

**ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА  
ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ****А.И. Мохова, В.А. Наумова, М.А. Хасков, А.Р. Караева, В.З. Мордкович**

Анна Игоревна Мохова (ORCID 0000-0002-9951-9341)

Кафедра физики и химии наноструктур, Московский физико-технологический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701

E-mail: mokhova.ai@phystech.edu

Вероника Алексеевна Наумова (ORCID 0000-0001-6773-2132), Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru, khaskov@tisnum.ru\*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*Особенности поведения наноматериалов, связанные с размерными эффектами, открывают возможности для варьирования свойств материалов без изменения химического состава. Тем не менее, знание точного химического состава, а также распределения химических элементов по компонентам наноструктуры необходимо для понимания природы исследуемого объекта. Особое место занимают углеродные наноматериалы, в частности, углеродные нанотрубки. На качество углеродных нанотрубок и их свойства влияет остаточное содержание катализаторов синтеза и другие примеси, поэтому для широкого применения нанотрубок и материалов на их основе необходима оценка чистоты и характеристика их свойств. В связи с этим существует потребность в качественном и количественном экспресс-анализе продуктов синтеза углеродных наноструктур. Одним из удобных и быстрых способов элементного анализа, в том числе и вследствие простоты пробоподготовки, является рентгенофлуоресцентная спектроскопия. Следует отметить, что на результаты количественного определения элементов с использованием данного метода анализа оказывают влияние факторы, связанные с особенностями строения исследуемого образца, которые могут непропорционально влиять на интенсивность флуоресценции. В связи с этим рентгенофлуоресцентный спектрометр необходимо калибровать для каждой исследуемой системы с близкой химической природой. В работе исследована возможность калибровки рентгенофлуоресцентного спектрометра для количественного определения остаточного железа в углеродной матрице. Исследования проводились с использованием образцов на основе коллоидного графита с добавлением соединений железа с отличающимися степенями окисления и лигандным окружением с концентрациями железа в интервале от 0 до 0,28 г/см<sup>3</sup>. Были построены калибровочные кривые для всех использованных соединений железа. Установлено, что во всех случаях они имеют выраженно нелинейный характер. Выдвинуто предположение, что отклонение калибровочных кривых от линейности обусловлено самопоглощением атомов железа. Отмечено, что влияние матричных эффектов в матрице коллоидного графита минимально, что было подтверждено дополнительной серией экспериментов с образцами различной толщины флуоресцирующего слоя и с образцами углеродных нанотрубок в виде пленок, в ходе которой также была установлена глубина проникновения первичного рентгеновского излучения - 0,39±0,01 мм.*

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеноспектральный анализ, углеродная матрица, углеродные нанотрубки, количественное определение железа

## PECULIARITIES OF QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF IRON IN CARBON MATRIX

A.I. Mokhova, V.A. Naumova, M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Anna I. Mokhova (ORCID 0000-0002-9951-9341)

Department of Physics and Chemistry of Nanostructures, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny Lane, 9, Moscow Reg., 141701, Russia  
E-mail: mokhova.ai@phystech.edu

Veronika A. Naumova (ORCID 0000-0001-6773-2132), Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)  
Technological Institute of Superhard and New Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru, khaskov@tisnum.ru\*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*The behavior of nanomaterials associated with dimensional effects opens up opportunities for varying the properties of materials without changing the chemical composition. Nevertheless, knowledge of the exact chemical composition, as well as the distribution of chemical elements among the components of the nanostructure, is necessary to understand the nature of the object under investigation. A special place is occupied by carbon nanomaterials, in particular, carbon nanotubes. However, the quality of carbon nanotubes and their properties are affected by the residual content of synthesis catalysts and other impurities. Therefore, for the widespread use of nanotubes and materials based on them, an assessment of purity and characterization of their properties is necessary. Therefore, there is a need for qualitative and quantitative express analysis of carbon nanostructure synthesis products. One of the convenient and fast methods of elemental analysis, including due to the simplicity of sample preparation, is X-ray fluorescence spectroscopy. It should be noted that the results of the quantitative determination of elements using this method of analysis are influenced by factors related to the structural features of the test sample, which may disproportionately affect the intensity of fluorescence. Therefore, the X-ray fluorescence spectrometer must be calibrated for each system under study with a similar chemical nature. The possibility of calibration of an X-ray fluorescence spectrometer for quantitative determination of residual iron in a carbon matrix is investigated. The studies were carried out using samples based on colloidal graphite with the addition of iron compounds with differing degrees of oxidation and a ligand environment with iron concentrations in the range from 0 to 0.28 g/cm<sup>3</sup>. Calibration curves were constructed and their nonlinearity was established for all iron compounds used. It is suggested that the deviation of the calibration curves from linearity is due to the self-absorption of iron atoms. It is noted that the effect of matrix effects in the colloidal graphite matrix is minimal, which was confirmed by an additional series of experiments with samples of various thicknesses of the fluorescent layer and with samples of carbon nanotubes in the form of films, during which the penetration depth of primary X-ray radiation was also established – 0.39 ± 0.01 mm.*

**Key words:** X-ray fluorescence analysis, X-ray spectral analysis, carbon matrix, carbon nanotubes, quantitative determination of iron

### Для цитирования:

Мохова А.И., Наумова В.А., Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Особенности количественного рентгенофлуоресцентного анализа железа в углеродной матрице. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.3y.

### For citation:

Mokhova A.I., Naumova V.A., Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Peculiarities of quantitative X-ray fluorescence analysis of iron in carbon matrix. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.3y.

## ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы обладают уникальными свойствами, обусловленными размерными эффектами, появляющимися вследствие снижения размера частиц до нанометровых размеров, что открывает возможности по контролю и управлению свойств наноматериалов без изменения их состава [1]. Отдельно выделяют углеродные наноматериалы, что обусловлено большим разнообразием их форм и, как следствие, многообразием их свойств [2]. Особый научный и практический интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ) [3], которые из-за ряда своих уникальных свойств, таких как, например, высокие показатели прочности на разрыв и модуля Юнга [4], хорошие транспортные свойства [5] находят применения в медицине [6-8], электронике [9,10], перспективной энергетике [11], создании композиционных материалов [12,13] и других областях науки и техники. Известно [14], что на конечные свойства УНТ и материалы на их основе влияет содержание остаточного катализатора, в связи с чем существует необходимость в его количественном определении, предпочтительно экспресс-методами. Данному критерию соответствует рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), из преимуществ которого можно выделить помимо малого времени анализа (экспрессности), ещё и высокую воспроизводимость [15,16]. Однако при использовании количественного метода РФЛА можно столкнуться с рядом факторов, влияющих на результаты анализа, например, с матричными эффектами, межэлементным влиянием и др. [17]. Также немаловажным аспектом является качественная пробоподготовка для предотвращения разрушения исследуемого образца во время измерения, и для сведения к минимуму ошибок анализа необходимо правильно выбрать метод пробоподготовки образца [16, 18]. Стоит отметить, что специфика продуктов синтеза УНТ предполагает пробоподготовку, используемую для анализа порошков. При исследовании порошков обычно используют два метода пробоподготовки: прямой анализ порошка и прессование порошка в таблетку, но в связи с тем, что спрессовывать таблетку, состоящую только из УНТ, нерационально ввиду того, что потребуется большое количество малодоступного исследуемого вещества, образцы для исследований в данной работе были получены путем смешения с матрицей из коллоидного графита, как близкой по природе к продуктам синтеза УНТ, с последующим прессованием в таблетки.

В работе исследовано взаимодействие рентгеновского излучения с атомами железа в различных химических соединениях, равномерно распределенных в матрице из коллоидного графита, с целью построения калибровочной кривой для количественного определения остаточного содержания железа в продуктах синтеза углеродных нанотрубок с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ использовали ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  с чистой марки ЧДА, гексацианоферрат калия (III)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \geq 99\%$ , пятиводный оксалат железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки ЧДА и УНТ, полученные методом газофазного каталитического осаждения из углеводородных прекурсоров [19, 20]. Для получения оксида железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  пятиводный оксалат железа (III) отжигали в муфельной печи в статической атмосфере воздуха течение 2 ч при температуре  $350^\circ\text{C}$  [21].

Пробоподготовка для получения калибровочных кривых проводилась следующим образом:

1. Исследуемые вещества взвешивали на аналитических весах, кроме навесок с массой  $< 20$  мг, которые взвешивали на более точных весах, встроенных в прибор для термогравиметрического анализа (ТГА).

2. Полученные навески перемешивали на шаровой мельнице с нейтральной матрицей, в качестве которой использовали коллоидный графит (КГ) марки С-1.

3. Затем из смеси порошков прессовали таблетки, которые измеряли на спектрометре с последующим построением калибровочных кривых. Для построения калибровочных кривых использовали объемные концентрации железа (от 0 до  $0,28 \text{ г/см}^3$ ) в таблетках, которые рассчитывали из их геометрических размеров, путем умножения массовой концентрации железа в таблетке на плотность таблетки.

Для получения глубины проникновения первичного рентгеновского излучения прессовали шесть двухслойных образцов таблеток. Пробоподготовка выполнялась следующим образом: прессовали один слой таблетки из  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{КГ}$  ( $\sim 0,5\text{-}1,0 \text{ мм}$ ) с концентрацией железа  $c(\text{Fe}) = 0,142 \text{ г/см}^3$ , а другой – из чистого КГ ( $\sim 2 \text{ мм}$ ). Слои склеивали с помощью раствора поливинилового спирта (ПВС). После каждого проведенного измерения верхний слой образца таблетки, изготовленный из смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{КГ}$ , стачивали примерно на  $0,05\text{-}0,1 \text{ мм}$ .

Для экспериментов, в которых использовались образцы УНТ в виде пленок (УНТ-пленки) на подложках из таблеток КГ, слой УНТ-пленки приклеивали к таблетке из КГ при помощи ПВС.

Используемое оборудование:

Порошки перемешивались на шаровой мельнице «FRITSCH Premium Line Pulverisette 7» с размольными шарами из нитрида кремния. Таблетки прессовались с использованием пресс-форм на гидравлическом прессе с давлением на образец, равным  $861 \text{ кгс/см}^2$ , с получением образцов одинаковых геометрических размеров: диаметром ( $d$ ) = 21,5 мм и высотой ( $h$ ) ~ 2,5 мм. Интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий и  $K_{\beta}$ -линий железа, и  $K_{\alpha}$ -линий калия измерялись на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре «Skysay Instrument EDX3600H ALLOY ANALYSER».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку исходной целью данной работы было количественное определение железа в УНТ, то на начальном этапе в качестве железосодержащего соединения был взят ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , так как степень окисления атомов железа в  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , как и, преимущественно, в остаточном железе, содержащемся в УНТ [22], равна нулю. Следует отметить, что УНТ были получены с использованием  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  в качестве катализатора [23].

Полученная калибровочная кривая, т. е. зависимость интенсивности сигнала  $K_{\alpha}$ -линии железа ( $I_{\text{Fe}}$ ) от концентрации железа ( $c_{\text{Fe}}$ ) при использовании  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  представлена на рис. 1, кр. 1.

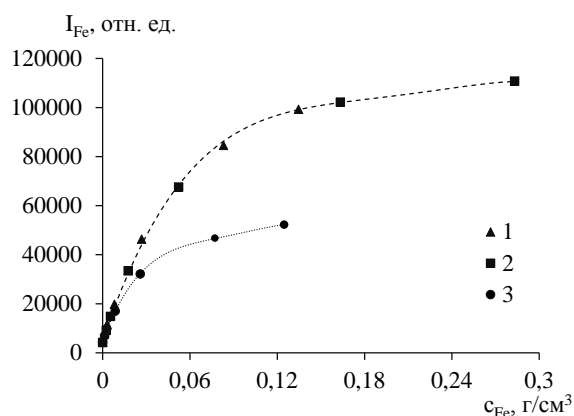


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала  $K_{\alpha}$ -линии железа от концентрации железа при использовании различных соединений железа: 1 –  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 2 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
 Fig. 1. Dependence of the signal intensity of the iron  $K_{\alpha}$ -line on the iron concentration when using various iron compounds: 1 –  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 2 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Как видно из рис. 1, кр. 1, полученная зависимость не является линейной.

Отмечено, что со временем интенсивность сигнала исследуемых образцов уменьшалась, что могло быть следствием высокой летучести  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  [24] и, как результат, приводить к дополнительному отклонению концентрационной зависимости от линейности.

Для исключения изменения концентрации исследуемого вещества с течением времени для сравнения исследовали также практически нелетучее соединение железа, в качестве которого был выбран оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [25].

Полученная зависимость интенсивности сигнала ( $I_{\text{Fe}}$ ) от концентрации железа при использовании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представлена на рис. 1, кр. 2. Как видно из рис. 1, кр. 2, профиль зависимости совпадает с профилем зависимости для ферроцена.

Таким образом, вне зависимости от степени окисления атомов железа в используемых соединениях профиль калибровочных кривых имеет схожий вид.

Интересно отметить, что несмотря на то, что в полученных зависимостях отсутствует влияние степени окисления на интенсивность флуоресценции, в работе [26] указывается, что такое явление имеет место быть. Так, в работе [26] отмечается, что влияние оказывается достаточно слабым для наиболее интенсивной  $K_{\alpha}$ -линии, которая часто используется для количественного определения железа, но является достаточно заметным для более слабых сателлитов линий  $K_{\beta}$  и линий серии L. Например, в работе [27] представлены зависимости интенсивности линии  $\text{FeL}_{\alpha 1,2}$  от концентраций железа в различных степенях окисления, причем коэффициент пропорциональности интенсивности сигнала от концентрации отличается более чем в 3 раза для железа в степени окисления +3 и в степени окисления +2.

Следует отметить, что в УНТ, получаемых каталитическим газофазным осаждением, фиксируется остаточное железо в различных степенях окисления. Так, в работе [22] обнаружено, что в продуктах синтеза УНТ присутствуют такие соединения железа как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Тем не менее наблюдаемое отсутствие зависимости аналитического сигнала от степени окисления железа позволяет предположить о возможности проведения количественного определения содержания Fe в УНТ без предварительного перевода остаточного катализатора в единую степень окисления.

Отклонения от линейности калибровочных кривых могут быть связаны как со спецификой исследуемого образца, включающей в себя матричный эффект [28] КГ, самопоглощение [29] атомов

железа и др., так и со спецификой используемого оборудования и пробоподготовки. Для исследования этого вопроса использовали соединение железа, в состав которого входит другой химический элемент, регистрируемый используемым оборудованием, и в качестве которого был выбран гексацианоферрат калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Полученные зависимости интенсивности сигнала  $K_{\alpha}$ -линии железа ( $I_{Fe}$ ) и  $K_{\alpha}$ -линии калия ( $I_K$ ) от концентрации железа ( $c_{Fe}$ ) и калия ( $c_K$ ) при использовании  $K_3[Fe(CN)_6]$  представлены на рис. 1, кр. 3 и рис. 2, соответственно.

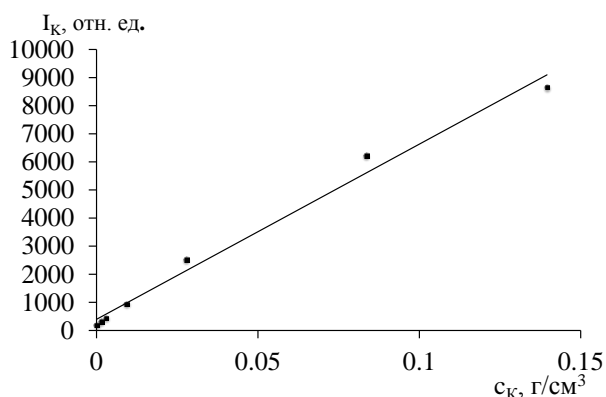


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала  $K_{\alpha}$ -линии от концентрации калия в образцах таблеток с  $K_3[Fe(CN)_6]$  и КГ  
Fig. 2. Dependence of the signal intensity of the iron  $K_{\alpha}$ -line on the concentration of potassium in the samples of tablets with  $K_3[Fe(CN)_6]$  and CG

Как видно из рис. 1, кр. 3, зависимость интенсивности сигнала от концентрации железа при использовании  $K_3[Fe(CN)_6]$  также является нелинейной, причем при максимальной исследуемой концентрации железа (0,13 г/см<sup>3</sup>) наблюдаемые значения интенсивности сигнала вдвое ниже, чем в случае ферроцена и оксида железа, что может свидетельствовать о влиянии лигандного окружения на квантовый выход флуоресценции.

С другой стороны, полученная зависимость интенсивности сигнала калия ( $I_K$ ) от концентрации калия ( $c_K$ ) при использовании  $K_3[Fe(CN)_6]$  имеет вид линейной зависимости с высокой достоверностью. Полученные результаты позволяют сделать предположение, что на отклонения от линейности зависимости интенсивности железа от его концентрации влияют не пробоподготовка и специфика используемого оборудования, а матричный эффект КГ, самопоглощение и другие качества исследуемого образца.

Стоит отметить, что отклонение от прямолинейности может быть связано со спецификой используемого прибора. Так, считается, что для одно-

канальных приборов, у которых мертвое время измерения составляет более 40%, не все испускаемые кванты вторичного рентгеновского излучения успевают зарегистрироваться прибором, поэтому при высокой концентрации анализируемого элемента может быть искусственно занижена интенсивность получаемого сигнала. Несмотря на то, что используемый прибор является многоканальным, и мертвое время составляет существенно меньше 10%, были также построены калибровочные кривые для  $K_{\beta}$ -линии железа, интенсивность которых на порядок ниже  $K_{\alpha}$ -линии, что исключает неполную регистрацию испускаемых квантов вторичного рентгеновского излучения Fe. Полученные результаты представлены на рис. 3.

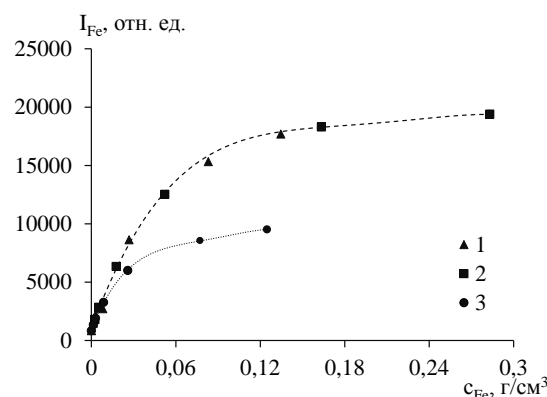


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала  $K_{\beta}$ -линии железа от концентрации железа при использовании различных соединений железа: 1 –  $Fe(C_5H_5)_2$ , 2 –  $Fe_2O_3$ , 3 –  $K_3[Fe(CN)_6]$   
Fig. 3. Dependence of the signal intensity of the iron  $K_{\beta}$ -line on the iron concentration when using various iron compounds: 1 –  $Fe(C_5H_5)_2$ , 2 –  $Fe_2O_3$ , 3 –  $K_3[Fe(CN)_6]$

Как видно из рис. 3, калибровочные кривые, построенные на основании  $K_{\beta}$ -линии железа не зависят от степени окисления железа, но зависят от лигандного окружения атомов железа и имеют схожий профиль с калибровочными кривыми, полученными на основании  $K_{\alpha}$ -линии железа.

Для выяснения природы поведения калибровочной кривой был проведен эксперимент с уменьшением толщины флуоресцирующего слоя, содержащего железо. Полученная зависимость интенсивности сигнала ( $I_{Fe}$ ) от толщины флуоресцирующего слоя ( $h_{КГ+Fe_2O_3}$ ) представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, значение интенсивности сигнала  $K_{\alpha}$ -линии железа практически не меняется при толщине флуоресцирующего слоя выше 0,39 мм. Наблюдаемое поведение зависимости интенсивности сигнала от толщины флуоресцирующего слоя позволяет сделать предположение, что глубина проникновения рентгеновского излучения

в образцы таблеток из  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{КГ/КГ}$  составила примерно  $0,39 \pm 0,01$  мм.

Стоит отметить, что зависимость интенсивности сигнала от высоты флуоресцирующего слоя до достижения значения глубины проникновения рентгеновского излучения имеет профиль, близкий к профилю калибровочной кривой с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, предположение о поглощении рентгеновского излучения матрицей КГ в объеме образца таблетки (наличие матричного эффекта КГ в исследуемой системе) не подтвердилось.

Для того чтобы проверить предположение о самопоглощении атомов железа, как основного фактора, влияющего на профиль калибровочных кривых, на образец таблетки наносили в несколько раз сложенный лист УНТ определенной массы. Полученные результаты представлены в таблице. Как видно из таблицы, при изменении массы УНТ и, соответственно, количества железа в образце в 4 раза величина сигнала увеличилась всего в 2 раза (таблица).

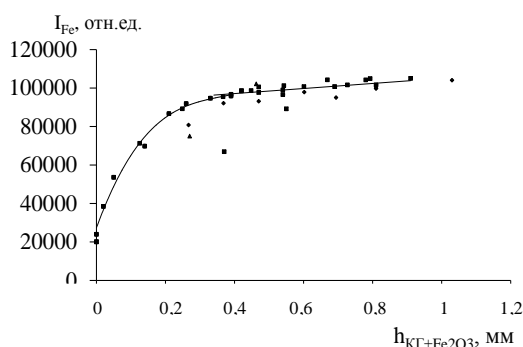


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала от толщины слоя смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{КГ}$  на образце таблетки из КГ  
Fig. 4. Dependence of the signal intensity on the layer thickness of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KG}$  mixture on a tablet sample from KG

#### Таблица

**Интенсивность сигнала и масса УНТ-пленки, размещенной на образце таблетки из КГ**  
**Table. Signal intensity and mass of a CNT film placed on a sample of a tablet from KG**

№ таб.	УНТ-пленка	$m_{\text{УНТ-п.}}$ , г	$I_{\text{Fe}}$ , отн.ед.
1	Сложена в 2 слоя	0,00171	15976
2	Сложена в 8 слоев	0,00645	30826

Исходя из того, что увеличение интенсивности сигнала не пропорционально увеличению концентрации железа, можно сделать вывод о том,

что основной причиной нелинейности калибровочных кривых для концентрации железа является самопоглощение атомов железа.

Таким образом, влияние на профиль калибровочных кривых оказывает лигандное окружение атомов железа и его плотность, однако основным фактором, влияющим на профиль калибровочных кривых, является самопоглощение атомов железа.

#### ВЫВОДЫ

Построены калибровочные кривые для образцов таблеток с тремя различными соединениями железа, в которых железо находится в разных химических состояниях (степень окисления, лигандное окружение). Установлено, что для всех трех соединений калибровочные кривые имеют нелинейную зависимость с затуханием аддитивности сигнала по мере увеличения концентрации железа, причем коэффициент пропорциональности интенсивности сигнала от концентрации для всех соединений разный. Выдвинуто предположение, что основная причина нелинейности калибровочной кривой заключается в самопоглощении атомов железа, причем лигандное окружение атомов железа в используемых соединениях оказывает влияние на интенсивность сигнала.

Эксперименты с пленками из УНТ, толщина которых меньше толщины флуоресцирующего слоя, показали, что на коэффициент пропорциональности интенсивности излучения от концентрации существенное влияние оказывает не концентрация железа в образце, а его объемная плотность.

Полученные результаты позволяют рекомендовать для количественного определения железа в продуктах синтеза УНТ тщательно диспергировать исследуемые образцы во вспомогательной инертной матрице.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке государственного задания № ФНПВ-2022-0002.

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

This work was supported through State Assignment No FNRW-2022-0002.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Rakov E.G.** // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 1. P. 27–47. DOI: 10.1070/rc2013v082n01abeh004227.

#### REFERENCES

1. **Rakov E.G.** // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 1. P. 27–47. DOI: 10.1070/rc2013v082n01abeh004227.

2. Jović D., Jačević V., Kuča K., Borišev I., Mrdjanović J., Petrović D., Seke M., Djordjević A. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N 8. P. 1508: 1-29. DOI: 10.3390/nano10081508.
3. Щегольков А.В., Щегольков А.В. // *Рос. хим. ж.* 2021. Т. 65. Вып. 4. С. 56-60. DOI: 10.6060/rcj.2021654.9.
4. Ларионов К.В., Сорокин П.Б. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 41-48. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y.
5. Choudhary N., Hwang S., Choi W. Carbon nanomaterials: a review. Handbook of nanomater. properties. 2014. P. 709-769. DOI: 10.1007/978-3-642-31107-9\_37.
6. Измайлова С.Х., Касенов Б.Ж. // *Вестн. КазНМУ*. 2015. Вып. 2. С. 475-480.
7. Митрофанова И.В., Мильто И.В., Суходоло И.В., Васюков Г.Ю. // *Бюл. сиб. медицины*. 2014. Т. 13. Вып. 1. С. 135-144. DOI: 10.20538/1682-0363-2014-1-135-144.
8. Kaur J., Gill G.S., Jeet K. Chapter 5. Applications of Carbon Nanotubes in Drug Delivery: A Comprehensive Review. *Charact. Biol. of Nanomaterials for Drug Delivery*. 2019. P. 113-135. DOI: 10.1016/B978-0-12-814031-4.00005-2.
9. Peng L.-M., Zhang Z., Wang S. // *Mater. Today*. 2014. V. 17. N 9. P. 433-442. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.008.
10. Wen L., Li F., Cheng H.-M. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 22. P. 4306-4337. DOI: 10.1002/adma.201504225.
11. Елецкий А.В., Цицерман В.Ю., Кобзев Г.А. // *Технич. науки – от теории к практике*. 2013. Вып. 27-2. 128 с.
12. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. // *Вестн. КНИТУ*. 2013. Вып. 5. С. 65-68.
13. Cécile A.C., Chazot A., Hart J. // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 183. P. 107795: 1-17. DOI: 10.1016/j.comp-scitech.2019.107795.
14. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 79-89. DOI: 10.3390/jcs7020079.
15. Lelièvre C., Rouwane A., Poirier I., Bertrand M., Gallon, A. Murat. // *Environ. Technol.* 2020. V. 42. N 28. P. 4466-4474. DOI: 10.1080/09593330.2020.1763479.
16. Schramm R. // *Phys. Sci. Rev.* 2016. V. 1. N 9. P. 20160061: 1-17. DOI: 10.1515/psr-2016-0061.
17. Aidene S., Khaydukova M., Pashkova G., Chubarov V., Savinov S., Semenov V., Kirsanov D., Panchuk V.V. // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2021. V. 185. P. 106310: 1-6. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106310.
18. Takahashi G. // *Rigaku J.* 2015. V. 31. N 1. P. 26-30. DOI: 10.1002/9780470027318.a6806m.
19. Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 76-79.
20. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 411-418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
21. Smrpká D., Procházka V., Novák P., Kašlík J., Vrba V. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mössbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. *Mössbauer spectroscopy in mater. science*. 2016. DOI: 10.1063/1.496608.
22. Okotrub A.V., Gorodetskiy D.V., Gusel'nikov A.V., Kondranova A.M., Bulusheva L.G., Korabovska M., Mejja R., Erts D. // *Materials*. 2022. V. 15. N 19. 6639. DOI: 10.3390/ma15196639.
2. Jović D., Jačević V., Kuča K., Borišev I., Mrdjanović J., Petrović D., Seke M., Djordjević A. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N 8. P. 1508: 1-29. DOI: 10.3390/nano10081508.
3. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2021. V. 65. N 4. P. 56-60 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2021654.9.
4. Larionov K.V., Sorokin P.B. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 41-48 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y.
5. Choudhary N., Hwang S., Choi W. Carbon nanomaterials: a review. Handbook of nanomater. properties. 2014. P. 709-769. DOI: 10.1007/978-3-642-31107-9\_37.
6. Izmailova S.H., Kasenov B.J. // *Vestn. KazNMU*. 2015. N 2. P. 475-480 (in Russian).
7. Mitrofanova I.V., Milto I.V., Sukhodolo I.V., Vasyukov G.Yu. // *Byul. Sib. Med.* 2014. V. 13. N 1. P. 135-144 (in Russian). DOI: 10.20538/1682-0363-2014-1-135-144.
8. Kaur J., Gill G.S., Jeet K. Chapter 5. Applications of Carbon Nanotubes in Drug Delivery: A Comprehensive Review. *Charact. Biol. of Nanomaterials for Drug Delivery*. 2019. P. 113-135. DOI: 10.1016/B978-0-12-814031-4.00005-2.
9. Peng L.-M., Zhang Z., Wang S. // *Mater. Today*. 2014. V. 17. N 9. P. 433-442. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.008.
10. Wen L., Li F., Cheng H.-M. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 22. P. 4306-4337. DOI: 10.1002/adma.201504225.
11. Yeletskiy A.V., Zitserman V.Yu., Kobzev G.A. // *Tekhnich. Nauki – ot teorii k praktike*. 2013. N 27-2. 128 p. (in Russian).
12. Khuzin A.F., Gabidullin M.G., Rakhimov R.Z., Gabidullina A.N., Stoyanov O.V. // *Vestn. KNITU*. 2013. N 5. P. 65-68 (in Russian).
13. Cécile A.C., Chazot A., Hart J. // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 183. P. 107795: 1-17. DOI: 10.1016/j.comp-scitech.2019.107795.
14. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 79-89. DOI: 10.3390/jcs7020079.
15. Lelièvre C., Rouwane A., Poirier I., Bertrand M., Gallon, A. Murat. // *Environ. Technol.* 2020. V. 42. N 28. P. 4466-4474. DOI: 10.1080/09593330.2020.1763479.
16. Schramm R. // *Phys. Sci. Rev.* 2016. V. 1. N 9. P. 20160061: 1-17. DOI: 10.1515/psr-2016-0061.
17. Aidene S., Khaydukova M., Pashkova G., Chubarov V., Savinov S., Semenov V., Kirsanov D., Panchuk V.V. // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2021. V. 185. P. 106310: 1-6. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106310.
18. Takahashi G. // *Rigaku J.* 2015. V. 31. N 1. P. 26-30. DOI: 10.1002/9780470027318.a6806m.
19. Khaskov M.A., Karaeva A.R., Denisov V.N., Kulnitskiy B.A., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N. 7. P. 76-79 (in Russian).
20. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 411-418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
21. Smrpká D., Procházka V., Novák P., Kašlík J., Vrba V. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mössbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. *Mössbauer spectroscopy in mater. science*. 2016. DOI: 10.1063/1.496608.

23. Караева А.Р., Мордкович В.З., Хасков М.А., Митберг Э.Б., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 20-25.
24. Michal Fulem, Květoslav Růžička, Ctirad Červinka, Marisa A.A. Rocha, Luís M.N.B.F. Santos, Robert F. Berg // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. V. 57. P. 530-540. DOI: 10.1016/j.jct.2012.07.023.
25. Shaw M., Humbert M.S., Brooks G.A., Rhamdhani M.A., Duffy A.R., Pownceby M.I. // *Minerals*. 2023. V. 13. N 1. P. 79: 1-12. DOI: 10.3390/min13010079.
26. Chubarov V.M., Finkel'shtein A.L. // *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 65. N 6. P. 620–627. DOI: 10.1134/s1061934810060122.
27. Kuzmina T.G., Troneva M.A., Romashova T.V. // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. N 3. P. 255–261. DOI: 10.1134/s1061934819030080.
28. Pistorius P.C., Verma N. // *Microscopy Microanalysis*. 2011. V. 17. N 6. P. 963–971. DOI: 10.1017/S1431927611012268.
29. Sharanov P.Y., Alov N.V. // *J. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. N 11. P. 1085-1092. DOI: 10.1134/S1061934818110126.
22. Okotruba V., Gorodetskiy D.V., Gusel'nikov A.V., Kondranova A.M., Bulusheva L.G., Korabovska M., Meija R., Erts D. // *Materials*. 2022. V. 15. N 19. 6639. DOI: 10.3390/ma15196639.
23. Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitsky B.A., Kirichenko A.N., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012 V. 55. N 6. P. 20-25 (in Russian).
24. Michal Fulem, Květoslav Růžička, Ctirad Červinka, Marisa A.A. Rocha, Luís M.N.B.F. Santos, Robert F. Berg // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. V. 57. P. 530-540. DOI: 10.1016/j.jct.2012.07.023.
25. Shaw M., Humbert M.S., Brooks G.A., Rhamdhani M.A., Duffy A.R., Pownceby M.I. // *Minerals*. 2023. V. 13. N 1. P. 79: 1-12. DOI: 10.3390/min13010079.
26. Chubarov V.M., Finkel'shtein A.L. // *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 65. N 6. P. 620–627. DOI: 10.1134/s1061934810060122.
27. Kuzmina T.G., Troneva M.A., Romashova T.V. // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. N 3. P. 255–261. DOI: 10.1134/s1061934819030080.
28. Pistorius P.C., Verma N. // *Microscopy Microanalysis*. 2011. V. 17. N 6. P. 963–971. DOI: 10.1017/S1431927611012268.
29. Sharanov P.Y., Alov N.V. // *J. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. N 11. P. 1085-1092. DOI: 10.1134/S1061934818110126.

Поступила в редакцию 12.05.2023  
Принята к опубликованию 30.06.2023

Received 12.05.2023  
Accepted 30.06.2023