных нанотрубок. С помощью хлороводородной кислоты 37 % (Merck) проводили очистку УНТ от металлических примесей и аморфных углеродных включений. 0.1M NaOH и 0.1M HCl использовали для регулировки pH раствора.

Оборудование

Прямое определение урана на поверхности сорбента проводили с помощью времяпролетного масс-спектрометра «Люмас-30» (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург, Россия) с импульсным тлеющим разрядом в комбинированном полом катоде (КПК).

Для определения эффективной площади поверхности сорбента и исследования его пористой структуры использовали автоматизированную систему ASAP-2020 (Micromeritics, США). Для исследования сорбционных характеристик в качестве адсорбата применяли жидкий азот при температуре 195 °С. Изотермы адсорбции и распределения пор по размерам получены методом ВЖН (Barret-Joyner-Halenda). Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40VP (Carl Zeiss Group, Германия) применяли для определения состава, структуры и получения изображения поверхности углеродных нанотрубок. Для смешивания и гомогенизации смеси на основе кремнезема и углеродных нанотрубок использовали планетарную шаровую мельницу PM 100 CM (RETSCH, Германия). При прессовании смеси кремнезема и углеродных нанотрубок с помощью таблеточного пресса PP-40 (RETSCH, Германия) были получены таблетки с гладкой поверхностью. Для прессования таблеток применяли рабочее усилие в 10 т, диаметр таблетки составил 11 мм. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 7300 DV (PerkinElmer Inc., Shelton, CT, США) использовали для определения исходной и равновесной концентраций урана в промежуточных опытах. Профили кратеров после

распыления измеряли с помощью профилометра модели 130 (Протон, Москва, Россия).

Функционализация поверхности УНТ

Функционализацию поверхности углеродных нанотрубок проводили обработкой 65 % азотной кислотой в течение 6 часов в круглодонной колбе на водяной бане с обратным холодильником при постоянной температуре 100 °С в соотношении 0.1 г сорбента/100 мл раствора кислоты. Отмывку от металлических примесей и аморфных углеродных включений осуществляли раствором хлороводородной кислоты (1 : 1). Затем сорбент промывали деионизированной водой до нейтрального pH и высушивали в сушильном шкафу при 200 °С в течение 2 часов.

Формирование таблетки с кремнеземом

Смешивание и гомогенизация смеси на основе кремнезема и исходных УНТ проводили на планетарной шаровой мельнице РМ 100 СМ в соотношении 70 %/30 % соответственно. Именно такое соотношение позволило достичь необходимой прочности таблетки. Прессование сорбента в таблетки диаметром 11 мм осуществляли на таблеточном прессе РР-40. При смачивании таблетки водой происходило взаимодействие азросила А-380 с водой и образование гидрогеля. Затем таблетку высушивали при 200 °С для удаления физически связанной воды. Таблетку прокаливали при 600 °С в атмосфере азота в течение 2 часов для формирования механически прочной структуры минерально-углеродного сорбента в результате образования каркаса из соединенных между собой кремнеземных глобул. Дальнейшую функционализацию поверхности таблетки осуществляли по ранее описанной схеме функционализации исходных УНТ.

GD-MS анализ

Конструкция времяпролетного масс-спектрометра «Люмас-30» спектрометра и его аналитические характеристики ранее были рассмотрены в работах [43-47]. Полученные масс-спектры предварительно обрабатывали в режиме онлайн с помощью контроллера – в каждом спектре вычитали аддитивный шум, а затем суммировали спектры в пакеты по 4000, которые записывали на винчестер компьютера. Затем, для получения окончательного спектра, эти пакеты были дополнительно просуммированы. В каждом измерении использовали $2 \cdot 10^6$ спектров (500 пакетов по 4000 спектров), общее время накопления при этом составило 10.5 минут. Задержку между разрядным импульсом и выталкивающим импульсом (τ_r) изменяли в диапазоне 1-300 мкс. Максимальные интенсивности определяемых компонентов регистрировали при задержке $\tau_r = 250$ мкс. Эту задержку и использовали в эксперименте. Рабочее давление изменяли в диапазоне 36-43 Па. При давлении

Таблица 1

GD-MS рабочие параметры

Table 1

GD-MS optimized parameters

Параметры разряда	Значение
Задержка выталкивающего импульса	250 мкс
Давление	37 Па
Задержка выталкивающего импульса	5 мкс
Частота	3.2 кГц
Напряжение разряда	1200 В

большем 43 Па разряд является неустойчивым, а при давлении ниже 36 Па разряд мог не зажечься. Максимальную интенсивность компонентов пробы регистрировали при давлении 37 Па, которое и было выбрано в качестве оптимального. Основные условия рабочих параметров приведены в табл. 1. Диаметр рабочей таблетки из прессованных нанотрубок определялся размерами вспомогательного полого катода и составлял 11 мм, а ее толщина – не менее 1 мм – прочностью самой таблетки. В экспериментах толщина таблетки составила 3 мм, при массе приблизительно 0.3 г. Для определения глубины адсорбирующего слоя (эта глубина нужна для определения оптимального времени распыления и, соответственно, достижения наилучших аналитических характеристик) проводили послойный анализ сорбирующей таблетки. Для определения скорости распыления, глубины и формы кратера использовали профилометр модели 130.

Содержание урана определяли с помощью нормировки на матричные компоненты, такие как С, Si и Fe. Эти элементы использовали в качестве внутреннего стандарта для улучшения воспроизводимости и правильности определения урана. Наилучшая воспроизводимость была получена при нормировке на углерод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование характеристик углеродных нанотрубок

Для определения удельной площади поверхности нанотрубок использовали теорию функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [48].

Исследование сорбционных характеристик углеродных нанотрубок показало, что площадь удельной

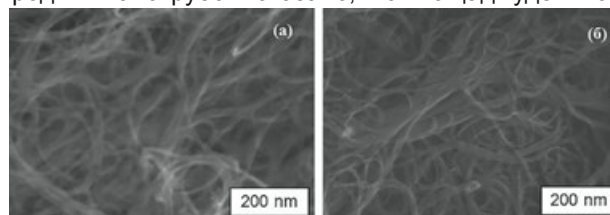


Рис. 1. Снимок СЭМ исходных (1) и окисленных (2) углеродных нанотрубок.

Fig. 1. SEM images pristine (1) and oxidized (2) CNT's.

поверхности, рассчитанная методом DFT, составила 625 м²/г для исходных углеродных нанотрубок и 2418 м²/г для окисленных нанотрубок. Следовательно, выбранный способ окисления позволил увеличить площадь поверхности УНТ почти в 4 раза.

При сравнении снимков а) и б) на рис. 1, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) можно сделать вывод о том, что выбранный способ окисления не нарушил целостность структуры УНТ, что позволяет применять его в качестве мягкого окислителя.

Влияние pH

Для исследования эффекта влияния pH раствора на сорбцию урана подготавливали рабочие растворы с диапазоном pH от 1 до 11 и начальной концентрацией урана C₀(U) = 1 мг/л. Растворы 0.1 М NaOH и 0.1М HCl использовали для регулировки pH. Растворы выдерживали в течение трех суток для установления равновесия в системе. Никаких значительных изменений pH не наблюдали. Соотношение массы сорбента к объему раствора составило 0.1 г/100 мл. Статическую сорбцию проводили на шейкере в течение 2 часов без подогрева. Затем сорбент отфильтровывали с помощью фильтра «синяя лента». Начальную и равновесную концентрации определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой по линии урана 385.958 нм. Опыт проводили с исходными и окисленными УНТ. Дополнительно проводили холостой опыт для учета неспецифической сорбции урана на стенках пластикового контейнера. На рис. 2 представлена зависимость эффективности сорбции от pH раствора.

Эффективность сорбирования (E) рассчитывали по уравнению (1):

$$E = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C₀ (мг/л) и C_p (мг/л) – начальная и равновесная концентрации урана в растворе.

На рисунке 2 можно видеть, что минимальная эффективность сорбирования наблюдается при pH меньше 3. Это связано с тем, что поверхность УНТ положительно заряжена за счет протонирования, в основном карбоксильных групп ионами водорода и, как следствие, происходит конкуренция ионов уранила с ионами H⁺ за сорбционные центры УНТ [49], при низких значениях pH уран в растворе присутствует в форме уранила UO₂²⁺. Начиная с pH = 4 до pH = 7 происходит резкий скачок роста эффективности сорбента, связанный с поверхностным комплексообразованием и/или ионным обменом ионов уранила, присутствующих в растворе в форме гидроксокомплексов UO₂OH⁺, (UO₂)₂(OH)₂²⁺, (UO₂)₃(OH)₅⁺ и (UO₂)₄(OH)₇⁺ [23, 49, 50]. А при pH больше 8 наблюдаются максимальные значения эффективности сорбирования 95 % и 90

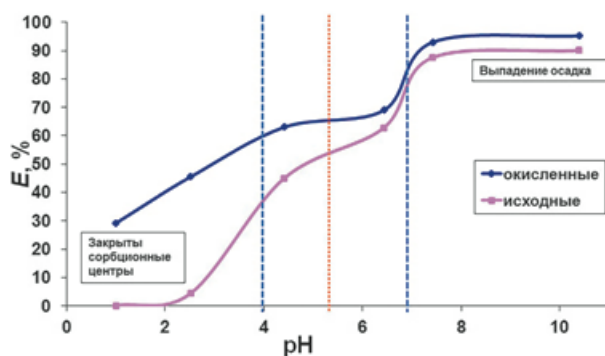


Рис. 2. Зависимость эффективности сорбента от pH раствора/ C (U) = 1 мг/л, m = 0.050 ± 0.002 г, V = 5 мл, T = 25 °C, t = 120 минут.

Fig. 2. Effect of pH value on the U adsorption by CNT's (pristine and oxidized) C (U) = 1 mg/l, m = 0.050 ± 0.002 g, V = 5 ml, T = 25 °C, t = 120 minutes.

% для окисленных и исходных УНТ соответственно, что согласуется с данными некоторых других исследований [19, 51]. Однако при таких значениях pH существенно увеличивается скорость осаждения доминирующих форм урана. Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальным диапазоном pH для сорбции урана из водных растворов являются значения от 4 до 7, а окисленные УНТ показывают большую эффективность относительно исходных. В дальнейших опытах качестве рабочего значения pH использовали pH = 5.

Схемы концентрирования урана

Для концентрирования урана на сорбенте рассматривали две схемы. Схема № 1 подразумевала использование только окисленных УНТ в статическом режиме. В схеме № 2 – таблетки на основе кремнезема и окисленных УНТ в статическом режиме. Определение урана осуществляли с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Предварительно подготовленные таблетки с осажденным ураном вводили в разрядную ячейку масс-спектрометра, где происходило распыление и ионизация элементов, входящих в состав сорбента. Схемы № 1 и 2 представлены на рис. 3.



Рис. 3. Различные варианты сорбции урана на сорбенте.

Fig. 3. Different approaches of uranium sorption by CNT's.

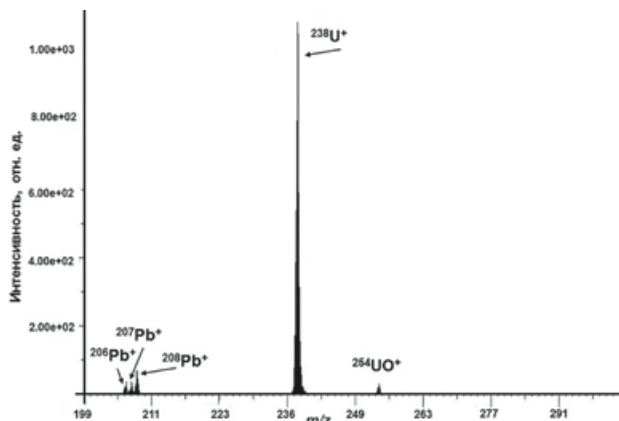


Рис. 4. Часть спектра пробы ($m/z > 200$). $C_0(U) = 0.1$ мг/л, время накопления сигнала 2 минуты.

Fig. 4. Part of the spectrum of the sample ($m/z > 200$). $C_0(U) = 0.1$ mg/l, signal accumulation time – 2 minutes.

При построении градуировочной зависимости для обеих схем использовали рабочие растворы урана $C_0(U) = (0.01 \div 100)$ мг/л, в соотношении 0.1 г сорбента/100 мл раствора. Растворы готовили путем последовательного разбавления головного раствора урана (VI) 1000 мг/л, pH = 5. Уран присутствовал в растворах в форме уранила и гидроксокомплексов. Статическую сорбцию проводили на шейкере в течение 2 часов без подогрева. Для схемы № 1 – сорбент отфильтровывали с помощью фильтра синяя лента, высушивали в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 110 °С. Затем запрессовывали часть сорбента в виде тонкого слоя в подложку из высокочистого алюминия. Подобный вариант пробоподготовки, предложенный и опробованный в работе [52], доказал свою эффективность. Для схемы № 2 – таблетку высушивали в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 100 °С. Дальнейшее определение концентрации урана осуществляли с помощью масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (по интенсивности изотопа $^{238}\text{U}^+$). Время накопления сигнала при этом составило 2 минуты. Предел обнаружения урана составил 8 ppb и 2 ppb для схем № 1 и № 2 соответственно. Пределы обнаружения определяли по критерию 3σ : отношение трехкратного фонового

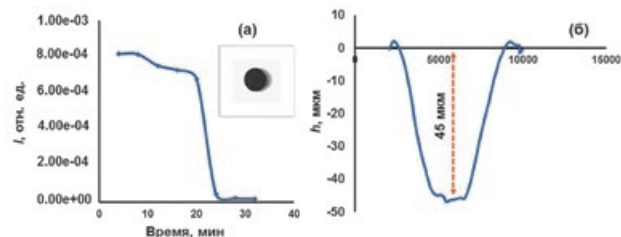


Рис. 5. а – зависимость интенсивности сигнала урана от времени распыления пробы. В правом верхнем углу показана таблетка после распыления; б – профиль кратера таблетки после распыления в течение 32 минут.

Fig. 5. а – Dependence of the uranium intensity on the time of the sample atomization. In the right corner is the tablet after sputtering. б – crater profile after sputtering for 32 minutes.

уровня рассеянных в масс-спектрометре ионов к тангенсу угла наклона градуировочного графика. Для примера приведен участок масс-спектра ($m/z > 200$) для концентрации урана 100 ppb (рис. 4). Как видно, в этой области присутствуют только Pb^+ и UO^+ .

В масс-спектрометрии предел обнаружения можно снизить, увеличив время накопления сигнала. Однако увеличивать его до бесконечности невозможно ввиду ограниченного времени распыления слоя сорбента, в котором сорбировался уран. Для определения максимально возможного времени накопления сигнала определили толщину слоя проникновения урана в таблетку, распыляя таблетку с сорбированным ураном до тех пор, пока интенсивность сигнала не уменьшилась, приблизительно, в 20 раз. При этом время распыления пробы составило примерно 20 минут. Полученная зависимость интенсивности сигнала урана от времени распыления пробы представлена на рис. 5, а.

С помощью профилометра измерили глубину кратера таблетки (см. рис.5, б), она составила 45 микрон. Рассчитанная на основе этого значения скорость распыления пробы составила 6 нм/с, что соответствует обычным скоростям распыления проб в масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Как видно из рис.5, а, слой, содержащий сорбированный уран, заканчивается на 20-й минуте распыления, что составляет глубину порядка 30 мкм.

Таблица 2

Уравнения регрессии и пределы обнаружения урана в водных растворах для разных схем концентрирования урана и времени накопления сигнала 2 и 20 минут

Table 2

Regression equations and detection limits of uranium in aqueous solutions for the different schemes and signal accumulation time of 2 and 20 minutes respectively

№ схемы	Маркировка графика	Уравнение регрессии	R^2	ПО	Время накопления сигнала
1	●	$y = 1.12x - 0.017$	0.9995	8 ppb	2 минуты
2	▲	$y = 1.29x + 1.10$	0.9991	2 ppb	
1	□	$y = 1.26x + 1.71$	0.9999	0.4 ppb	20 минут
2	○	$y = 1.32x + 2.34$	0.9987	0.2 ppb	

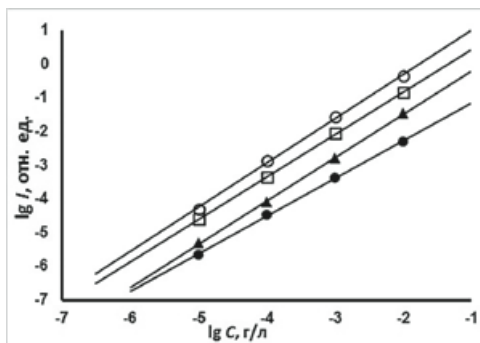


Рис. 6. Градуировочные зависимости (интенсивности $^{238}\text{U}^+$ от концентрации) для различных схем концентрирования урана и времени накопления сигнала (2 и 20 минут).

Fig. 6. Dependences of the $^{238}\text{U}^+$ intensity on the concentration for the different schemes and signal accumulation time of 2 and 20 minutes respectively.

Следовательно, оптимальное время распыления составляет 20 минут.

При увеличении времени накопления сигнала с 2 минут до 20 минут удалось уменьшить предел обнаружения урана до 0.4 ppb и 0.2 ppb для схем № 1 и № 2 соответственно (табл. 2).

Градуировочные зависимости для различных схем концентрирования урана и времени накопления сигнала приведены на рис. 6.

Для оценки правильности результатов разработанного подхода определения низких концентраций урана в водных растворах использовали способ «введено-найдено» для времени накопления сигнала 20 минут (табл. 3). Из табл. 3 видно, что предложенный подход позволил правильно определить содержание урана в модельных растворах, при этом относительная погрешность (разница между введенной и найденной концентрациями по отношению к введенной концентрации) не превышала 8.0 %.

Результаты **GD-MS** определения урана на сорбентах со временем накопления сигнала 20 минут ($\text{pH} = 5, n = 5, P = 0.95, t = 2.78$)

Results of **GD-MS** determination of uranium on sorbents with the signal accumulation time of 20 minutes ($\text{pH} = 5, n = 5, P = 0.95, t = 2.78$)

№ схемы	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$S_p, \%$	t	Относительная погрешность, %
1	0.0100	0.0093 ± 0.0027	23	0.72	7.0
	0.100	0.106 ± 0.008	6.1	2.09	6.0
	1.00	1.03 ± 0.06	4.7	1.39	3.0
	10.00	10.25 ± 0.27	2.1	2.57	2.5
2	0.0100	0.0108 ± 0.0019	14	1.17	8.0
	0.100	0.092 ± 0.010	8.7	2.22	8.0
	1.00	1.02 ± 0.04	3.2	1.39	2.0
	10.00	9.78 ± 0.25	2.1	2.45	2.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена возможность применения однослойных углеродных нанотрубок фирмы OCSiAl в качестве сорбента урана из водных растворов. Впервые реализован подход прямого определения урана с поверхности сорбента при использовании масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом: предварительно подготовленные таблетки с осажденным ураном вводили в разрядную ячейку масс-спектрометра, где происходили распыление и ионизация элементов, входящих в состав сорбента. Для концентрирования урана на сорбенте рассмотрено две схемы: использование только окисленных УНТ и таблеток на основе кремнезема и окисленных УНТ. Показано, что наиболее эффективным подходом определения урана в водных растворах является сорбция урана на таблетку, состоящую из окисленных углеродных нанотрубок, модифицированную кремнеземом. Получены низкие пределы обнаружения урана в водных растворах – 0.2 ppb.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научному парку Санкт-Петербургского Государственного Университета: ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» за выполнение исследований на сканирующем электронном микроскопе, ресурсному центру «Инновационные технологии композиционных наноматериалов» за выполнение исследований по определению эффективной площади поверхности сорбента.

Исследования, посвященные разработке и оптимизации условий для послойного распыления образца из прессованных нанотрубок и определения профиля кратера, были выполнены при поддержке гранта РФФ N 17-73-20089.

Таблица 3

Table 3

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the science park of St. Petersburg State University: the "Optical and Laser Methods for the Study of Substances" Resource Center for performing the research on the scanning electron microscope, the "Innovative Technologies of Composite Nanomaterials" Resource Center for carrying out the studies to determine the effective surface area of the sorbent.

The investigations devoted to the depth profile analysis and the determination of crater profile have been supported by a grant from the Russian Science Foundation (grant No. 17-73-20089).

ЛИТЕРАТУРА

- Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. WHO Press. 2011. P. 564.
- Sorption of U(VI) and phosphate on –alumina: Binary and ternary sorption systems / Z. Guo [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. V. 336. P. 123–129.
- Sylwester E.R., Hudson E.A., Allen P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V. 64. P. 2431–2438.
- Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite / Z. Niu [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. V. 67. P. 1582–1590.
- Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б. Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленмином, из карбонатсодержащих растворов и расчет динамики сорбции // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14, № 3. С. 406.
- U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study / M.M. Fernandes [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 93. P. 262–277.
- Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution / R. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. 2015. V. 349. P. 129–137.
- Modeling uranium (VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential / C. Tournassat [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. V. 220. P. 291–308.
- Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод / В.И. Зеленин [и др.] // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2016. № 9. С. 252–258.
- Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: Effects of aging time and U(VI) concentration / Z. Niu [et al.] // *Chemosphere*. 2019. V. 220. P. 1100–1107.
- От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / В.Н. Постнов [и др.] // *Успехи химии*. 2016. № 85. С. 115–138.
- Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater / J. Yang [et al.] // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 424.
- Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials / H. Mohamud [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. V. 316. P. 839–848.
- Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review / V.K. Gupta [et al.] // *Critical Review in Environmental Science and Technology*. 2016. V. 46. P. 93–118.
- Kahkha M., Kaykhai M. Removal of Uranium (VI) From Aqueous Solution Using Modified Multiwalled Carbon Nanotubes: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study // *Pollution Research*. 2016. V.35, № 4. P.29.
- Fasfous I., Dawoud J. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution // *Applied Surface Science*. 2012. V. 259, № 15. P. 433–440.
- Новичкова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Концентрирование урана новыми сорбционными материалами на основе углеродных нанотрубок «Таунит» // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. XXVI, № 6. С. 88–91.
- Углеродные нанотрубки: возможности использования для концентрирования радионуклидов // О.Б. Моходоева [и др.] // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV, № 3. С. 61–68.
- The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes / Y. Sun [et al.] // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. V. 105. P. 40–47.
- Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications / Ihsanullah [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 157. P.141–161.
- Chingombe P., Saha B., Wakeman R.j. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 3132–3143.
- Electrical monitoring of sp³ defect formation in individual carbon nanotubes / H. Wilson [et al.] // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2016. V. 120. P. 1971–1976.
- Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены // Учебное пособие. Москва, Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
- Chen G.-X., Shimizu H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 943–951.
- Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites / N.A. Kumar [et al.] // *European Polymer Journal*. 2008. V. 44. P. 579–586.
- Immobilization of single walled carbon nanotubes on glass surface / S. Kumar [et al.] // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 731–734.
- Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk [et al.] // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 833–840.
- High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell / J.J. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 52. P. 7042–7050.
- Chiang Y.C., Lin W., Chang Y. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 2401–2410.
- Xie X.L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // *Material Science and Engineering: R*. 2005. V. 49. P. 89–112.
- Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄ // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 7746–7751.
- The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions / Z. Wang [et al.] // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 73–79.
- Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption / W. Xia [et al.] // *Application of Surface Science*. 2007. V. 254. P. 247–250.

34. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure–property relationship / B. Smith [et al.] // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 9767–76.
35. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I. D. Rosca [et al.] // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 3124–3131.
36. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification / C. Bergeret [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. C. 2008. V. 112. P. 16411–16416.
37. Multi-step purification of carbon nanotubes / P.X. Hou [et al.] // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 81–85.
38. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments / M.T. Martinez [et al.] // *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 691–695.
39. Sezer N., Koc M. Dispersion stability of CNT and CNT/metal-based nanofluids. International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications, 2018. P. 1–4.
40. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes / H. Hu [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. B. 2003. V. 107. P. 13838–13842.
41. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization / M.T. Martinez [et al.] // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 2247–2256.
42. Introduction of amino groups into polyphosphazene framework supported on CNT and coated Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced selective U(VI) adsorption / Y. Liu [et al.] // *Applied Surface Science*. 2019. V. 466. P. 893–902.
43. Analytical glow discharge mass spectrometry / A.A. Ganeev [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. 2012. V. 61. P. 752–767.
44. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry // *Spectrochimica Acta*. Part B. 2009. V. 64. P. 416–426.
45. Elimination of water interference in pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry / A.A. Ganeev [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. 2013. V. 68. P. 1205–1211.
46. Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: Study of relative sensitivities of components / A.A. Ganeev [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. 2009. V. 64. P. 696–704.
47. King F.L., Teng J., Steiner R.E. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determination in solid samples // *Journal of mass spectrometry*. 1995. V. 30. P. 1061–1075.
48. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости методом сорбции газов. // Методическая разработка, Москва, МГУ, факультет наук о материалах, 2011. 65 с.
49. Gustafsson J.P., Visual MINTEQ version 2.51, 2016.
50. Кобец С.А., Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н. Уран (VI) в природных водах: исследование форм нахождения // *Химия и технология воды*. 2012. Т. 34, №6. С. 469.
51. Fasfous I.I., Dawous J.N. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution // *Applied Surface Science*. 2012. V. 259. P. 433–440.
52. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge / A.A. Ganeev [et al.] // *Analytical Letters*. 2019. V. 52, №. 4. P. 671–684.

REFERENCES

1. *Guidelines for Drinking-water Quality*, fourth ed. WHO Press, 2011. 564 p.
2. Guo Z., Yan C., Xu J., Wu W. Sorption of U (VI) and phosphate on –alumina: Binary and ternary sorption systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 336, pp. 123–129. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.032
3. Sylwester E.R., Hudson E.A., Allen P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, pp. 2431–2438. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00376-8
4. Niu Z., Fan Q., Wang W., Xu J., Chen L., Wu W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite. *Applied Radiation and Isotopes*. 2009, vol. 67, pp. 1582–1590. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.03.113
5. Kats E.M., Nikashina V.A., Serova I.B. [Study of sorption of uranium on zeolites modified with polyethyleneimine from carbonate-containing solutions and calculation of the dynamics of sorption]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy [Sorption and Chromatographic Processes]*. 2014, vol. 14, no. 3, pp. 406 (in Russian).
6. Fernandes M.M., Baeyens B., Dahn R., Scheinost A.C., Bradbury M.H. U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 93, pp. 262–277. doi: 10.1016/j.gca.2012.04.017
7. Zhanga R., Chena C., Li J., Wang X. Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 349, pp. 129–137. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.222
8. Tournassat C., Tinnacher R.M., Grangeon S., Davis J.A. Modeling uranium(VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, vol. 220, pp. 291–308. doi: 10.1016/j.gca.2017.09.049
9. Zelenin V.I., Saduakasova A.T., Samoylov V.I., Kulenova N.A., Zyapaeva T.A., Dryuchkova O.A. [Method of uranium recovery from dilute solutions and natural waters]. *Gornyi informatsionno-analyticheskii byulleten'* [Mountain news and analytical bulletin], 2016, no. 9, pp. 252–258. (in Russian).
10. Niu Z., Wie X., Qiang S., Wu H., Pan D., Wu W., Fan Q. Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: Effects of aging time and U(VI) concentration. *Chemosphere*, 2019, vol. 220, pp. 1100–1107. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.010
11. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokshina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol. 85, pp. 115–138. doi: 10.1070/RCR4551
12. Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, pp. 424. doi:10.3390/nano9030424
13. Mohamud H., Ivanov P., Russell B.C., Regan P.H., Ward N.I. Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, vol. 316, pp. 839–848. doi: 10.1007/s10967-018-5741-4
14. Gupta V.K., Moradi O., Tyagi, I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Makhlof A.S.H., Goodarzi M., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review. *Critical Review in Environ-*

- mental Science Technology*, 2016, vol. 46, pp. 93–118. doi: 10.1080/10643389.2015.1061874
15. Kahkha M., Kaykhai M. Removal of Uranium (VI) From Aqueous Solution Using Modified Multiwalled Carbon Nanotubes: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study. *Pollution Research*, 2016, vol. 35, pp. 29.
16. Fasfous I., Dawoud J. Uranium (VI) sorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp. 433–440. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.062
17. Novichkova A.A., Zakharchenko E.A., Tiupina E.A. [Concentration of uranium with new sorption materials based on «Taunit» carbon nanotubes]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]*, 2012, vol. XXVI, № 6, pp. 88–91 (in Russian).
18. Mokhodoeva O.B., Malikov D.A., Molochnikova N.P., Zakharchenko E.A., Perevalov S.A., Miasoedova G.V., Kuliako Iu.M., Tkachev A.G., Mishchenko S.V., Miasoedov B.F. [Carbon nanotubes: Applications for the concentration of radionuclides]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian chemical journal]*, 2010, vol. LIV, no 3, pp. 61–68 (in Russian).
19. Sun Y., Yang S., Sheng G., Guo Z., Wang X. The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, vol. 105, pp. 40–47. Doi: 10.1016/j.jenvrad.2011.10.009
20. Ihsanullah A.A., Al-Amer A.M., Laoui T., Al-Marri M.J., Nasser M.S., Khraishah M., Atieh M.A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 157, pp.141–161. Doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.039
21. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 3132–3143. doi: 10.1016/j.carbon.2005.06.021
22. Wilson H., Ripp S., Prisbrey L., Brown M., Sharf T., Myles D.J.T., Blank K.G., Minot E.D. Electrical monitoring of sp³ defect formation in individual carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry. C*, 2016, vol. 120, pp. 1971–1976. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11272
23. Rakov E.G. *Uchebnoe posobie. Nanotrubki i fullereny [Tutorial. Nanotubes and fullerenes]*. Moscow, Universitetskaya kniga, Logos, 2006. 376 p. (in Russian).
24. Chen G.-X., Shimizu H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 943–951. doi: 10.1016/j.polymer.2008.01.014
25. Kumar N.A., Ganapathy H.S., Kim J.S., Jeong Y.S., Jeong Y.T. Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 579–586. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.12.009
26. Kumar S., Kumar R., Jindal V.K., Bharadwaj L.M. Immobilization of single walled carbon nanotubes on glass surface. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, pp. 731–734. doi: 10.1016/j.matlet.2007.06.045
27. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 833–840. doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012
28. Wang J.J., Yin G.P., Zhang J., Wang Z.B., Gao Y.Z. High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, pp. 7042–7050. doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.038
29. Chiang Y.C., Lin W., Chang Y. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 2401–2410. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.110
30. Xie X.L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Material Science and Engineering: R*, 2005, vol. 49, pp. 89–112. doi: 10.1016/j.mser.2005.04.002
31. Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 7746–7751. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.04.020
32. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T., Whitby R.L.D., Mikhailovsky S.V. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 73–79. doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.038
33. Xia W., Wang Y., Bergsträßer R., Kundu S., Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Application of Surface Science*, 2007, vol. 254, pp. 247–250. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.07.120
34. Smith B., Wepasnick K., Schrote K. E., Cho H.-H., Ball W.P., Fairbrother D.H. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure–property relationship. *Langmuir*, 2009, vol. 25, pp. 9767–76. doi: 10.1021/la901128k
35. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 3124–3131. doi: 10.1016/j.carbon.2005.06.019
36. Bergeret C., Cousseau J., Fernandez V., Mevellec J.-Y., Lefrant S. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification. *Journal of Physical Chemistry. C*, 2008, vol. 112, pp. 16411–16416. doi: 10.1021/jp806602t
37. Hou P.X., Bai S., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 81–85. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00075-6
38. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O. and Maser W.K. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments. *Nanotechnology*, 2003, vol. 14, pp. 691–695. doi: 10.1088/0957-4484/14/7/301
39. Sezer N., Koc M. Dispersion stability of CNT and CNT/metal-based nanofluids. *International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications*, 2018, pp.1–4.
40. Hu H., Zhao B., Itkis M.E., Haddon R.C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry. B*, 2003, vol. 107, pp. 13838–13842. doi: 10.1021/jp035719i
41. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G. and Maser W.K. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization. *Carbon*, 2003, vol. 41, pp. 2247–2256. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00250-1
42. Liu Y., Zhao Z., Yuan D., Wang Y., Dai Y., Zhu Y., Chew J.W. Introduction of amino groups into polyphosphazene framework supported on CNT and coated Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced selective U(VI) adsorption. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 466, pp. 893–902. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.097
43. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analytical glow discharge mass spectrometry. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, vol. 61, pp. 752–767.
44. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2009, vol. 64, pp. 416–426. doi:10.1016/j.sab.2009.05.004

45. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Pogarev S.E., Sholupov S.E., Uskov K.N., Ivanov I.S. Elimination of water interference in pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, pp. 1205-1211. doi: 10.1134/S1061934813140050
46. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Tyukal'tsev R.V. Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: Study of relative sensitivities of components. *Journal of Analytical Chemistry*, 2009, vol. 64, pp. 696-704. doi: 10.1134/S1061934809070077
47. King F.L., Teng J., Steiner R.E. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determination in solid samples. *Journal of mass spectrometry*, 1995, vol. 30, pp. 1061-1075.
48. Vyacheslavov A.S., Efremova M. *Metodicheskaya razrabotka. Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom sorbtzii gazov* [Methodological development. Determination of surface and porosity by gas sorption]. Moscow, MSU, faculty of Materials Science, 2011, 65 p. (in Russian).
49. J.P.Gustafsson, Visual MINTEQ version 2.51, 2016.
50. Kobets S.A., Pshinko G.N., Puzyrnaia L.N. [Uranium (VI) in natural waters: a study of the forms of occurrence]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 2012, vol. 34, no. 6, pp.469.
51. Fafous I.I., Dawous J.N. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp.433-440. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.062
52. Ganeev A., Titova A., Korotetski B., Gubal A., Solovyev N., Vyacheslavov A., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge. *Analytical Letters*, 2019, vol. 52, no. 4, pp. 671–684. doi: 10.1080/00032719.2018.1485025