

УДК 543.423

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ДЛЯ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

© С. С. Гражулене, Г. Ф. Телегин, Н. И. Золотарева,
А. Н. Редькин, З. К. Мильникова¹

Статья поступила 20 мая 2016 г.

Исследованы возможности углеродных нанотрубок (УНТ), полученных при различных температурах синтеза и окислительно функционализированных обработкой конц. HNO_3 , для извлечения токсичных элементов из водной среды и их последующего определения. Изучена сорбция ионов Be , Bi , Cd , Cr и Pb из водных растворов в зависимости от их концентрации, pH растворов, температуры и времени модификации в сравнении с сорбционными характеристиками на активированном угле. Найдены оптимальные условия концентрирования элементов для последующего анализа концентрата в виде элюата методом атомно-абсорбционного анализа (ААА) или в виде твердой фазы, извлеченной из колонки, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС). Пределы определения элементов методом АЭС при концентрировании с $K_{\text{конц}} = 300$ составили $1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7} \%$ масс., а методом ААА — 0,1 – 0,5 нг/мл. Правильность определения подтверждена методом «введено – найдено» и сравнением результатов ААА и АЭС. Полученные результаты могут быть использованы как в анализе, так и для очистки различных технологических сред, а также для охраны окружающей среды.

Ключевые слова: сорбция; углеродные нанотрубки; ионы токсичных элементов; атомно-абсорбционный анализ; атомизация в пламени; дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия.

Токсичность ряда элементов, в частности кадмия и свинца, широко известна как с точки зрения выделе-

ния из биологических сред, так и последующего их определения различными методами. Воздействие других токсичных элементов на биологические объекты, в том числе человека, не всегда очевидно. Например, не до конца изучена роль висмута, который относится

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия;
e-mail: grazhule@iptm.ru

к группе умеренно токсичных элементов, однако растворимые соли висмута ядовиты и по характеру своего воздействия (хоть и в меньшей степени) аналогичны солям ртути [1]. По современным представлениям бериллий — это высокотоксичный, канцерогенный и мутагенный элемент. У людей, работающих с ним, может возникнуть профессиональное заболевание легких — бериллиоз [2]. Соединения хрома встречаются в сточных водах многих промышленных предприятий, производящих хромовые соли, ацетилен, дубильные вещества, анилин, линолеум, бумагу, краски, пестициды, пластмассы и др. В воде встречаются как трехзарядные, так и шестизарядные катионы хрома. Для рыб и других гидробионтов более токсичны соединения трехвалентного хрома, чем шестивалентного [3].

Для концентрирования токсичных элементов используют практически весь арсенал физико-химических методов обогащения. При этом существенная роль отводится зачастую более простым и эффективным сорбционным методам [4]. Однако несмотря на успехи сорбционного концентрирования, предлагаемые сорбенты не всегда удовлетворительны по тем или иным причинам (недостаточные сорбционная емкость и селективность, сложность регенерации колонок, дороговизна и т.п.). В дополнение к хорошо известным и достаточно эффективным сорбентам на основе активированного угля в последнее время интенсивно исследуют сорбенты на основе других аллотропных форм углерода, в частности, углеродных нанотрубок (УНТ). Высокая сорбционная емкость, быстрая кинетика массообмена, полнота сорбции и десорбции, легкость регенерации позволяют с успехом использовать УНТ как в анализе, так и для очистки различных технологических сред, в том числе, при защите окружающей среды. При этом особое внимание уделяется повышению сорбционной емкости, надежности, простоте, экспрессности и экономичности определения, а также воспроизводимости результатов анализа на различных партиях сорбента, эффективности заполнения колонки сорбентом и возможности ее многократной регенерации. Кроме того, концентрирование элементов на этих сорбентах хорошо сочетается с такими простыми и экономичными атомно-спектрометрическими методами определения, как ААА с атомизацией в пламени и дуговая АЭС, не потерявшими до сих пор своего значения в решении различных аналитических задач.

За последние годы опубликован ряд работ и обзоров, посвященных извлечению ионов металлов, в том числе, кадмия, свинца и хрома, на УНТ для очистки водных сред либо для концентрирования этих элементов перед определением различными методами [5–9]. Например, об извлечении свинца сообщается в работах [10–15, 18], кадмия — [16–18]. Разделение и определение различных форм нахождения хрома в объектах окружающей среды представлено в работах [19–21]. Концентрирование на микроколонке

с УНТ применяли для определения степени окисления хрома в природной и сточной водах [21].

Как правило, в качестве сорбентов используют модифицированные УНТ, в основном, окисленные после их синтеза различными способами. Введенные функциональные группы (карбоксильные, карбонильные) повышают отрицательный заряд поверхности углерода, увеличивая катионообменную емкость УНТ. Почти во всех цитируемых работах обсуждается зависимость концентрации введенных таким образом функциональных групп от типа окислителя, температуры и времени обработки. Показано, что максимальной концентрации кислородсодержащих групп удается достичь в достаточно жестких условиях при использовании мощных окислителей и высоких температур. Найдена зависимость сорбционной емкости по различным элементам от концентрации введенных кислородсодержащих групп. Тем не менее, значения сорбционных характеристик УНТ по отношению к одним и тем же элементам значительно отличаются в различных публикациях, что препятствует оценке реальной эффективности сорбента и надежности определения. При, казалось бы, совершенно идентичных условиях окисления способность к модификации УНТ существенным образом зависит от предыстории (генезиса) образца, а именно, от его морфологии, обусловленной в значительной степени условиями синтеза. В случае метода каталитического осаждения из газовой фазы (CVD) такими условиями являются температура синтеза и вид катализатора. С нашей точки зрения, отсутствие четкого понимания взаимосвязи физико-химических свойств с условиями синтеза УНТ приводит к получению противоречивых сорбционных характеристик для одних и тех же объектов, что сдерживает практическое использование УНТ в качестве сорбента.

Ранее нами было установлено [22], что способность к окислительной модификации и связанная с ней сорбционная емкость выше у УНТ, синтезированных при использовании Ni-катализатора по сравнению с Fe- и Co-катализаторами. Кроме того, такой материал обладает хорошими гидродинамическими свойствами и его удобно использовать в качестве сорбента для хроматографических колонок. Настоящая работа посвящена изучению процесса концентрирования токсичных элементов на УНТ в зависимости от температуры их синтеза (на никелевом катализаторе) и температуры последующей модификации. Цель работы включает как аналитические аспекты (нахождение оптимальных условий концентрирования, снижение пределов определения), так и дальнейшее изучение возможностей УНТ для извлечения элементов из различных технологических растворов и объектов окружающей среды с последующим анализом атомно-спектрометрическими методами. Выбор изучаемых элементов обусловлен их

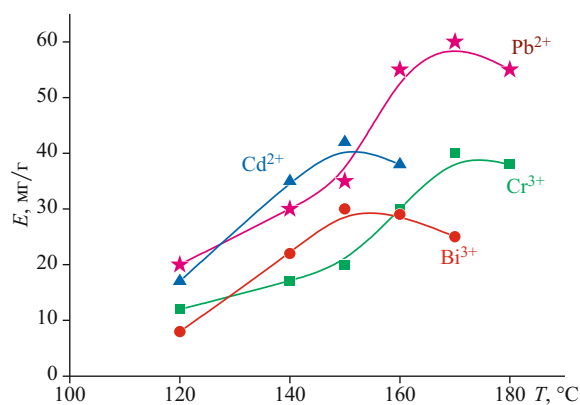


Рис. 1. Зависимость сорбции от температуры обработки при окислительной модификации УНТ

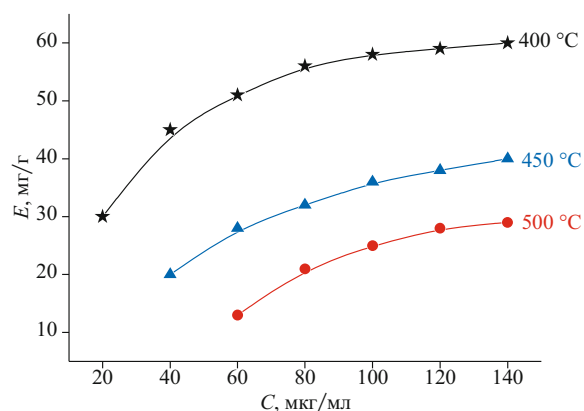


Рис. 2. Сорбция ионов свинца на УНТ, полученных при различных температурах, в зависимости от его концентрации в растворах

токсичностью и актуальностью анализа реальных вод — водоемов г. Черноголовки.

Используемые в работе образцы УНТ синтезированы методом CVD при 400 – 550 °C [23], расходе этанола 1 мл/мин, скорости газа-носителя (аргона) 1 л/ч. Предкатализатором служил нитрат никеля, который непосредственно перед осаждением УНТ термически разлагали. УНТ после синтеза отмывали от катализатора 30 %-ной HNO_3 , затем промывали дважды деионированной водой, высушивали, просеивали через сито и подвергали окислительной модификации концентрированной азотной кислотой в аналитическом автоклаве при различных температурах. Условия окислительной модификации УНТ определяли из зависимости сорбции от температуры обработки в процессе модификации (рис. 1). Видно, что оптимальное значение сорбции для кадмия и висмута наблюдается при проведении окислительной модификации при 150 °C, а для хрома и свинца — при 170 °C. Характер зависимости сорбции от типа и условий обработки сохраняется для всех образцов, однако ее значение существенно меняется в зависимости от генезиса УНТ.

Ранее нами показано [22, 24, 25], что наибольшей способностью к окислительной модификации обладают образцы УНТ, полученные при более мягких условиях синтеза (400 – 450 °C) на никелевом катализаторе, что обусловлено большей дефектностью поверхности, образующейся в этих условиях.

Эти данные оказались справедливыми и для элементов, изученных в настоящей работе. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость сорбционной емкости УНТ по ионам свинца в зависимости от температуры синтеза УНТ в интервале от 400 до 500 °C. Видно, что емкость по свинцу увеличивается практически вдвое при снижении температуры синтеза УНТ от 500 до 400 °C. Аналогичная зависимость наблюдается и для остальных исследуемых элементов.

Для приготовления сорбционной колонки порошок УНТ после модификации и охлаждения автоклава, промывки и сушки просеивали через сито с разме-

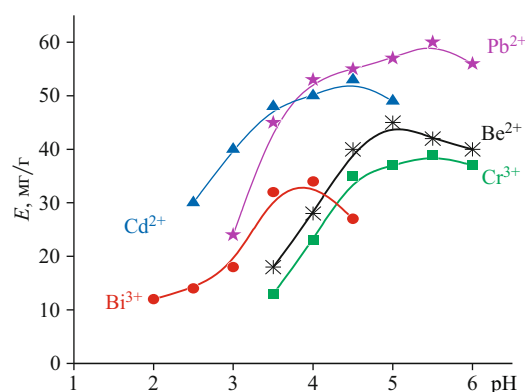


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов металлов от pH раствора

ром отверстий 60 меш. Во фторопластовую трубку (30 × 2,5 мм) небольшими порциями через стеклянную воронку помещали 50 мг УНТ. Верх и низ колонки закрывали пробками из стекловолокна. Колонку промывали 1 М раствором HNO_3 , дважды деионированной водой и 3 мл буферного раствора с требуемым значением pH. Рабочие растворы элементов для сорбции готовили разбавлением стандартных растворов (1000 мкг/мл). Необходимое для каждого элемента значение pH устанавливали с помощью 0,1 М HCl и 0,1 М NH_4OH .

Зависимость сорбции от pH растворов иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что максимальное извлечение свинца, хрома и бериллия происходит при pH 5 – 5,5, а кадмия и висмута — из более кислых растворов. Результаты сорбции элементов в зависимости от концентрации растворов представлены на рис. 4.

Для элюирования элементов из колонки использовали 2 мл 0,5 М HNO_3 . Растворы пропускали через колонку, используя перистальтический насос 040KC1A (Швеция). Оптимальная скорость элюирования составляла 2,0 мл/мин. Степень извлечения элементов, рассчитанная по разности между исходной концентрацией и найденной в элюате, для всех исследованных элементов составляла порядка 98 %.

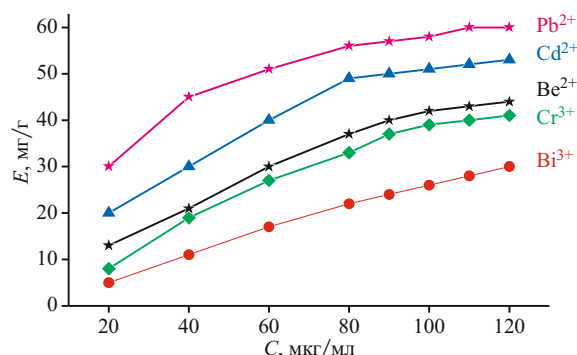


Рис. 4. Изотермы сорбции ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ионов металлов на УНТ, синтезированных в оптимальных условиях

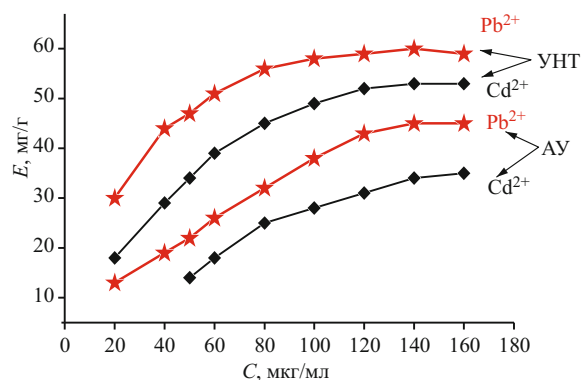


Рис. 5. Сравнение сорбции свинца и кадмия на УНТ и АУ

Регенерацию колонки осуществляли 1,0 М HNO_3 с последующим промыванием дистиллированной водой. Найдено, что без потери сорбционных свойств и стабильности сорбента колонки выдерживают более 100 циклов регенерации.

Концентрацию элементов в растворах определяли методом ААА с использованием спектрометра ААС-3 при стандартных условиях. Содержание элементов в твердой фазе сорбента без элюирования концентрата определяли методом дуговой АЭС с помощью спектрометра PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающей обратную линейную дисперсию 0,74 нм/мм. В качестве источника возбуждения спектра использовали дугу постоянного тока 10 А. Пробу набивали в нижний электрод (анод) типа «рюмка». Кратер «рюмки» имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм и шейку диаметром 2,5 мм и высотой 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Использовали трехлинзовую систему освещения щели и фотоэлектрическую систему регистрации спектров на основе линейки приборов с зарядовой связью, разработанную в нашей лаборатории [26]. Ранее нами было найдено, что при анализе УНТ методом дуговой АЭС оптимальным является смешивание анализируемого УНТ с графитовым порошком в соотношении 1:9. В этом случае испарение элементов в плазму дуги происходит более равномерно, и интенсивность их спектральных линий увеличивается. Поэтому при анализе концентрата на УНТ его предварительно смеси-

вали с графитовым порошком именно в таком соотношении. Анализ выполняли, используя государственные стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21), изготовленные в Уральском государственном техническом университете (УГТУ-УПИ). Для соответствия состава анализируемого и стандартных образцов последние смешивали с отмытыми от катализатора УНТ также в соотношении 9:1.

В табл. 1 приведены относительные пределы определения (C_{lim}) элементов в концентрате на основе УНТ методами ААА и АЭС, которые оценивали по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью [27]. Правильность определения проверяли методом «введено – найдено» (табл. 2). Данные табл. 2 свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности результатов определения исследуемых элементов в водных растворах методами ААА и АЭС с предварительным концентрированием на УНТ.

По разработанным методикам выполнен анализ водных объектов окружающей среды в Ногинском научном центре РАН (Черноголовка).

Результаты сравнительного анализа реальных образцов Черноголовской озерной и речной воды методами ААА и АЭС приведены в табл. 3. Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что содержание определяемых токсичных элементов в природной воде ниже предельно допустимых концентраций (ПДК). Необходимо отметить, что в работе [28], как и ранее в нашей работе [18], показано отсутствие влияния ряда

Таблица 1. Пределы определения (C_{lim}) Be, Bi, Cd, Cr и Pb в концентрате на УНТ методами ААА и АЭС при $K_{конц} = 300$ ($n = 10$; $P = 0,95$)

Элемент	ААА		АЭС	
	C_{lim} , нг/мл	s_r	C_{lim} , % масс.	s_r
Be*	—	—	$1 \cdot 10^{-8}$	0,13
Bi	0,1	0,08	$5 \cdot 10^{-7}$	0,15
Cd	0,3	0,07	$3 \cdot 10^{-8}$	0,14
Cr	0,2	0,08	$5 \cdot 10^{-7}$	0,11
Pb	0,5	0,07	$3 \cdot 10^{-7}$	0,12

* Be определяли только методом АЭС.

Таблица 2. Результаты определения Be, Bi, Cd, Cr и Pb в концентрате на УНТ методом «введено – найдено» (объем элюента — 3 мл, навеска УНТ — 50 мг, $n = 4$; $P = 0,95$)

Элемент	Введено, мг	ААА		АЭС	
		Найдено, мг	S_r	Найдено, мг	S_r
Be	0,05	—	—	$0,046 \pm 0,009$	0,13
Bi	0,05	$0,047 \pm 0,006$	0,08	$0,044 \pm 0,009$	0,15
Cd	0,05	$0,048 \pm 0,005$	0,07	$0,043 \pm 0,009$	0,14
Cr	0,05	$0,051 \pm 0,006$	0,08	$0,052 \pm 0,009$	0,11
Pb	0,05	$0,052 \pm 0,006$	0,07	$0,050 \pm 0,009$	0,12

Таблица 3. Результаты анализа проб озерной и речной воды методами ААА и АЭС после концентрирования примесей на колонке с УНТ (объем H_2O — 200 мл, объем элюента — 3 мл, навеска УНТ — 50 мг; $n = 4$; $P = 0,95$)

Элемент	Найдено, ×10 ² мг/л				ПДК, ×10 ² мг/л
	Озерная вода		Речная вода		
	ААА	АЭС	ААА	АЭС	
Be	—	<0,01	—	<0,01	0,02
Cd	0,065 ± 0,005	0,060 ± 0,008	0,085 ± 0,006	0,09 ± 0,01	0,1
Cr	0,83 ± 0,07	0,86 ± 0,09	0,75 ± 0,06	0,72 ± 0,08	5,0
Bi	2,5 ± 0,2	2,8 ± 0,4	3,3 ± 0,3	3,0 ± 0,5	5,0
Pb	0,65 ± 0,05	0,68 ± 0,08	0,54 ± 0,04	0,50 ± 0,06	1,0

посторонних ионов, находящихся в анализируемом образце в значительном избытке, на результаты определения, что делает возможным анализ не только вод, но и более сложных экологических образцов.

Рисунок 5 на примере элементов Cd и Pb демонстрирует преимущество сорбционных характеристик УНТ, полученных нами, по сравнению с таковыми для активированного угля (АУ), окисленного в аналогичных условиях. Аналогичная ситуация наблюдается для других элементов. Емкость УНТ по бериллию, хрому и висмуту также выше по сравнению с АУ на 30, 30 и 40 % соответственно.

Таким образом, исследована сорбция, Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} и впервые Be^{2+} , Bi^{3+} на УНТ, синтезированных на никелевом катализаторе при различных температурах, в зависимости от концентрации растворов, pH и температуры окислительной модификации в сравнении с сорбционными характеристиками на активированном угле. Найдены оптимальные условия концентрирования элементов на УНТ для последующего анализа концентрата в виде элюата методом ААА или в виде твердой фазы, извлеченной из колонки, методом АЭС. Пределы определения элементов при концентрировании их на УНТ с $K_{конц} = 300$ методом АЭС составили $10^{-8} - 10^{-7}$ % масс., а методом ААА — 0,1 – 0,5 нг/мл, что позволяет определять токсичные элементы в природных водах на уровне ниже ПДК. Полнота извлечения элементов находится на уровне 98 %. Правильность определения подтверждена методом «введено — найдено» и сравнением результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. Показаны преимущества сорбента по сравнению с АУ, выполнен анализ реальных образцов природных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крамаренко В. Ф. Токсикологическая химия. — М.: Химия, 1998. — 411 с.
2. Израэльсом З. И., Могилевская О. Я., Суворов С. В. Вопросы гигиены труда и профессиональной патологии при работе с редкими металлами. — М.: Медицина, 1973. С. 78.
3. Мамырбаев А. А. Токсикология хрома и его соединений. — Актобе, 2012. 284 с.
4. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. / Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. — М.: Наука, 2007. — 320 с.
5. Stafiej A., Pyrzynska K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes / *Separ. Purific. Technol.* 2007. Vol. 58. P. 49 – 52.
6. Rao G. P., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review / *Separ. Purific. Technol.* 2007. Vol. 58. P. 224 – 230.
7. Tofighy M. A., Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets / *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185. P. 140 – 146.
8. Valcárcel M., Cárdenas S., Simone B. M., et al. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes / *TrAC. Trends Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 34 – 41.
9. Гражулене С. С., Редькин А. Н. Сорбенты на основе углеродных нанотрубок. / В кн. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. Под ред. С. Н. Штыкова. — М.: Наука, 2015. С. 375 – 425.
10. Li Y. H., Wang S., Wei J., et al. Lead adsorption on carbon nanotubes / *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 357. P. 263 – 266.
11. Li Y. H., Zhu Y., Zhao Y., et al. Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution / *Diamond Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. P. 90 – 94.
12. Li Y. H., Di Z., Ding J., et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes / *Water Res.* 2005. Vol. 39. P. 605 – 609.
13. Shao D. D., Ren X. M., Hu J., et al. Preconcentration of Pb^{2+} from aqueous solution using poly(acrylamide) and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted multiwalled carbon nanotubes / *Colloids Surf. A.* 2010. Vol. 360. P. 74 – 84.
14. Wang H. J., Zhou A. L., Peng F., et al. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II) / *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 316. P. 277 – 283.
15. Li Y. H., Ding J., Luan Z., et al. Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes / *Carbon.* 2003. Vol. 41. P. 2787 – 2797.
16. Li Y. H., Wang S., Luan Z., et al. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes / *Carbon.* 2003. Vol. 41. P. 1057 – 1062.
17. Cho H. H., Wepasnick K., Smith B. A., et al. Sorption of aqueous Zn [II] and Cd[II] by multiwalled carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon / *Langmuir.* 2010. Vol. 26. P. 967 – 981.
18. Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф., Золотарева Н. И. Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 9. С. 7 – 11.
19. Tuzen M., Soyak M. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples / *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147. P. 219 – 225.
20. Chen S., Zhu L., Lu D., et al. Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry / *Microchim. Acta.* 2010. Vol. 169. P. 123 – 128.
21. Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes / *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 1542 – 1550.
22. Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф. Исследование корреляций между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза / *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 5. С. 479 – 484.
23. Редькин А. Н., Кипин В. А., Малайевич Л. В. Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе / *Неорг. материалы.* 2006. Т. 42. № 3. С. 284 – 287.
24. Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф. и др. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры

- их синтеза и последующей обработки / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 699 – 706.
25. **Bazhenov A. V., Fursova T. N., Grazhulene S. S., et al.** Sorption of Metal Ions on Multi-Walled Carbon Nanotubes / Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 2010. Vol. 18. P. 564 – 568.
 26. **Бурмий Ж. П., Золотарева Н. И., Хвостиков В. А., Гражулене С. С.** Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26 – 29.
 27. **Эксперияндова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А.** Еще раз о пределах обнаружения и определения / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229 – 234.
 28. **Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A. M.** Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent / Separ. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2723 – 2732.
 29. **amide) grafted multiwalled carbon nanotubes / Colloids Surf. A.** 2010. Vol. 360. P. 74 – 84.
 14. **Wang H. J., Zhou A. L., Peng F., et al.** Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II) / J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 316. P. 277 – 283.
 15. **Li Y. H., Ding J., Luan Z., et al.** Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. / Carbon. 2003. Vol. 41. P. 2787 – 2797.
 16. **Li Y. H., Wang S., Luan Z., et al.** Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. / Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1057 – 1062.
 17. **Cho H. H., Wepasnick K., Smith B. A., et al.** Sorption of aqueous Zn [II] and Cd[II] by multiwalled carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon / Langmuir. 2010. Vol. 26. P. 967 – 981.
 18. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F., Zolotareva N. I.** Issledovanie uglerodnykh nanomaterialov kak potentsial'nykh sorbentov dlya kontsentrirvaniya primesei v atomno-spektroskopicheskikh metodakh analiza [Study of Carbon Nanomaterials (CNM) as Potential Sorbents for Admixture Concentration in Atomic-Spectroscopic Procedures of Analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 9. P. 7 – 11 [in Russian].
 19. **Tuzen M., Soyak M.** Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples / J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 147. P. 219 – 225.
 20. **Chen S., Zhu L., Lu D., et al.** Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry / Microchim. Acta. 2010. Vol. 169. P. 123 – 128.
 21. **Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X.** Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes / J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 162. P. 1542 – 1550.
 22. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F.** Study of correlations between physicochemical properties of carbon nanotubes and the type of catalyst used for their synthesis / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 5. P. 423 – 428.
 23. **Red'kin A. N., Kipin V. A., Malyarevich L. V.** Sintez uglerodnykh voloknistykh nanomaterialov iz parov étanola na nikel'evom katalizatore [Synthesis of carbon fibrous nanomaterials from ethanol vapors on the nickel catalyst] / Neorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 3. P. 284 – 287 [in Russian].
 24. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., et al.** Adsorption properties of carbon nanotubes depending on the temperature of their synthesis and subsequent treatment / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 7. P. 682 – 689.
 25. **Bazhenov A. V., Fursova T. N., Grazhulene S. S., et al.** Sorption of Metal Ions on Multi-Walled Carbon Nanotubes / Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 2010. Vol. 18. P. 564 – 568.
 26. **Burmii Zh. P., Zolotareva N. I., Khvostikov V. A., Grazhulene S. S.** Fotoélektricheskaya registratsiya émissionnykh spektrov na osnove priborov s zaryadovoi svyaz'yu [Photoelectric registration of emission spectra using charge transfer devices] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 6. P. 26 – 29 [in Russian].
 27. **Éksperiaндова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А.** Once again about determination and detection limits / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 3. P. 223 – 228.
 28. **Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A. M.** Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent / Separ. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2723 – 2732.

REFERENCES

1. **Kramarenko V. F.** Toksikologicheskaya khimiya [Toxicological chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1998. — 411 p. [in Russian].
2. **Izrael'som Z. I., Mogilevskaya O. Ya., Suvorov S. V.** Voprosy gigieny truda i professional'noi patologii pri rabote s redkimi metallami [Issues of labour hygiene and occupational diseases when working with rare metals]. — Moscow: Meditsina, 1973. P. 78 [in Russian].
3. **Mamyrbaev A. A.** Toksikologiya khroma i ego soedinenii [Toxicology of chromium and its compounds]. — Aktobe, 2012. — 284 p. [in Russian].
4. **Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G., Morosanova E. I.** / Sorbtionnoe kontsentrirvanie mikrokomponentov iz rastvorov. Primenenie v neorganicheskom analize [Sorption preconcentration of trace components from solutions; Application in inorganic analysis]. — Moscow: Nauka, 2007. — 320 p. [in Russian].
5. **Stafiej A., Pyrzynska K.** Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes / Separ. Purific. Technol. 2007. Vol. 58. P. 49 – 52.
6. **Rao G. P., Lu C., Su F.** Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review / Separ. Purific. Technol. 2007. Vol. 58. P. 224 – 230.
7. **Tofighy M. A., Mohammadi T.** Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets / J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 185. P. 140 – 146.
8. **Valcárcel M., Cárdenas S., Simone B. M., et al.** Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes / TrAC. Trends Anal. Chem. 2008. Vol. 27. P. 34 – 41.
9. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N.** Sorbenty na osnove uglerodnykh nanotrubok [Sorbents based on carbon nanotubes] / Shtykov S. N. (ed.). Nanoob'ekty i nanotekhnologii v khimicheskoy analize [Nano-objects and nanotechnologies in chemical analysis]. — Moscow: Nauka, 2015. P. 375 – 425 [in Russian].
10. **Li Y. H., Wang S., Wei J., et al.** Lead adsorption on carbon nanotubes / Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 357. P. 263 – 266.
11. **Li Y. H., Zhu Y., Zhao Y., et al.** Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution / Diamond Relat. Mater. 2006. Vol. 15. P. 90 – 94.
12. **Li Y. H., Di Z., Ding J., et al.** Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes / Water Res. 2005. Vol. 39. P. 605 – 609.
13. **Shao D. D., Ren X. M., Hu J., et al.** Preconcentration of Pb²⁺ from aqueous solution using poly(acrylamide) and poly(N,N-dimethylacryl-