

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи



Волков Дмитрий Сергеевич

**КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К ХАРАКТЕРИЗАЦИИ
НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА
И ИХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальности

02.00.02 — аналитическая химия

02.00.04 — физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедрах аналитической и физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Проскурнин Михаил Алексеевич
(кафедра аналитической химии)

доктор химических наук, профессор
Коробов Михаил Валерьевич
(кафедра физической химии)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Филиппов Михаил Николаевич,
заведующий лабораторией химического анализа,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор
Зайцев Николай Конкордиевич,
заместитель заведующего кафедрой аналитической
химии, МИТХТ имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 27 мая 2015 г. в 15 ч. 00 мин. в аудитории 446 химического факультета на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан ___ апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.88,
кандидат химических наук



О.В. Моногорова

Общая характеристика работы

Актуальность темы и степень ее разработанности

Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой один из самых сложных и интересных объектов среди многочисленных новых ультрадисперсных материалов. Однако в последние 15 лет интерес к наноалмазам детонационного синтеза заметно усиливается. Это связано с *принципиально новыми областями* использования наноалмазов. Об этом свидетельствует, в частности, значительный рост числа статей, подавляющая часть которых посвящена новым применениям и исследованиям наноалмазов (более 2000 на январь 2015 г) и цитирований (более 7000 без самоцитирования на январь 2015 г)¹ и, что важнее, экспоненциальный рост этих параметров за последние 10 лет (около 200 статей только за 2014 год). Ведутся активные исследования в области создания катализаторов, сорбентов, биосенсоров на основе наноалмазов, в биологии и биохимии, особенно их использования в медицинских целях (для лечения опухолей, внутриклеточной хирургии, изготовления полностью биосовместимых имплантантов). Отдельно отметим, что для медицинских применений наибольшее значение имеют формы наноалмазов, способные образовывать водные коллоидные растворы. Получение и физико-химические исследования подобных форм представляют особый интерес.

В результате такого изменения круга задач, решаемых при помощи наноалмазов, сложилась следующая ситуация. С одной стороны, технология производства наноалмазов требует большей унификации и дальнейшего совершенствования, которые уже невозможны без оценки большого числа физических и химических параметров продуктов, т.е. полноценной и прослеживаемой методологии анализа и испытания. С другой стороны, новые направления использования наноалмазов как перспективных материалов уже сформировались достаточно четко. Тем не менее, отсутствие единства технологии и контроля, при уже достаточно большом выборе промышленно выпускаемых образцов, вызывает неопределенность требований к качеству производимых наноалмазных материалов и замедление их внедрения в практику. В результате это тормозит прогресс в технологии их производства, что, в свою очередь, не позволяет улучшить их свойства для решения этих задач. Таким образом, выявление параметров (групп параметров), характеризующих наноалмазы и позволяющих в дальнейшем надежно отличать материалы друг от друга, является актуальной задачей аналитической химии.

Цель работы:

Целью работы являлась разработка подходов к химическому анализу и физико-химическому исследованию наноалмазов детонационного синтеза с учетом их применения в биологии, медицине и других новых областях. Этот подход основывается на одновременном получении информации обо всей сложной структуре наноалмазов, определяющей их свойства, учитывает особые задачи аналитического исследования наноматериала — необходимость согласованной характеристики отдельных наноалмазных частиц, а также их порошков и водных коллоидных растворов. В рамках этой цели исследования направлены на решение следующих задач:

¹ по запросу Title=(nanodiamond*) OR Title=(nano-diamond*) OR Title=(ultradispersed diamond* по данным Web of Science, 1900–2015 гг.

1. Выбрать методы химического анализа и исследования, которые предоставляют наиболее значимую информацию о структуре нанодиазмов и их качественном и количественном составе.
2. Разработать методики и провести исследование нанодиазмов для установления набора параметров, позволяющих надежно отличать материалы друг от друга. Ввиду технологического разнообразия следует рассмотреть максимально широкий набор промышленно выпускаемых образцов нанодиазмов.

Специфика свойств нанодиазмов определяет выбор методов анализа, использованных в настоящей работе: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), инфракрасная спектроскопия (ИК), УФ-видимая спектроскопия, спектроскопия динамического светорассеяния (ДСР), термолинзовая спектроскопия (ТЛС), оптоакустическая спектроскопия (ОАС), рентгеновская дифрактометрия (РД), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Изучена 21 промышленно выпускаемая марка нанодиазмов 8 различных производителей из разных стран.

Научная новизна работы:

1. Предложены условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП-АЭС определения 68 элементов в нанодиазах детонационного синтеза. Нижние границы определяемых содержаний для Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Sm, Sc, Se, S, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru — 1 мкг/г; As, Ge, Se, Tl — 10 мкг/г; Cs и Rb — 100 мкг/г. Относительное стандартное отклонение воспроизводимости в диапазоне 1–1000 мкг/г составляет 0.05 – 0.1.
2. Предложены условия прямого (путем сжигания сухой навески) пиролитического ААС определения Hg в нанодиазах детонационного синтеза. Нижняя граница определяемых содержаний Hg — 10 нг/г.
3. Показано, что условия измерения порошков нанодиазмов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии обеспечивают воспроизводимые и характеристические спектры, что дает возможность достоверной идентификации большинства характеристических полос нанодиазмов. Предложен подход к отнесению полос поглощения в спектрах нанодиазмов в средней ИК-области, основанный на анализе спектров образцов после направленной химической модификации поверхности нанодиазмов. Найдено, что воздействие на разные марки нанодиазмов сильных кислот-окислителей в одинаковых условиях не приводит к образованию поверхности с одинаковым качественным и количественным составом функциональных групп.
4. Показано, что использование метода ДСК совместно с РД, ДСР и ПЭМ позволяет следить за изменением размера кристаллитов в порошках и кластерах в коллоидных растворах нанодиазмов и установить корреляцию между размерами кристаллитов и кластеров. При помощи ультрацентрифугирования получены порошки нанодиазмов с минимальным размером кристаллитов.
5. Установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых нанодиазмов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.
6. Предложены условия определения субмикrogramмных и микrogramмных количеств нанодиазмов в водных дисперсиях методами спектрофотометрии и фототермической спектроскопии. Из данных фототермической (термолинзовой и оптоакустической) спектроскопии водных дисперсий нанодиазмов в диапазоне 400–700 нм получены спектры поглощения с минимальным влиянием

светорассеяния. Оценены возможности термолинзовой спектроскопии по одновременному определению количества нанодiamondов (стационарный сигнал) на уровне 0.5 мкг/мл и определению усредненного размера кластеров нанодiamondов в водных дисперсиях (временноразрешенный сигнал).

Практическая значимость работы:

1. Предложен комплексный анализ промышленно производимых нанодiamondов детонационного синтеза на основе совместного использования широкодоступных аналитических методов: многоэлементного анализа (ИСП-АЭС и РФС), ИК-спектроскопии, ДСК, ДСР и измерения дзета-потенциала (в водных дисперсиях) и РД (в варианте обзорного фазового анализа и с расчетом размера кристаллитов).
2. Предложены простые и воспроизводимые условия пробоподготовки для ИСП-АЭС (прямой ввод суспензии, озоление и кислотная экстракция), ААС и РФС при анализе нанодiamondов детонационного синтеза.
3. Проведено ИСП-АЭС определение 68 элементов, а также ААС определение ртути в выборке промышленно выпускаемых образцов нанодiamondов детонационного синтеза из 21 образца. Показано, что все марки нанодiamondов характеризуются индивидуальным и разнообразным микроэлементным составом.
4. Предложена методика направленного выделения фракций нанодiamondов с наименьшим размером кристаллитов с помощью фракционирования на ультрацентрифуге.
5. Предложены условия, обеспечивающие минимальное загрязнение нанодiamondов за счет сорбции микроэлементов при проведении лабораторных испытаний и пробоподготовки, а также во время их промышленной очистки.

На защиту выносятся:

1. Выбор методов анализа нанодiamondных материалов, основанный на совместном определении: примесного состава; размера и степени агрегации в порошке и водных коллоидных растворах; функционального состава немодифицированной поверхности; концентрации в водных коллоидных растворах.
2. Использование дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с рентгеновской дифрактометрией и просвечивающей электронной микроскопией для оценки изменений размеров и абсолютных размеров кристаллитов в порошках, а также совместно с динамическим светорассеянием для оценки размеров кластеров в коллоидных растворах нанодiamondов.
3. Условия выделения фракций нанодiamondов при помощи ультрацентрифугирования и физико-химические характеристики этих фракций.
4. Способ прямого ИСП-АЭС определения элементов в нанодiamondах, а также условия пробоподготовки и результаты элементного анализа нанодiamondов с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и непламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
5. Применение ИК-НПВО-спектроскопии для анализа нанодiamondов детонационного синтеза. Результаты анализа немодифицированных образцов нанодiamondов с помощью ИК-спектроскопии и образцов после воздействия на их поверхность различных окисляющих и неокисляющих кислот.
6. Подход к определению концентрации и размера частиц в водных коллоидных растворах нанодiamondов при помощи спектрофотометрии и фототермической спектроскопии и метрологические характеристики определения нанодiamondов в водных коллоидных растворах.

Степень достоверности

Все серийно выпускаемое доступное испытательное оборудование, использованное в работе, оборудование для измерений массы и объема, включая автоматические дозаторы, входило в Государственный реестр средств измерения и имело свидетельство о поверке на момент проведения экспериментов, либо проходило необходимый периодический технический контроль уполномоченными сервисными специалистами. Кроме того, правильность и прецизионность получаемых данных обеспечивалась, где это возможно, использованием государственных стандартных образцов, стандартных образцов с аттестованным содержанием и образцов оперативного контроля.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на следующих мероприятиях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010» (Москва, 12–15 апреля 2010 г.); 18th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'10) (Egmond aan Zee, the Netherlands, 11–16 сентября, 2010 г.); III Международный форум по нанотехнологиям, RUSNANOTECH 2010 (Москва, 1–3 ноября 2010 г.); International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2011) (Санкт-Петербург, 4–8 июля 2011 г.); International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'12) (Thun, Switzerland, 2–6 сентября 2012 г.); The Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVIII (CSI XXXVIII) (Tromsø, Norway, 16–21 июня 2013 г.); International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013) (Санкт-Петербург, 1–5 июля 2013 г.); Второй съезд аналитиков России, (Москва, 23–27 сентября 2013 г.); 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP17) (Suzhou, China, 20–24 октября 2013 г.); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Москва, 13-18 июля 2014 г.); Объединенный семинар «Физика и химия углеродных наноструктур» (Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 5 марта 2015 г.).

Личный вклад автора

Все эксперименты продуманы, выполнены, обработаны, интерпретированы и оформлены автором лично, за исключением обработки и интерпретации данных экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов и регистрации фотографий ПЭМ.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 238 страницах машинописного текста и включает 70 рисунков, 59 таблиц и список цитируемой литературы из 306 наименований.

Основное содержание работы

В **первой главе** подробно описано современное состояние исследований в области изучения и разнообразного применения наноалмазов детонационного синтеза с акцентом на исследования, посвященные методам установления различных физических и физико-химических параметров наноалмазов методами исследования (в которых используются в основном ИК-фурье, УФ-видимая, КР, ЯМР спектроскопия, спектрофлуориметрия и электронная микроскопия). Обзор литературы показал, что, несмотря на значительное число исследований, в них недостает представительности и систематичности при выборе образцов для решения химико-аналитических задач, поскольку доступные на текущий момент наноалмазы сильно различаются по своим характеристикам в зависимости от производителя. Кроме того, несмотря на значительное число содержательных исследований свойств наноалмазов, их аналитическая характеристика остается существенной нерешенной проблемой.

Во **второй главе** описаны материалы и оборудование, которое было общим для экспериментов этой работы, независимо от конкретных задач, а также общие программы и подходы к обработке данных. Детальное описание материалов, оборудования и методик, использованных в рамках конкретных блоков исследований, дано в соответствующих главах. В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные наноалмазы различных производителей. Полный в список выбранных торговых марок с указанием их производителя, и кратким обозначением, использованным в данном исследовании, приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Торговые марки наноалмазов, использованные в работе, с указанием их производителя и обозначения в работе

Обозначение	Торговая марка НА и описание производителя	Производитель
RUDDM (1) ^a RUDDM (2) ^a RUDDM (3) ^a RUDDM нефракционированные RDDM	Модифицированные наноалмазы марки RUDDM, фракция 0–150 нм Модифицированные наноалмазы марки RUDDM, нефракционированные Модифицированные наноалмазы марки RDDM, фракция 0–125 нм	«Реал Дзержинск», г. Дзержинск, Россия
SDND WND G G01 G02 G01P	Single-Digit NanoDiamonds, «одиночные» наноалмазы WND Очищенные наноалмазы марки G NanoPure-G01, водная суспензия наноалмазов марки G01 Экстра-чистые наноалмазы марки G02 Положительно заряженные наноалмазы марки G01	PlasmaChem GmbH, Германия
NanoAmando 2009 ^a NanoAmando 2012 ^a	Наноалмазы марки NanoAmando	NanoCarbon Research Institute Co., Ltd., Япония
УДА-ТАН УДА-СТП	УДА-ТАН УДА-СТП	СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия
УДАГ УДА-С УДА-С-ГО	УДАГ, алмазоуглеродный порошок УДА-С, ультрадисперсный алмазный порошок УДА-С-ГО, ультрадисперсный алмазный порошок глубокой очистки	Лаборатория УДА ОАО ФНПЦ Алтай г. Бийск, Россия
УДА-СП УДА-ГО-СП УДА-ГО-СП-М1 УДА-ГО-СП-М2	УДА-СП, ультрадисперсный алмаз УДА-ГО-СП, ультрадисперсный алмаз глубокой очистки УДА-ГО-СП-М1, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М1 УДА-ГО-СП-М2, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М2	Научно- производственное закрытое акционерное общество (НП ЗАО) «Синта», Республика Беларусь
UDD-Alit	UDD, ультрадисперсный алмазный порошок	«ALIT», Киев, Украина
UDD-NanoGroup	UDD, ультрадисперсные алмазы	«NanoGroup Co.» Прага, Чехия

^a различные партии одной и той же марки наноалмазов, полученные в разное время.

Основные результаты и их обсуждение представлены в **главах 3 – 7**.

В **третьей главе** изложены результаты определения размеров первичных кристаллов наноалмазов разных марок с помощью РД; предложен новый метод косвенной оценки изменения размеров кристаллитов с помощью ДСК и методика выделения частиц с минимальным размером. Основой всех ценных свойств наноалмазов является тот факт, что они представляют собой кристаллическую

структуру нанометрового размера. Диапазон размеров этих структур относительно узок: 2–10 нм. Тем не менее, с точки зрения микромира, особенно когда идет речь о клеточных структурах, для биолого-медицинских исследований *in vivo*, это относительно большой диапазон. И поскольку одной из важнейших целей современных исследований в области наноалмазов является получение как можно более чистого и монодисперсного материала для использования в медицине, то определение размеров первичных кристаллов представляет собой важную задачу.

Прямое определение размеров столь малых частиц доступно лишь очень ограниченному числу методов, фактически для этого используют только различные виды электронной спектроскопии. Однако для кристаллических структур размером менее 100 нм возможно косвенное определение размера (строго говоря, усредненного размера областей когерентного рассеяния, ОКР), основанное на использовании эффекта уширения линий рентгеновской дифракции. Рентгеновская дифрактометрия — относительно доступный метод объемного, а не локального (как ЭМ) анализа, который к тому же практически не требует пробоподготовки твердых образцов (в отличие от ЭМ), за исключением измельчения. Кроме того, его результаты легко интерпретируются и без дополнительных экспериментов дают информацию не только о размере, но и о чистоте образца. С другой стороны, в образцах наноалмазов содержатся в основном агрегаты, а не первичные частицы, и возникает разница между размерами ОКР и средним размером реальных наноалмазных частиц.

Другим методом, позволяющим косвенно контролировать степень агрегации, является метод ДСК с использованием уравнения Гиббса-Кельвина. Достоинства этого подхода состоят в чувствительности к изменениям размера частиц, а также воспроизводимости измерений, экспрессности и легкости получения данных и их интерпретации. Этот метод использован ранее для различного рода структурным материалам, однако почти не применялся к наноалмазам. *Методологической задачей этой части работы* являлось сопоставление данных, получаемых из ДСК, с данными других методов, прежде всего РД и ПЭМ для экспресс-оценки размера первичных частиц и степени агрегации наноалмазов. *Практической задачей исследовани*, было определение и сопоставление размеров первичных кристаллов наноалмазов разных марок и степени агрегации; выделение частиц с минимальным размером.

Основная часть результатов получена с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для регистрации дифрактограмм использовался прибор с θ/θ геометрией (STADI P Theta-Theta diffractometer system, Stoe & Cie, Германия), т.е. строго горизонтально расположенный образец оставался неподвижным, а изменение углов осуществлялось синхронным перемещением рентгеновской трубки и детектора. За размер первичных кристаллов наноалмазов принимали размер ОКР, который, в свою очередь, рассчитывали из ширин дифракционных максимумов. Эти расчеты возможны с применением нескольких алгоритмов. В главе также приведены методики регистрации дифрактограмм и фотографий ПЭМ. Для калориметрических измерений использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC-30 TA (Mettler Toledo, Швейцария). Измеряемым параметром является параметр ΔT уравнения Гиббса-Кельвина, причем, чем больше ΔT , тем меньше степень агрегации.

На первом этапе зарегистрированы обзорные дифрактограммы для 9 образцов различных марок наноалмазов, из которых видно, что все образцы представляют собой алмазы. Никаких посторонних фаз в значимых количествах (более 5%) не выявлено.

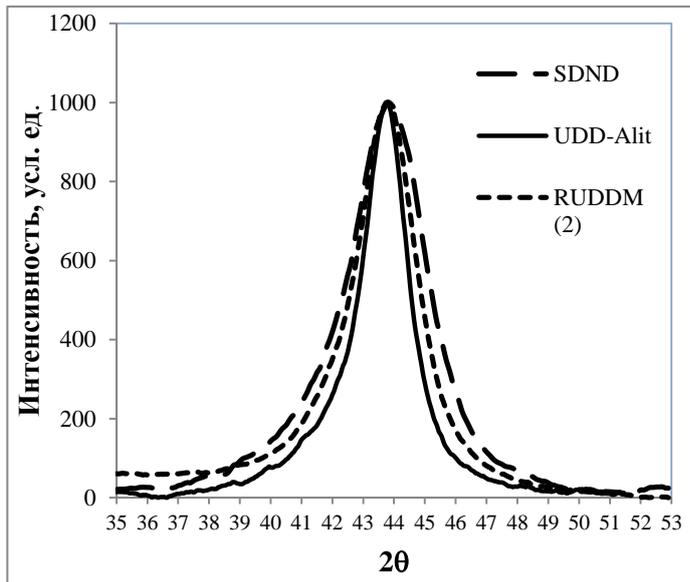


Рис. 1. Вид нормированного на интенсивность (111) рефлекса алмаза в исходных наноалмазах различных марок (для наглядности приведены максимумы только трех, остальные неравномерно расположены между представленными).

Вильямсона-Холла (оба в вариантах с использованием интегральной ширины и полуширины). В результате, во-первых, получены незначимые отличия в размерах при расчетах разными способами, а, во-вторых, получены значимые отличия в размерах первичных кристаллитов для исследованного ряда промышленно выпускаемых наноалмазов (от (3.1 ± 0.1) нм для SDND до (5.2 ± 0.5) нм для UDD-Alit).

Далее зарегистрированы ДСК кривые для ряда образцов. Из данных ДСР и ДСК получена корреляция между параметром ΔT и размером агрегатов в растворе. Важно отметить, что после обработки слабой кислотой, не затрагивающей ни поверхность, ни кристаллическое ядро, наноалмазы перестают образовывать коллоидные растворы, а параметр ΔT никак не изменяется, т.е. он сам по себе очень устойчив не только к условиям измерения и расчета, но и к состоянию поверхности. Обработка сильной кислотой-окислителем приводит к увеличению ΔT вследствие разрушения части агрегатов. Таким образом, из всех изложенных выше данных можно с определенной долей осторожности сказать, что ДСК характеризует степень полидисперсности частиц в порошке, что является новой, легко измеряемой и стабильной количественной характеристикой, важной для физико-химических исследований наноалмазов.

Поскольку получен разброс в значениях размеров первичных кристаллитов, на следующем этапе наноалмазы марки RUDDM подвергли фракционированию в ультрацентрифуге с целью проследить, будет ли сепарация в поле тяжести отделять более мелкие кристаллиты от более крупных. На образцах RUDDM, SDND и NanoAmando, образующих высококонцентрированные седиментационно- и агрегационно стабильные коллоидные растворы, подобраны условия фракционирования, обеспечивающие выделение фракций с разным размером первичных кристаллитов.

Численные оценки размера полученных в разных фракциях кристаллитов, параметры ΔT , характеризующие степень агрегации, а также размеры для фракций, рассчитанные из ДСК, представлены в таблице 2.

На следующем этапе рассчитали средние размеры кристаллитов образцов (таблица 1) и сравнили их друг с другом. Для этого зарегистрировали с большим спектральным разрешением и временем накопления профиль (111)-рефлекса в диапазоне $35-53^\circ$ как наиболее интенсивного. Полученные нормированные пики для 3 образцов (остальные опущены для наглядности) изображены на рис. 1. Отчетливо видно, что качественно ширина полученных пиков различна. В результате следующим этапом стало сопоставление количественных характеристик полученных дифрактограмм, для чего проведены расчеты размеров кристаллитов для исследованных образцов с использованием уравнения Шеррера и метода

Таблица 2 — Результаты расчетов по уравнению Шеррера размеров кристаллитов и ДСК-параметры ΔT фракций наноалмазов RUDDM, SDND и NanoAmando после фракционирования в ультрацентрифуге в течение 90 мин и масса фракции по отношению к общей массе исходных наноалмазов (НА).

Фракция	Полу-ширина пика β , °	Размер кристаллитов L , нм	Параметр ДСК ΔT , К (расчетный размер, нм)	Содержание фракции по отношению к загрузке, %
RUDDM				
Исходные НА	2.20	3.9 ± 0.3	6.2	100
Слой 2	2.55	3.4 ± 0.3	12.0 (5 ± 1)	11
Слой 1	3.01	2.8 ± 0.2	19.5 (2.5 ± 0.5)	1
SDND				
Исходные НА	2.65	3.2 ± 0.3	9.2	100
Слой 2	3.15	2.7 ± 0.3	11.5 (5 ± 1)	17
Слой 1	3.45	2.5 ± 0.2	18.0 (3.0 ± 0.5)	20
NanoAmando				
Исходные НА	2.2	3.9 ± 0.3	8.2	100
Слой 2	2.65	3.2 ± 0.3	10.0 (6 ± 1)	10
Слой 1	2.95	2.9 ± 0.2	12.0 (5 ± 1)	4

Приведенные данные подтверждают возможность отделения первичных частиц от агрегатов в центрифуге. При этом наименьшие по размеру кристаллиты устойчиво обнаруживаются именно в верхней фракции, состоящей из агрегатов наименьшего размера. Содержание такой фракции в случае SDND максимально. Полученные образцы исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии, поскольку это единственный доступный на текущий момент метод прямого наблюдения структур нанометрового размера. Фотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получали с помощью электронного микроскопа JEM 2100F (JEOL USA, Inc.) с ускоряющим напряжением до 200 кВ и пространственным разрешением 0.1 нм. Полученные методом РД размеры хорошо коррелируют с данными ПЭМ.

В целом, ДСК впервые применена для оценки размера кристаллитов в наноалмазах и показано, что размер, полученный из данных ДСК, хорошо коррелирует с размерами из данных РД в отсутствие заметной агрегации. Сопоставление данных, получаемых из ДСК, с данными других методов (РД и ПЭМ), показало, что этот метод дает возможность проводить экспресс-оценку размера первичных частиц и степени агрегации наноалмазов. Кроме того, в результате экспериментов с длительным фракционированием одного и того же образца показано, что ДСК более чувствителен к изменению размера, чем РД.

В четвертой главе проведено исследование примесного состава наноалмазов (68 элементов). Все более активное использование наноалмазов, как и других наноматериалов, в биологии, медицине и современных технологиях требует значительно большего числа параметров, которые необходимо оценивать в этих объектах, чем это практиковалось в традиционных областях их использования. Существующая литература пока не дает однозначного ответа на вопрос, какие примеси и как могут отразиться на тех или иных свойствах наноалмазов и их

применимости в этих областях. Однако целый ряд данных, как для наноалмазов, так и для других углеродных наноматериалов показывает, что весьма значительную роль играет микропримесный неорганический состав (Fe, Ni, Cu, Hg, Pb, Zn, Ca, Na и других), который влияет на биосовместимость, биохимические, физико-химические характеристики, адсорбционные и другие свойства наноматериалов. В частности, поверхностные концентрации широкого круга элементов в наноалмазах влияют на их свойства как сорбентов для хроматографического и сорбционного разделения. Тем не менее, химическому многоэлементному анализу наноалмазов до сих пор не уделяли должного внимания.

Наноалмазы представляют собой достаточно сложный объект для элементного анализа. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, наноалмазы на 95–98% состоят из углерода, таким образом, все остальные элементы присутствуют на уровне сотен–единиц мкг/г и ниже. Во-вторых, сложная технология производства и существующие в литературе данные показывают, что разброс в содержаниях и наборе элементов может быть значительным. Исходя из этого ясно, что для анализа микропримесного состава наноалмазов хорошо подходит метод ИСП–АЭС как многоэлементный, высокочувствительный, селективный и экспрессный метод атомной спектроскопии.

Вследствие этого в работе было необходимо решить *две химико-аналитические задачи*, необходимые для разработки способа определения микропримесного состава наноалмазов: (1) Разработать способы пробоподготовки наноалмазов, обеспечивающие хорошую правильность их анализа при помощи ИСП–АЭС. (2) Подобрать образцы сравнения, которые могут быть использованы для ИСП–АЭС анализа наноалмазов. При решении первой задачи, мы сравнивали три различных метода пробоподготовки образцов: прямой ввод коллоидных растворов или суспензий в спектрометр, классическое разложение термическим озолением с последующей кислотным разложением золы и экстракцию примесей кислотами. При решении второй задачи, выбрали внешние стандартные образцы, которые могли бы быть использованы для анализа наноалмазов (предпочтительно традиционные стандарты для ИСП–АЭС), а также условия использования внутренних стандартов для ИСП–АЭС наноалмазов.

Основная часть результатов получена с помощью ИСП–АЭС спектрометра Agilent ICP-AES 720-ES (США), который позволяет экспрессно определять почти 70 элементов на уровне единиц мкг/л в растворе. При пробоподготовке образцов для ИСП–АЭС использованы автоклавы с микроволновым нагревом, автоматические гравиметрические анализаторы влажности и ультразвуковая обработка. Для определения ртути использован метод непламенной ААС с пиролитическим разложением пробы (прибор РА-915+, Люмэкс, Россия), позволяющий определять ртуть на уровне единиц нг/г в твердой матрице. Для качественного подтверждения присутствия в пробах некоторых элементов, а также для оценки перспектив использования этого метода для количественного анализа наноалмазов использовали волнодисперсионную РФС на приборе ARL ADVANT'X Intellipower 4200 XRF Uniquantometr (Thermo Scientific, Швейцария).

Для построения градуировочных зависимостей и оценки метрологических характеристик определения использованы градуировочные растворы и смеси, методики приготовления которых, а также методики и условия регистрации данных ИСП–АЭС, РФС и ААС приведены в главе.

На первом этапе оценили воспроизводимость интенсивностей сигналов в случае прямого ввода суспензий наноалмазов, провели обзорный качественный анализ всех образцов наноалмазов с целью определить набор элементов, присутствующих в количествах выше предела определения метода, а также оценили уровни концентрации для проведения уточненного количественного анализа на адекватном наборе градуировочных образцов. В результате обнаружено около 20

различных элементов (среди которых весьма нехарактерные: Ag, Ce, Y, Hf, Zr, Hg) и значительный разброс в значениях их концентраций для разных образцов. Регистрацию эмиссии всех элементов проводили на нескольких длинах волн, чтобы исключить вероятность ошибки вследствие спектральных интерференций. Указанные нехарактерные элементы дополнительно качественно подтверждали с помощью РФС. Проведенные эксперименты позволили подобрать условия регистрации спектров для количественного анализа.

Все приготовленные коллоидные растворы (с концентрацией 10 мг/мл), кислотные экстракты и разложенные золы образцов проанализировали в идентичных условиях, построили корреляции результатов в случае различной пробоподготовки и, таким образом, убедились в том, что результаты прямого ввода суспензий адекватны и достоверны в пределах погрешности измерений и пробоподготовки. Так как в случае коллоидных растворов и суспензий пробоподготовка минимальна и, следовательно, риск загрязнения посторонними элементами также сведен к минимуму, для окончательного расчёта содержания примесей в наноалмазах выбраны именно данные прямого ввода. Результаты анализа в численном выражении в пересчете на воздушно-сухое вещество представлены в таблице 3. Учитывая погрешности взвешивания, растворения и градуировок общая погрешность представленных данных оценена в 15%.

В целом содержание примесных элементов варьируется в очень широких пределах, как в одном образце, так и в образцах разных производителей. Кроме того, на примере образцов RUDDM и NanoAmando, полученных в разное время, видно, что даже у одного производителя примесный состав качественно сохраняется, а количественно изменяется. В целом, доказана ранее не реализованная возможность анализа наноалмазов при помощи ИСП-АЭС методом прямого ввода суспензий, что обеспечивает многоэлементный, экспрессный, простой и сравнительно дешевый способ оценки чистоты получаемого наноматериала. При этом этот способ базируется на внешних и внутренних стандартах на основе водных растворов, и, таким образом, не требует принципиальных изменений при ИСП-АЭС анализе наноалмазов по сравнению с анализом водных растворов.

Во второй части главы 4 проведена оценка возможностей количественной РФС наноалмазов, который привлекателен тем, что позволяет проводить анализ твердого вещества без перевода в раствор тем или иным способом. Также возможно анализировать и грубые суспензии полуфабрикатов, например, в процессе очистки. Однако использование РФС осложнено тем, что этот метод менее чувствителен и гораздо сильнее зависит от матрицы (ее типа, основных элементов, дисперсности, гомогенности и т.п.), чем ИСП-АЭС (в котором многие матричные эффекты нивелируются переводом пробы в раствор). А поскольку перевод в раствор пробы существенно снижает достоинства РФС, указанные матричные эффекты необходимо преодолевать.

Для оценки возможностей РФС проведена корреляция между концентрациями, полученными по результатам ИСП-АЭС анализа, и интенсивностью линий рентгеновской флуоресценции для образцов наноалмазов, прессованных в таблетки (300 мг образца на подложку из борной кислоты). С той же целью, а также для получения количественных данных приготовили серию смесей высокочистого графита и аликвот растворов стандартных образцов (ГСО, СО). Полученные данные количественного РФС также сопоставили с ИСП-АЭС, в результате получив хорошую корреляцию ($R = 0.95-0.99$) для элементов-примесей (Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti, Ni, Cu).

**Таблица 3 — Содержание элементов в образцах нанодiamondов, найденное по данным ИСП-АЭС анализа суспензий
(все концентрации приведены в мкг/г, n = 3, P = 0.95)**

Элементы	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ag	-	-	-	-	660±100	-	800±120	370±60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	4±1	300±45	300±45	425±64	530±80	265±40	10500±1600	370±60	835±130	700±100	1450±200	23±3	15±2	18±3	700±100	700±100	310±50	44±7	84±13	30±5	1020±150	85±13
B	300±45	-	1170±180	-	540±80	-	80±12	-	-	-	-	35±5	-	-	-	-	-	-	-	320±50	140±20	-
Ba	-	-	-	-	25±4	-	22±3	-	-	4±1	6±1	-	12±2	-	23±3	30±05	11±2	30±05	20±03	-	7±1	10±02
Bi	-	-	-	-	30±05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	78±12	76±11	1000±150	280±40	15±2	300±45	16±3	16±3	12±2	9±2	135±20	41±6	14±2	5470±820	720±110	57±9	65±10	680±100	24±4	3550±530	340±50
Cd	-	-	-	-	-	-	30±05	20±03	-	-	-	-	-	-	12±2	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	7±1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	10±02	10±02	20±03	19±03	-	-	-	-	-	4±1	20±03	20±03	-	20±03	-	-	-	-	-	20±03	-
Cr	15±2	57±9	58±9	20±3	11±2	7±1	150±22	8±1	13±2	7±1	10±2	290±40	160±24	-	240±36	70±11	1630±250	520±80	700±100	280±40	2030±300	320±50
Cu	33±5	410±62	410±62	860±130	20±3	50±8	120±20	30±5	75±11	4±1	30±05	42±6	33±5	13100±2000	420±60	180±30	50±8	30±5	100±15	40±6	70±10	6±1
Fe	133±20	4100±620	4000±600	5680±850	1780±270	780±120	2700±400	400±60	1400±200	564±85	480±70	1820±270	1200±180	5730±860	6100±900	2450±370	7940±1200	1080±160	4100±620	4250±640	3600±540	730±110
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40±6	80±12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	900±130	160±24	80±10	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	4±1	20±3	23±3	42±6	-	-	-	20±3	85±13	9±1	230±35	45±7	34±5	14±2	18±3	110±17	9±2	145±22	14±2
Mg	-	80±12	-	30±4	40±6	-	30±4	-	5±1	-	-	15±2	-	9±1	560±80	56±8	8±1	9±2	100±15	-	517±80	31±5
Mn	-	5±1	5±1	23±3	21±3	43±6	18±3	20±03	15±3	6±1	12±2	4±1	20±03	30±5	54±8	9±2	6±1	6±1	13±2	10±02	70±10	5±1
Mo	4±1	12±2	11±2	11±2	13±2	4±1	24±4	5±1	10±2	7±1	5±1	70±10	100±15	-	60±9	50±8	83±12	36±5	43±6	20±3	32±5	37±6
Na	80±12	4660±700	4700±700	60±9	10800±1600	30±05	25±4	7±1	14±2	41±6	7±1	130±20	27±4	20±03	180±30	30±5	14±2	19±3	100±15	5±1	880±132	1200±180
Ni	86±13	170±26	170±26	190±30	15±2	20±03	34±5	-	6±1	9±1	20±3	35±5	17±3	7±1	32±5	11±2	46±7	34±5	60±9	8±1	600±90	21±3
P	-	-	-	27±4	11±2	21±3	100±15	-	-	-	-	90±14	27±4	160±24	170±30	74±11	5100±770	-	80±12	2660±400	33±5	10700±1600
Pb	52±8	55±8	55±8	33±5	5±1	20±3	30±4	26±4	4±1	-	-	6±1	6±1	145±20	90±14	100±15	13±2	16±2	12±2	5±1	6±1	5±1
S	24±4	80±12	47±7	40±6	38±6	200±30	15±2	-	-	180±30	200±30	430±65	280±40	100±15	1530±230	700±100	380±60	330±50	1200±180	285±40	1350±200	140±20
Sb	-	-	-	-	10±2	30±05	6±1	-	-	-	-	5±1	30±05	-	74±11	60±9	5±1	4±1	30±05	-	-	30±05
Si	180±27	170±26	160±24	620±90	1470±220	1250±190	1260±190	200±30	340±50	300±45	660±100	210±30	425±65	500±75	1740±260	2280±340	810±120	150±20	1720±260	260±40	1500±230	100±15
Sn	-	4±1	4±1	5±1	170±25	32±5	175±26	-	45±7	-	5±1	9±2	8±1	4±1	40±6	17±3	25±4	13±2	15±2	20±3	24±4	30±05
Sr	-	-	10±02	7±1	5±1	-	30±05	-	-	-	-	-	-	-	50±8	4±1	-	-	-	-	15±2	30±05
Ti	51±8	174±26	173±26	165±25	285±40	34±5	170±25	86±13	230±35	14±2	15±2	1300±200	1460±220	12±3	570±90	520±80	540±80	470±70	340±50	400±60	70±10	410±60
V	-	-	-	-	-	-	7±1	-	10±2	-	-	-	-	-	7±1	6±1	7±1	-	30±05	-	75±10	5±1
W	11±2	4±1	4±1	30±05	60±9	15±2	63±10	31±5	30±5	85±13	200±30	130±20	21±3	21±4	18±3	12±2	63±9	10±2	13±2	30±05	25±4	5±1
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200±30	480±70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	4±1	80±12	4±1	20±3	30±05	20±03	90±13	20±03	5±1	4±1	30±05	13±2	20±3	2400±360	30±5	20±3	25±4	6±1	25±4	32±5	17±3	22±3
Zr	23±4	4±1	5±1	5±1	17±3	-	25±4	4±1	20±03	3200±480	6800±1000	4±1	5±1	-	30±05	20±03	30±05	5±1	30±05	20±03	12±2	13±2
Σ	933±140	10300±1500	11400±1700	9200±1400	16800±2500	2760±410	16800±2500	1560±230	3000±450	5350±800	10500±1600	4870±730	3860±580	23400±3500	18300±2700	8200±1200	17100±2600	2860±430	9500±1400	8680±1300	15800±2400	14200±2100

*1 – RDDM; 2 – RUDDM (2); 3 – RUDDM (3); 4 – RUDDM нефракционированные; 5 – SDND; 6 – G; 7 – G01; 8 – G02; 9 – G01P; 10 – NanoAmando 2009; 11 – NanoAmando 2012; 12 – DNA-TAN; 13 – DNA-STP; 14 – UDAG-S; 15 – UDA-S; 16 – UDA-S-GO; 17 – UDA-SP; 18 – UDA-GO-SP; 19 – UDA-GO-SP-M1; 20 – UDA-GO-SP-M2; 21 – UDD-Nanogroup; 22 – UDD-Alit. Содержания элементов, не представленных в таблице: Cs и Rb < 100 мкг/г; As, Ge, Se и Tl < 10 мкг/г; Au, Ag, Be, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Ir, Li, Lu, Nb, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U и Yb < 1 мкг/г. «-» в таблице означает < 1 мкг/г.

Таблица 4 — Содержание ртути в образцах наноалмазов, найденное по данным непламенной пиролитической ААС ($n = 3, P = 0.95$)

Марка наноалмазов	Содержание ртути	
	В воздушно-сухих образцах, мкг/г	В абсолютно сухих образцах, мкг/г
RDDM	0.021 ± 0.008	0.021 ± 0.009
УДА-ГО-СП-М1	0.023 ± 0.002	0.024 ± 0.003
UDD-NanoGroup	0.025 ± 0.009	0.027 ± 0.010
УДА-ГО-СП-М2	0.026 ± 0.003	0.027 ± 0.005
UDD-Alit	0.028 ± 0.008	0.03 ± 0.01
SDND	0.028 ± 0.004	0.029 ± 0.006
NanoAmando 2009	0.035 ± 0.005	0.036 ± 0.006
NanoAmando 2012	0.035 ± 0.003	0.040 ± 0.004
УДА-ГО-СП	0.038 ± 0.007	0.040 ± 0.009
RUDDM 3	0.042 ± 0.005	0.044 ± 0.007
RUDDM 2	0.042 ± 0.009	0.04 ± 0.01
RUDDM несорт.	0.075 ± 0.005	0.079 ± 0.008
УДА-ТАН	0.082 ± 0.014	0.09 ± 0.02
УДА-СТП	0.195 ± 0.007	0.20 ± 0.02
УДА-СП	0.46 ± 0.06	0.47 ± 0.08
GO1	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.3
УДА-С-ГО	37 ± 4 ¹	39.2 ± 5.7 ¹
УДА-С-ГО	42 ± 2 ²	45 ± 4 ²
УДА-С	126 ± 15 ²	132 ± 21 ²
УДГАГ-С	717 ± 30 ²	733 ± 50 ²

¹ Значение получено экстраполяцией градуировочной функции

² Значение получено путем измерения разбавленных SiO₂ образцов, как описано в тексте.

Несмотря на то, что чувствительность ИСП-АЭС для определения ртути без гидридной приставки достаточно низка, три образца суспензий (см. таблицу 3) дали четкие сигналы, что послужило основанием проверить и все остальные наноалмазы при помощи специфического высокочувствительного метода определения ртути — непламенной ААС с пиролитической приставкой. Для градуировки использовали серию образцов силикагеля, с внесенным точно известным количеством ртути. Полученные для образцов наноалмазов данные (как для воздушно-сухих, так и для абсолютно сухих образцов) представлены в таблице 4.

В целом, определение микропримесного состава в наноалмазах показало следующее. Предлагаемый способ ИСП-АЭС анализа наноалмазов использует коммерчески доступные

приборы и реагенты, достаточно прост для промышленного использования, кроме того ИСП-АЭС как метод очень широко применяется в аналитической практике для элементного анализа как в исследовательских, так и в заводских лабораториях. Благодаря своей простоте и универсальности предложенный подход может быть использован не только для анализа наноалмазов, но и других наноматериалов. Более того, он требует минимальной пробоподготовки — получения суспензий (или коллоидных растворов) с использованием ультразвука, а для некоторых образцов (особо гидрофильных и, поэтому, наиболее интересных с точки зрения медицины) и без него. В результате сводится к минимуму вероятность загрязнения и максимальна достоверность анализа. Этот способ безразличен к местонахождению примесей: на поверхности кристаллов или внутри них, учитываются и химически инертные формы примесей, такие как карбиды тяжелых металлов, нет потерь и лабильных соединений.

К недостаткам предложенного способа относится безвозвратная потеря части образца, попавшей в плазму, строгая необходимость использовать внутренний стандарт при количественном анализе и затруднительность анализа наноалмазов, не образующих коллоидных растворов или относительно устойчивых дисперсий с субмикронным размером частиц. Часть раствора, сконденсировавшаяся на стенках

распылительной камеры, может быть собрана обратно, но она будет загрязнена внутренним стандартом. В этом исследовании мы использовали концентрический распылитель, который повышает чувствительность анализа, но может быть легко испорчен при попадании в него крупных частиц, забивающих канал пробы. Поэтому для рутинных исследований можно рекомендовать использовать небулайзеры Noordermeer V-groove или модифицированный Lichte. Они снижают чувствительность анализа, зато гораздо более устойчивы к засорению.

В случае применения ИСП-АЭС для характеристики наноалмазов в реальном технологическом процессе могут возникнуть трудности при необходимости быстрого анализа большого количества образцов, например, при контроле процесса очистки продукта. Последний проводят, как правило, в кислой или щелочной среде, а исследования, проведенные в этой работе, показывают, что в этих условиях наноалмазы не образуют стабильных суспензий. В этом случае можно рекомендовать использовать метод РФС, который не требует пробоподготовки, к тому же, в случае производства, как правило, масса образца для анализа в пределах 10–20 г вполне доступна. Чувствительность метода РФС на уровне мкг/г сопоставима для таковой в случае ИСП-АЭС. Поэтому наиболее перспективным мы считаем сочетание этих методов, например, использование ИСП-АЭС для создания стандартных образцов предприятия для РФС и контроля качества продукции на последнем этапе и РФС для рутинного контроля процесса производства.

В **пятой главе** приведены результаты исследований наноалмазов с помощью ИК-спектроскопии. К настоящему времени известно, что наноалмазы с нанометровым размером первичных частиц обладают поверхностью со значительной площадью и большим числом функциональных групп. Во время технологического цикла производства, исходная шихта проходит несколько этапов жесткой химической обработки, в основном окислительного характера для удаления путем окисления неалмазных форм углерода. В итоге на поверхности наноалмазов образуются различные функциональные группы, которые являются основной применения наноалмазов как сорбентов, а также необходимы для последующей направленной модификации для биомедицинских задач. Однако не до конца изученным остается вопрос, насколько отличается по качественному и количественному составу функциональных групп исходная поверхность у разных образцов, насколько она воспроизводима, и, если она отличается, то возможно ли предложить условия обработки наноалмазов для получения одинаковой поверхности наноалмазов.

Наиболее доступным и информативным методом изучения подобной поверхности является ИК-спектроскопия, которая широко используется для характеристики наноалмазов. Однако в литературе отсутствуют сравнительные данные по разным образцам наноалмазов, имеется ряд противоречий в выборе и отнесении основных полос поглощения наноалмазов и не предложена единая схема пробоподготовки к анализу наноалмазов. Последняя проблема достаточно легко решается выбором ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) как неразрушающего метода ИК-анализа, не требующего пробоподготовки для порошковых материалов. Таким образом, *задачами исследований, описанных в данной главе*, были (1) анализ широкой выборки образцов наноалмазов методом ИК-спектроскопии однократно нарушенного полного внутреннего отражения; сравнение полученных ИК-спектров и их расшифровка для установления качественного состава поверхности; (2) выбор условий обработки наноалмазов различными сильными кислотами и окислителями с целью оценки возможности получения образцов с одинаковым составом функциональных групп на поверхности.

Результаты получены с помощью ИК-фурье спектрометров Bruker Vertex 70 с НПВО приставкой GladiATR и Agilent Cary 630 с НПВО модулем. В главе приведены методики регистрации спектров, а также различной химической обработки образцов.

Зарегистрированы ИК-НПВО спектры в области 7000–650 см⁻¹ всех исходных коммерческих образцов. Анализ общего вида спектров и значений максимумов полос поглощения позволяет условно выделить несколько характерных областей (7000–4000; 3800–3000; 3000–2800; 2800–1800; 1800–1500; 1500–800; 800–650 см⁻¹), подробно описанных в главе. В целом область и вид спектра в средней ИК-области согласуется с имеющимися данными. Кроме того, ИК-спектр фактически уникален для каждого образца наноалмазов. Важно, что различия между образцами одной марки, произведенными в разное время (например, RUDDM и NanoAmando), существенно меньше различий между разными марками. Тем не менее, последний тезис требует отдельной проверки на существенно большей выборке образцов одной марки с разным временем производства. Таким образом, можно с высокой долей уверенности сказать, что ИК-спектроскопия в среднем ИК-диапазоне даже без расшифровки в дальнейшем может служить простым, эффективным и, главное, надежным методом паспортизации различных марок наноалмазов и методом подтверждения подлинности.

Тем не менее, и это представляет основную сложность, в зарегистрированных спектрах наблюдаются полосы поглощения, которые потенциально можно одновременно отнести к ряду функциональных групп (альдегиды, амиды, сложные эфиры, амины и т.д.), что сильно затрудняет качественный анализ. Однако их наличие невозможно после некоторых видов химической обработки, поэтому для увеличения однозначности интерпретации наноалмазы подвергли воздействию различных горячих кислот (как окислителей, так и восстановителей), варьируя длительность воздействия и состав кислотной смеси.

В результате получен ряд модифицированных образцов, спектры которых представлены на рис. 2. Из спектров и положений полос поглощения, приведенных в главе, видно, что под воздействием различных кислот образцы подвергаются одинаковым изменениям, а именно:

- Под воздействием любых кислот пик 1368 см⁻¹ исчезает. Сильно снижается интенсивность полосы в области 3800–3000 см⁻¹ и заметно уменьшается интенсивность пика 1634 см⁻¹.
- Под воздействием концентрированных окисляющих кислот (HNO₃, и, особенно, HClO₄) полоса 1756 см⁻¹ смещается в коротковолновую область, причем действие HNO₃ проявляется слабо (смещение на 13 см⁻¹), а действие HClO₄ — сильно (смещение на 53 см⁻¹).
- Под воздействием неокисляющих кислот (H₂SO₄ и HCl, HBr, HI), а также смеси HNO₃ и HCl (~1:3) смещение пика 1756 см⁻¹ очень слабое (не более 8 см⁻¹) и изменения его интенсивности практически не наблюдаются.
- Под воздействием HClO₄ наблюдается рост интенсивностей пиков 1267 см⁻¹ и 1103 см⁻¹, остальные кислоты на них практически не влияют.

Таким образом, поверхность наноалмазов RUDDM подвергается спектрально заметным изменениям только в очень жестких условиях. С другой стороны, любые кислоты приводят к сильному изменению их способности образовывать коллоидные растворы.

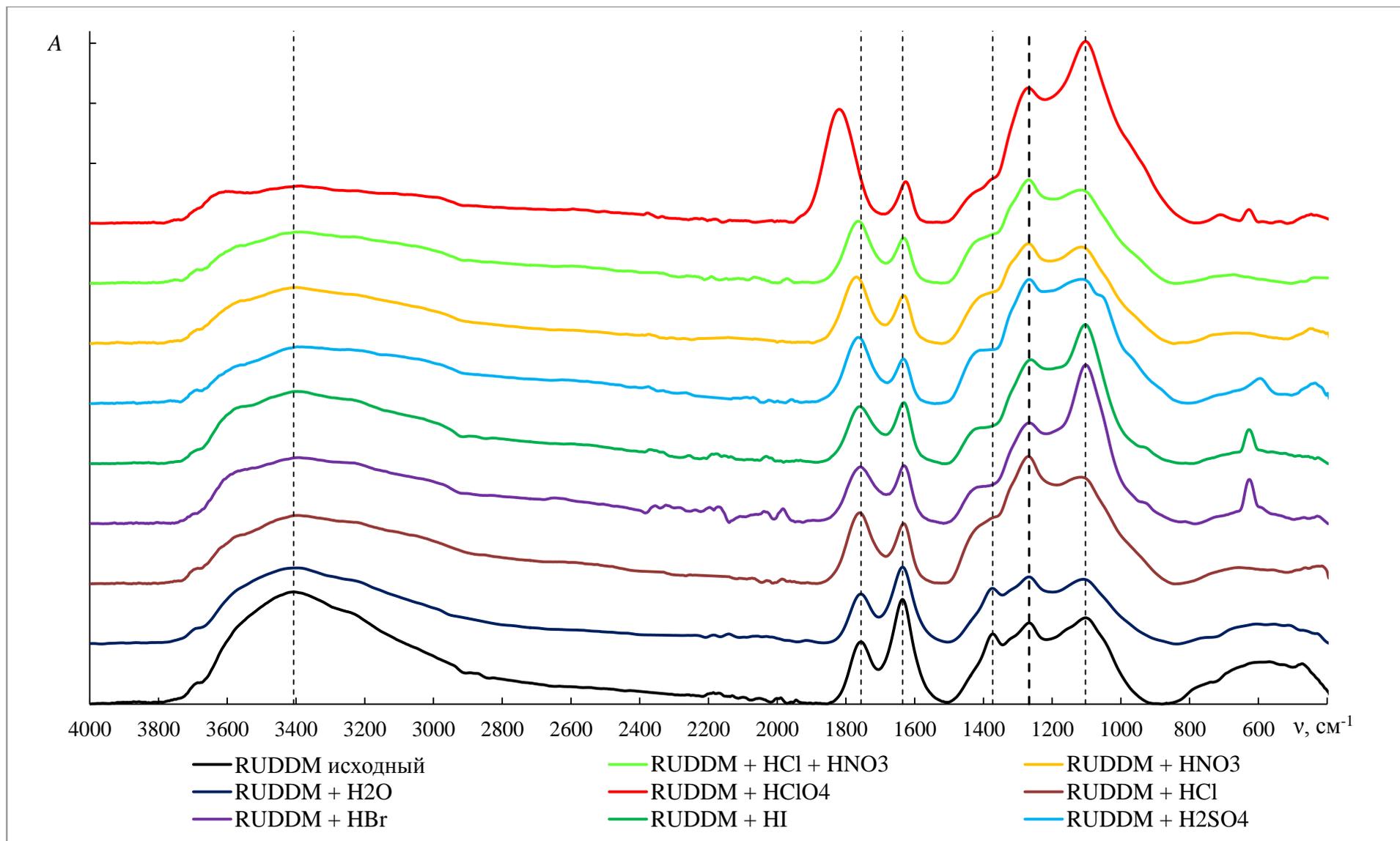


Рис. 2. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) порошков наноалмазов RUDDM (1) после обработки водой и кислотами в течение 4 ч. Пунктиром отмечена частота, соответствующая основным полосам исходного порошка RUDDM (1).

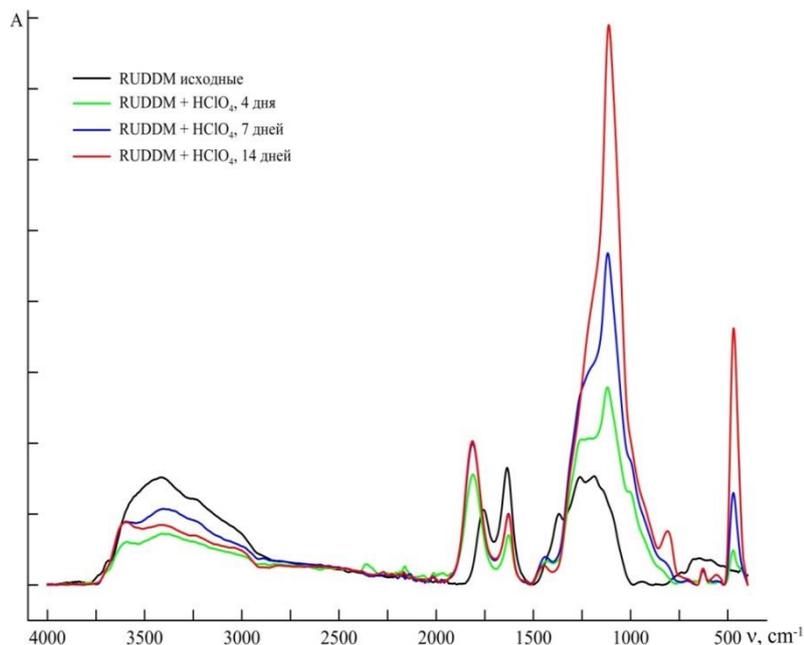


Рис. 3. Изменение спектров поглощения в средней ИК области (4000 – 400 см⁻¹) порошков нанодIAMONДОВ RUDDM (2) после длительной обработки HClO₄

1100 см⁻¹. Другие исследователи предполагают образование циклической ангидридной группировки, в которой, действительно, полоса 1100 см⁻¹ относится к колебаниям C–O–C связи, а 470 см⁻¹ — C=O, причем обе полосы характерны для этих групп. Однако возникает вопрос, насколько возможно с химической точки зрения образование подобных группировок в условиях жидкофазного окисления в водной среде. Поэтому на следующем этапе получили достаточно большое количество модифицированного образца с преобладанием какой-либо из указанных групп.

Такую модификацию провели в условиях длительного кипячения с использованием хлорной кислоты, которая, как показали предыдущие эксперименты, приводит к наибольшим изменениям. Обработку проводили с периодическим промежуточным отбором, промыванием и регистрацией ИК-спектров фракций непрерывно в течение 31 суток. Столь большая длительность эксперимента объясняется, во-первых, тем, что изменения поверхности, приводящие к существенным изменениям в спектрах, происходят весьма медленно, а, во-вторых, необходимостью достигнуть точки, когда эти изменения прекратятся. Спектры полученных образцов (отобранные через 4, 7 и 14 суток обработки) представлены на рис. 3. Обработка приводит к значительному росту поглощения на

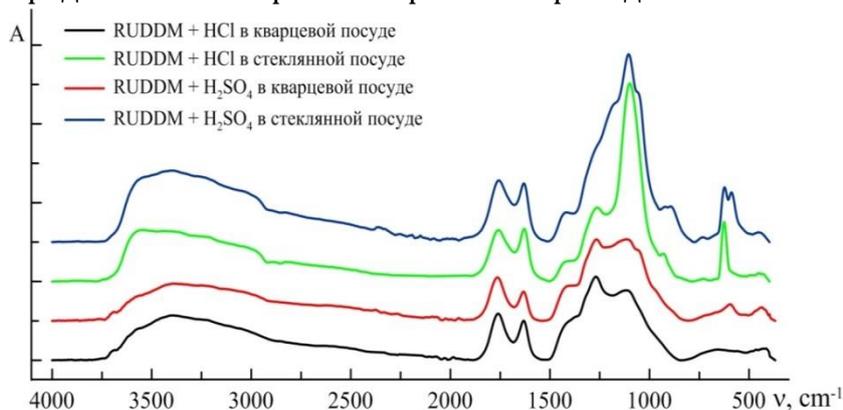


Рис. 4. Влияние материала посуды на вид ИК спектра нанодIAMONДОВ RUDDM (1) после кислотной обработки в течение 4 ч.

Можно утверждать, что наблюдается существенное изменение поверхности, хоть и протекающее довольно медленно. Симпатные изменения интенсивностей полос позволяют с высокой долей вероятности предположить, что образуется одна группа. Однако связей, имеющих колебания только в указанных областях, весьма немного.

Ряд исследователей утверждает, что в подобных условиях образуется C–O–C связь простых эфиров, которая, действительно имеет интенсивную полосу поглощения в области 1100 см⁻¹. Ряд исследователей утверждает, что в подобных условиях образуется C–O–C связь простых эфиров, которая, действительно имеет интенсивную полосу поглощения в области 1100 см⁻¹, кроме того, после 31 суток обработки был выделен осадок белого цвета. Этот осадок, охарактеризовали ИК-спектрами, РД и РФС. Полученные данные хорошо согласуются друг с другом и говорят о том, что в результате обработки нанодIAMONДОВ кислотой в стекле, последнее постепенно

разрушается, а вымытый SiO₂ осаждается на поверхности наноалмазов. Сравнение спектров осадка и чистого SiO₂ со спектрами остальных образцов довольно ясно указывает на то, что в процессе обработки SiO₂ постепенно накапливается на поверхности, до тех пор, пока его не становится настолько много, что он приводит к резкому изменению коллоидных и оптических свойств наноалмазов.

Исходя из полученной информации проверено, насколько влияет материал посуды на вид спектров. Из рис. 4 видно, что после 4 ч. обработки в стекле интенсивность полос, отвечающих колебаниям SiO₂, значительно возрастает по сравнению с обработкой в кварцевой посуде. Таким образом, можно дать практически важную рекомендацию для снижения загрязнения наноалмазов при обработке (кислотной и даже ультразвуковой) — использовать инертную посуду. В главе 7 далее показано, что, по всей видимости, в результате такого загрязнения (элементами посуды во время ультразвуковой обработки) меняются не только состав, но и коллоидные свойства наноалмазов.

Ввиду отсутствия на данном технологическом этапе изготовления стандартных образцов наноалмазов с точно известным составом поверхности количественный анализ методом ИК-спектроскопии очень затруднителен. Возможно только по соотношению интенсивности пиков в одном образце судить о соотношении числа групп. Поэтому в дальнейшем представляется целесообразным и перспективным использовать сочетание химических методов количественного анализа с ИК-спектроскопией, а также для контроля изменений поверхности при помощи титриметрических методик.

Проведенные исследования показали, что воздействие на наноалмазы сильных кислот-окислителей в одинаковых условиях не приводит к образованию поверхности с одинаковым качественным и количественным составом функциональных групп. Подход к отнесению полос поглощения в спектрах наноалмазов в средней ИК области, основанный на анализе спектров образцов после направленной химической модификации поверхности наноалмазов, также имеет свои ограничения и должен быть в дальнейшем дополнен расширением спектрального диапазона (в ближнюю и дальнюю ИК-области), а также привлечением других методов (например, ТГА-ИК, КР-спектроскопии и твердотельной ЯМР).

В **шестой главе** представлены результаты исследований коллоидных растворов² наноалмазов и пленок, осажденных из этих растворов, методами оптической и лазерной спектроскопии. Анализ литературы показал, что в настоящий момент вопросу исследования растворов наноалмазов методом УФ-видимой спектроскопии уделено недостаточное, на наш взгляд внимание, хотя в последние годы ситуация меняется. Изучение оптических свойств важно потому, что, естественным дополнением метода ДСР, весьма важного с точки зрения определения размеров агрегатов в растворах, является анализ спектральной зависимости оптической плотности, поскольку одновременный анализ распределения частиц наноалмазов по размерам и соответствующего спектра оптической плотности позволяет учесть как рассеяние, так и поглощение света агрегатами наноалмазов и, значит, более корректно определить их размер и распределение. Кроме того, практически отсутствуют данные о возможности определения самих наноалмазов в их дисперсиях (в основном, водных), которые весьма востребованы для биомедицинских исследований.

² С точки зрения коллоидной химии система наноалмазы-вода представляет собой гидрозоль или суспензию (в случае, если размеры агрегатов наноалмазов более 100 нм). В данной работе вместо термина «гидрозоль» используется термин «коллоидный раствор» или «дисперсия».

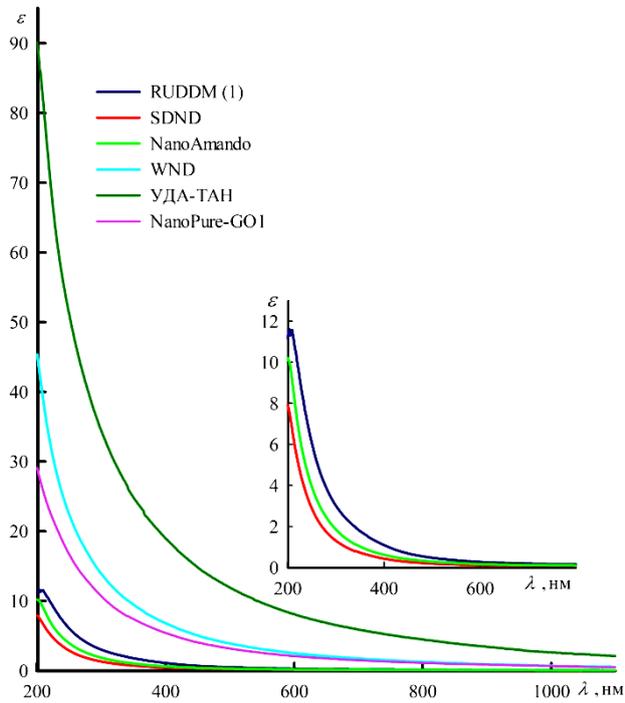


Рис. 5. Спектры поглощения растворов наноалмазов в УФ-видимой области, зарегистрированные в кварцевой кювете с оптическим путем 10 мм.

Для исследования способности исследуемых наноалмазов образовывать коллоидные растворы мы обработали их дистиллированной водой. В результате условно разделили все марки наноалмазов на 3 группы: (1) самопроизвольно образующие высококонцентрированные (до 10 % масс. и выше) стабильные коллоидные растворы при добавлении воды; (2) образующие нестабильные коллоидные растворы с низкой концентрацией и (3) образующие нестабильные грубые суспензии.

Задача исследований, описанных в данной главе, заключалась в изучении применимости основного закона светопоглощения для количественного анализа коллоидных растворов наноалмазов и пленок, осажденных из этих растворов, методами классической спектрофотометрии (СФ), лазерной фотометрии и ТЛС, а также в оценке

аналитических возможностей последней для определения наноалмазов на уровне ультрамалых количеств.

Спектры растворов в УФ и видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрофотометров Shimadzu UVmini 1240 и Hitachi U2900. Для термолинзовых и лазерных фотометрических измерений использовали лазерный термолинзовый спектрометр (лабораторная установка). Для фототермических и оптоакустических микроскопических измерений использован фототермический микроскоп, основанный на интегральной схеме инвертированного микроскопа Olympus IX81.

На рис. 5 приведен типичный вид спектров поглощения различных марок наноалмазов (из групп 1 и 2) в УФ-видимом диапазоне в координатах коэффициент экстинкции–длина волны. Такой вид спектра обычно характерен для

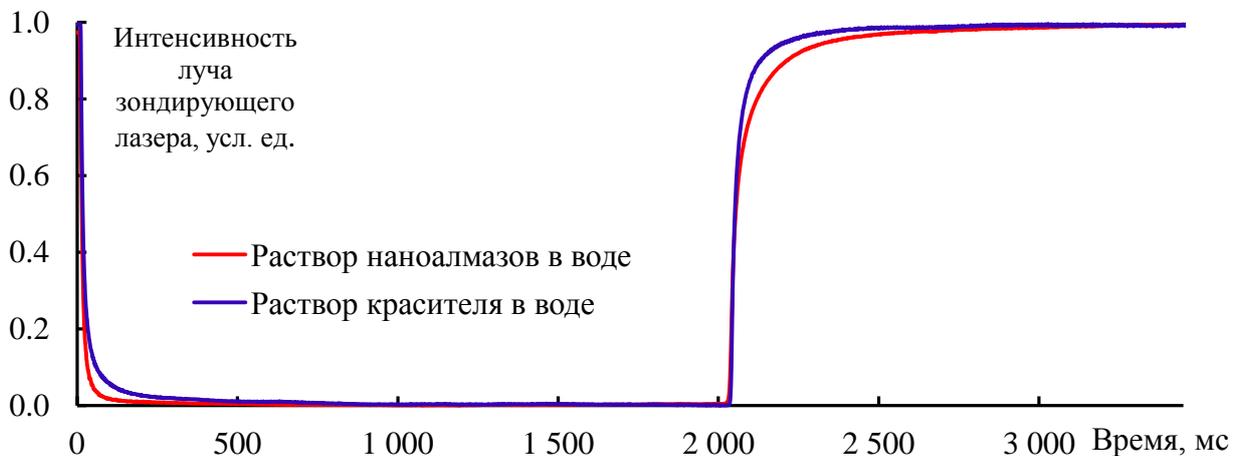


Рис. 6. Сравнение хода времяразрешенных кривых для истинного раствора ферроина и коллоидного раствора наноалмазов RUDDM (1). Кривые представлены в нормированном виде.

слабопоглощающих, но сильно рассеивающих образцов. Для минимизации влияния светорассеяния на спектры поглощения нанодiamondов регистрировали спектры поглощения их тонких пленок, нанесенных на подложку. Получено, что спектры поглощения пленок в целом не отличаются от соответствующих спектров поглощения растворов.

Для дополнительного исследования светорассеяния использовали ТЛС и ОАС, где, в отличие от фотометрии, даже в лазерном варианте не исключаяющей влияния рассеянного света, возможно получение сигнала в основном вследствие светопоглощения вследствие того, что сигнал в этих методах абсорбционной спектроскопии определяется нагревом образца вследствие светопоглощения. Поэтому в случае рассеивающей, но непоглощающей среды, термолинзовый и оптоакустический сигналы будут малыми. Однако ТЛС и ОАС измерения показывают, что все исследованные дисперсии нанодiamondов характеризуются значительными термооптическими сигналами. При этом соотношение термооптического сигнала к поглощению при длине волны 532 нм в первом приближении равно такому же соотношению для истинных растворов в отсутствие светорассеяния. Проведенные для коллоидных растворов измерения показали, что спектр поглощения, рассчитанный из оптоакустических данных, отличается от спектра, полученного при помощи спектрофотометрии, но показывает значительный коэффициент поглощения в видимой области. Кроме того, характеристическая кривая развития термолинзового сигнала, рис. 6, имеет форму, характерную для развития теплового поля вследствие термолинзового эффекта, что говорит о значительном светопоглощении нанодiamondов в диапазоне длин волн 600–900 нм. При помощи СФ и ТЛС возможно определение нанодiamondов в водных растворах. Полученные градуировочные зависимости (для термолинзового спектрометра и спектрофотометра соответственно) имеют вид (c в мг/мл):

$$y = (5.4 \pm 0.3) \times c + (0.04 \pm 0.03) \quad (P = 0.95, n = 15, r = 0.9962)$$

$$y = (0.51 \pm 0.01) \times c + (0.006 \pm 0.001) \quad (P = 0.95, n = 17, r = 0.9993).$$

Пределы обнаружения составляют для СФ — 10 мкг/мл и для ТЛС — 0.6 мкг/мл. Правомерность использования основного закона светопоглощения доказана анализом спектрофотометрических данных, который показал, что он выполняется для растворов нанодiamondов всех исследованных марок, а также всех использованных концентраций и толщин кювет. Иными словами, возможно изготовление стандартных образцов с точно известной массовой концентрацией и оптической плотностью и определение концентраций неизвестных растворов методом градуировочных функций. Спектры растворов нанодiamondов не изменяются в течение длительного времени, поэтому возможно изготовление стандартных растворов.

В **седьмой главе** приведены данные по измерению размеров кластеров в растворах нанодiamondов. Кроме того сделана попытка количественно оценить качественно наблюдаемый эффект совершенно различного поведения разных образцов нанодiamondов в воде.

В большинстве современных биологических и медицинских задач использования нанодiamondов основную играют роль формы нанодiamondных материалов, способные образовывать водные коллоидные растворы, прежде всего устойчивые. Получение и физико-химические исследования подобных форм представляют особый интерес, и им посвящено большое число работ. Однако для решения этой задачи к началу работы не были привлечены все методы, которые могут быть использованы для решения этой задачи — в частности, термооптическая спектроскопия, которая может служить источником информации одновременно о светопоглощении и тепловых (и размерных) характеристиках объектов, но ранее не использовавшаяся для углеродных наноматериалов. Кроме того, анализ литературы

именно в этой области показывает достаточную несогласованность данных, вызванную, весьма вероятно, использованием очень узкой выборки наноалмазных материалов. В результате, очень сложно как оценить возможности разных методов для исследования коллоидных свойств наноалмазов, так и проводить полноценные корреляции между коллоидными и другими свойствами этих материалов.

В результате, задача исследований, описанных в данной главе, заключалась в оценке размеров агрегатов наноалмазов в водных дисперсиях различными методами: хорошо известным методом ДСР, МУРН и не использованным для этих целей ранее методом времяразрешенной ТЛС. Второй задачей являлось установление корреляции между размерами частиц в порошках (глава 3) и размерами агрегатов в водных дисперсиях и между размерами агрегатов в коллоидных растворах и устойчивостью этих растворов на возможно большей выборке объектов с разными свойствами.

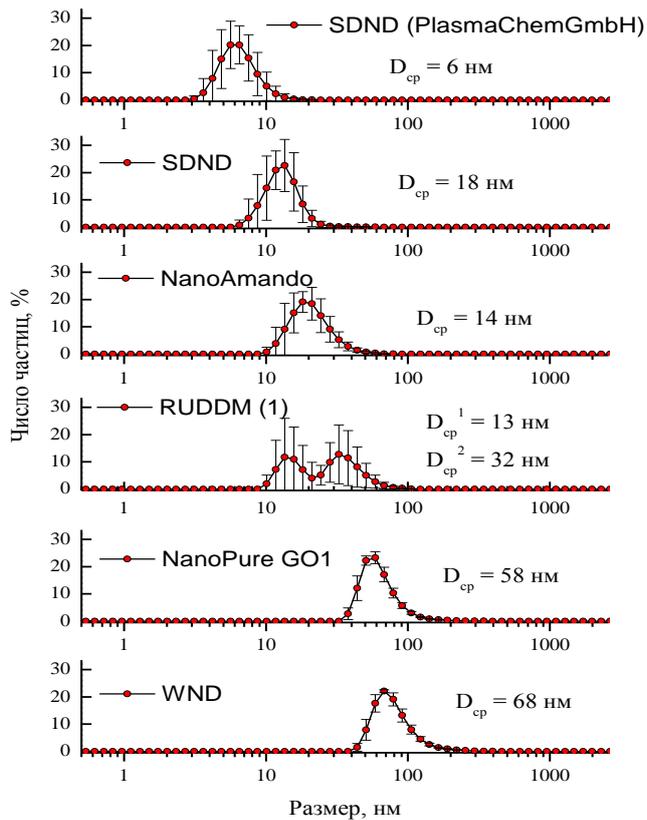


Рис. 7. Распределение по размерам агрегатов наноалмазов в водных коллоидных растворах (приготовленных из порошков) по данным спектроскопии динамического светорассеяния

дают сопоставимые по порядку величины результаты среднего размера частиц. Показана принципиальная возможность визуализации агрегатов и частиц наноалмазов с размером более 10 нм в водной дисперсии при помощи ТЛМ.

Установлена корреляция между размерами частиц в порошках и размерами агрегатов в приготовленных из них водных дисперсиях по данным ДСР. Подобная корреляция для фракций наблюдалась и для радиуса гидратации R_g , полученного из данных МУРН. Особо отметим, что размер в порошке хорошо воспроизводим, а размер в дисперсиях существенно зависит от способа их приготовления и схемы регистрации ДСР сигнала.

Основная часть результатов получена с использованием метода динамического светорассеяния (фотонно-корреляционная спектроскопия), измерение спектров проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS; дзета-потенциала — на приборе Brookhaven Omni. Для термолинзовых измерений использовали термолинзовый спектрометр, и термолинзовый/оптоакустический микроскоп, описанные выше в главе 6. Измерение спектров малоуглового рассеяния нейтронов осуществляли на установке ЮМО Лаборатории нейтронной физики им. Франка (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия).

Получены спектры ДСР водных растворов наноалмазов (рис. 7). Из сравнения измерений ДСР, МУРН, времяразрешенной ТЛС и сканирующей термолинзовой микроспектроскопии (ТЛМ) следует, что все четыре метода

Измерены дзета-потенциалы наноалмазов в водных дисперсиях и показано, что наиболее стабильные образцы имеют дзета-потенциал менее -60 мВ, что согласуется с данными литературы. При сопоставлении данных ДСР, дзета-потенциалов, ДСК и РД установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов, что ранее не описано в литературе.

Показательно сопоставление оптических плотностей растворов фракций (с одинаковой концентрацией) с данными ДСК и РД, полученными ранее в главе 3 (см. рис. 8). Из данного рисунка видно, что результаты хорошо коррелируют друг с другом, что довольно неожиданно, учитывая совершенно различную природу аналитического сигнала с одной стороны, и структурных уровней коллоидного раствора, с другой.

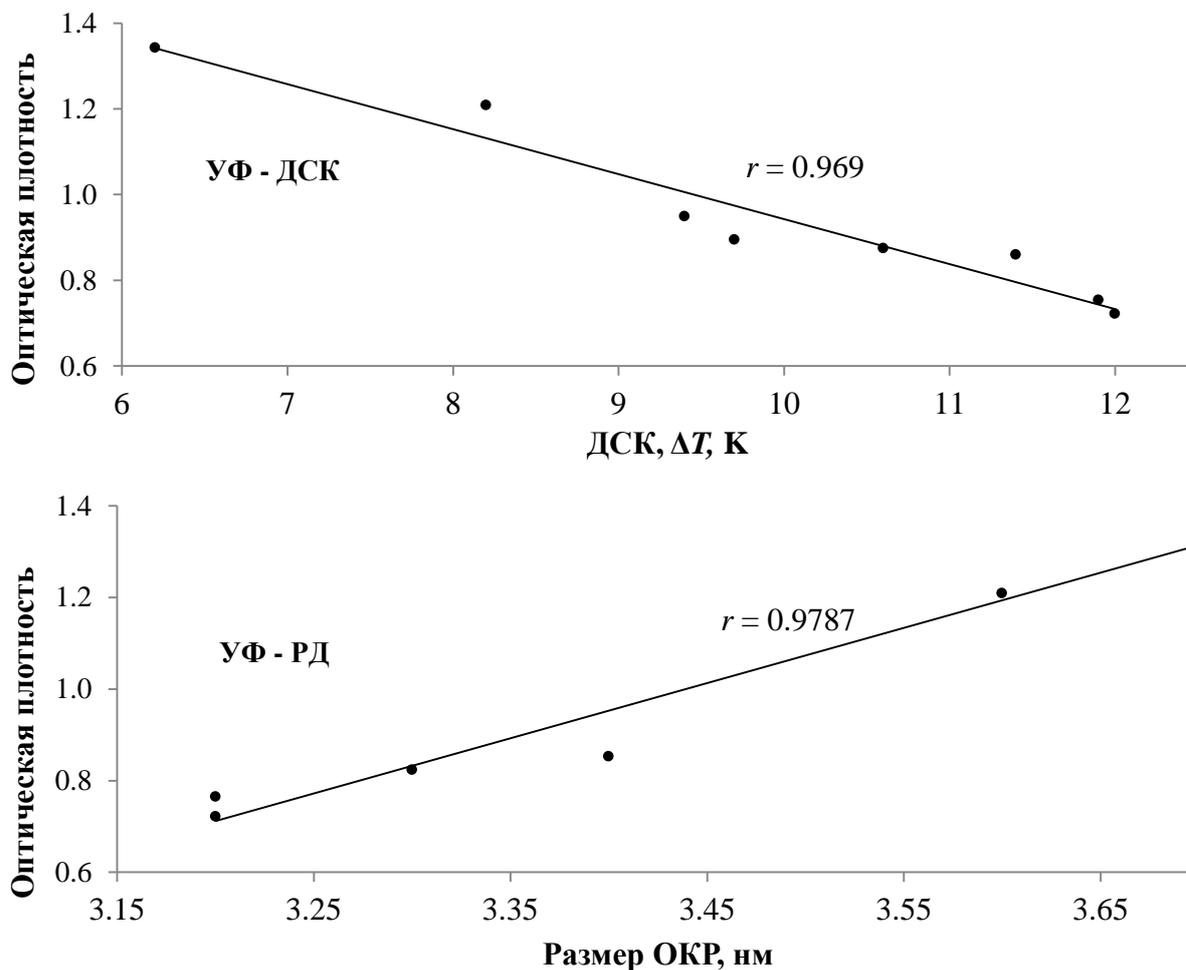


Рис. 8. Корреляции между данными УФ-видимой спектроскопии, ДСК и РД.

В целом, из сравнения измерений при помощи ДСР, МУРН, времяразрешенной ТЛС и сканирующей термолинзовой микроспектроскопии следует, что все четыре метода дают сопоставимые по порядку величины результаты среднего размера частиц в дисперсиях наноалмазов. Кроме того, данные находятся в хорошем согласии со полученными ранее, а также представленными в предыдущих главах.

Выводы

1. Впервые проведено систематическое изучение микропримесного состава наноалмазов детонационного синтеза с использованием нескольких методов элементного анализа (ИСП-АЭС, ААС, РФС). Предложены условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП-АЭС определения 68 элементов в наноалмазах детонационного синтеза с нижней границей определяемых содержаний для Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Sm, Sc, Se, S, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru — 1 мкг/г; As, Ge, Se, Tl — 10 мкг/г; Cs и Rb — 10 мкг/г. Количественно определен набор примесных элементов в широкой выборке образцов промышленно производимых наноалмазов. Обнаружено, что большинство исследованных образцов наноалмазов содержат довольно высокие количества Fe, Na, Ca, Si; Cu, Al, S и Ti (>100 мкг/г), а также меньшие, но значимые количества Pb, Zn, K, Mn, B, Cr, Mg, Mo, Sn, W, Ba, Sb, Co, Sr. Также обнаружен ряд нехарактерных для углеродных материалов элементов, таких как Ag, Ce, Y, Hf, Zr и Hg в некоторых образцах.
2. Показано, что совместное использование методов ДСК, РД, ПЭМ и ДСР позволяет охарактеризовать размеры кристаллитов в порошках и кластеров в растворах наноалмазов. Данный подход особенно эффективен для оценки изменения размеров наноалмазных частиц при получении фракций с узким распределением частиц по размерам. Проанализировано 9 образцов различных производителей, получены размеры первичных кристаллитов от (3.1 ± 0.2) нм для марки SDND до (5.2 ± 0.5) нм для марки UDD-Alit. С помощью фракционирования в ультрацентрифуге наиболее седиментационно-устойчивых образцов (марка SDND) выделена фракция с минимальным размером кристаллитов — (2.5 ± 0.2) нм.
3. Показано, что условия измерения порошков наноалмазов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии приводит к получению воспроизводимых и характеристических спектров, что обеспечивает достоверную идентификацию большинства характеристических полос наноалмазов. Методом ИК-НПВО-спектроскопии осуществлен качественный анализ поверхности агрегатов наноалмазов в широкой выборке их промышленно производимых образцов. Проведено отнесение полос поглощения с поверхностными группами при модификации образцов действием сильных кислот-окислителей. Установлено, что поверхность наноалмазов в результате обработки сильными кислотами-окислителями не унифицируется ни по качественному составу, ни по соотношению функциональных групп. Показано, что наноалмазы детонационного синтеза способны сорбировать значительные количества кремния из лабораторной посуды при обработке сильными кислотами, что следует учитывать при планировании и постановке экспериментов.
4. Показано, что возможно определение общей массовой концентрации неизвестных растворов наноалмазов методом градуировочного графика (внешних стандартов). Предложены условия спектрофотометрического определения наноалмазов на длине волны 250 нм. Пределы обнаружения (длина оптического пути 10 мм) составляют от 60 нг/мл (NanoPure-G01) до 2 мкг/мл (SDND), что соответствует концентрациям частиц $n \times 10^{11}$ – $n \times 10^{12}$ частиц/мл. Термолинзовая спектрометрия позволяет увеличить чувствительность определения наноалмазов до 20 раз (мощность 500 мВт, $\lambda = 488$ нм) до концентраций $n \times 10^{10}$ частиц/мл при неизменной пробоподготовке за счет большей чувствительности метода к теплофизическим характеристикам среды и меньшего влияния светорассеяния образца.

5. При исследовании водных коллоидных растворов наноалмазов показано, что методы ДСР, МУРН, термолинзовая микроспектрометрия (ТЛМ) и времяразрешенная термолинзовая спектрометрия дают сопоставимые по порядку величины результаты среднего размера частиц. Показана принципиальная возможность визуализации агрегатов и частиц наноалмазов с размером более 10 нм в водной дисперсии при помощи ТЛМ. Установлена корреляция между размерами частиц в порошках и агрегатами в приготовленных из них водных коллоидных растворов. При сопоставлении данных ДСР, дзета-потенциалов, ДСК и РД установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи

1. Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., Rogachev A., Proskurnin M., Korobov M., Avdeev M. Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — V. 119, № 1. — P. 794-802 (Импакт-фактор журнала **4.835**).
2. Проскурнин М.А., Волков Д.С., Горькова Т.А., Бендрышева С.Н., Смирнова А.П., Недосекин Д.А. Успехи термолинзовой спектрометрии // *ЖАХ*, — 2015. — Т. 70, № 3. — С. 227-255 (Импакт-фактор журнала **0.812**).
3. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy // *Carbon*. — 2014. — V. 74. — P. 1-13 (Импакт-фактор журнала **6.638**).
4. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Survey study of mercury determination in detonation nanodiamonds by pyrolysis flameless atomic absorption spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. — 2014. — V. 50. — P. 60-65 (Импакт-фактор журнала **1.766**).
5. Korobov M.V., Volkov D.S., Avramenko N.A., Belyaeva L.A., Semenyuk P.I., Proskurnin M.A. Improving the dispersity of detonation nanodiamond: Differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders // *Nanoscale*. — 2013. — V. 5. — P. 1529-1536 (Импакт-фактор журнала **6.739**).
6. Волков Д.С., Семенюк П.А., Коробов М.В., Проскурнин М.А. Определение наноалмазов в водных растворах методами спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии // *ЖАХ* — 2012. — Т. 67, № 10. — С. 1-10 (Импакт-фактор журнала **0.812**).

Тезисы докладов

1. Proskurnin M., Volkov D., Mikheev I., Samarina T. Analysis of Protein and Nanoparticle Solutions in Organized Media by Thermal Lensing Along with Spectrochemical Analysis / International school of quantum electronics 55th Course: Third Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale Imaging and NDE. Italy, Erice-Sicily, 5-12 October 2014. Book of abstracts. P. 26.
2. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Analytical Chemistry of Nanodiamonds and Nanodiamond Materials XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Russia, Moscow, July 13-18 2014. Book of abstracts. P. 89
3. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Mikheev I.V., Korobov M.V. Monitoring of Aqueous Fullerene and Nanodiamond Dispersions Using Photothermal and Photoacoustic Spectroscopy / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Russia, Moscow, July 13-18 2014. Book of abstracts. P. 13-18.

4. Волков Д.С., Михеев И.В., Проскурнин М.А., Коробов М.В. Комплексные методы исследования и анализа современных наноматериалов: водных дисперсий фуллеренов и наноалмазов / 12-я Международная выставка лабораторных технологий, химического анализа, биотехнологий и диагностики АНАЛИТИКА-ЭКСПО. Москва, 15 – 18 апреля 2014. Тезисы докладов. С. 15-18.
5. Волков Д.С., Проскурнин М.А. Элементный анализ наноалмазов методом ИСП-АЭС / Второй съезд аналитиков России, Москва, 23-27 сентября 2013 г. Тезисы докладов. С. 356.
6. Volkov D., Semenyuk P., Proskurnin M. et al. New analytical tool to monitor the dispersity of detonation nanodiamonds / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 32.
7. Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Korobov M.V., Volkov D.S., Belyaeva L.A., Proskurnin M.A., Rogachev A.V., Bulavin L.A. Aggregation in modified aqueous dispersions of detonation nanodiamonds as revealed by small-angle neutron scattering / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 198.
8. Волков Д.С., Проскурнин М.А., Михеев И.В., Коробов М.В. Application of photothermal and photoacoustic spectroscopy for the monitoring of detonation nanodiamonds / 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP17), China, Jiangsu, Suzhou, October 20–24 2013, Book of abstracts. P. 219.
9. Волков Д.С. Direct Elemental Analysis of Nanodiamonds With ICP-OES / The Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVIII (CSI XXXVIII), Norway, Tromsø, June 16–21 2013, Book of abstracts. P. 90.
10. Волков Д.С., Проскурнин М.А., Коробов М.В. Direct Elemental Analysis of Nanodiamonds with ICP-OES / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 201
11. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Mikheev I.V., Vasil'ev D.V., Korobov M.V., Nedosekin D.A., Zharov V.P. Application of Photothermal and Photoacoustic Spectroscopy for the Monitoring of Aqueous Dispersions of Carbon Nanomaterials // Bern Open Publishing: Proceedings of the International Conference on Advanced Laser Technologies (ISSN: 2296-312X) 2012. V. 1 – Photoacoustics DOI: 10.12684/alt.1.94
12. Proskurnin M.A., Volkov D.S., Ryndina E.S., Nedosekin D.A., Zharov V.P. Signal Enhancement in Disperse Solutions for the Analysis of Biomedical Samples by Photothermal Spectroscopy // Bern Open Publishing: Proceedings of the International Conference on Advanced Laser Technologies (ISSN: 2296-312X) 2012. V. 1 – Laser diagnostics and spectroscopy DOI: 10.12684/alt.1.82
13. Volkov D., Avramenko N., Belyaeva L. et al. Formation, distraction and drying of the «secondary structure» in detonation nanodiamonds / Advanced Carbon Nanostructures, 10th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». — Vol. 36. — St. Petersburg, Russia, 2011. — P. 203.
14. Volkov D.S., Ryndina E.S., Proskurnin M.A., Korotkov A.S., Zuev B.K. Application of Transient Photothermal-Lens Spectrometry for Characterizing Concentrational and Size Parameters of Solutions in Chemical Analysis / 18th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'10), Netherlands, Egmond aan Zee, September 11-16, 2010. Book of abstracts. P. 104