



## Оценка возможности применения терморасширенного графита для очистки загрязненных природных вод

*Ю. В. Берестнева<sup>1</sup>, А. А. Войташ<sup>2</sup>✉, Е. В. Ракша<sup>2</sup>, Р. Н. Балкушкин<sup>1</sup>,  
А. С. Межевова<sup>1</sup>, М. В. Савоськин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», Волгоград, Россия

<sup>2</sup>Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, e-mail: [anna.voytash@gmail.com](mailto:anna.voytash@gmail.com)

Поступила в редакцию: 04.04.2021 г.; после доработки: 19.04.2021 г.; принята в печать: 21.04.2021 г.

**Аннотация** – В работе проведены исследования сорбционной способности терморасширенного графита (ТРГ), полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислоты, по отношению к катионам тяжелых металлов, а также оценка возможности применения ТРГ для очистки загрязненных природных вод. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, для описания которых использовали модель Ленгмюра. Были определены предельные значения сорбционной емкости для катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , которые составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно. Показано, что природа аниона не оказывает влияния на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов их солей. С целью обоснования возможности применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке загрязненных природных вод были проведены испытания исследуемого ТРГ на реальном объекте. Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград. После обработки воды исследуемым терморасширенным графитом концентрации экотоксикантов, в частности тяжелых металлов снижались до допустимых пределов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности применения полученного ТРГ в качестве сорбента для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ и техногенных примесей.

**Ключевые слова:** терморасширенный графит, сорбция, изотермы адсорбции, модель Ленгмюра, очистка воды, показатели качества воды, катионы тяжелых металлов, фотоколориметрия.

Technologies for elimination of chemical hazards

## Assessment of the possibility of thermally expanded graphite application for polluted natural waters purification

*Yuliya V. Berestneva<sup>1</sup>, Anna A. Voitash<sup>2</sup>✉, Elena V. Raksha<sup>2</sup>,  
Roman N. Balkushkin<sup>1</sup>, Alina S. Mezhevova<sup>1</sup>, Mikhail V. Savoskin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Federal State Budget Scientific Institution «Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences», Volgograd, Russia  
<sup>2</sup>Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk  
e-mail: [anna.voytash@gmail.com](mailto:anna.voytash@gmail.com)

Received: April 4, 2021, Revised: April 19, 2021, Accepted: April 21, 2021

**Abstract** – In the study sorption capacity of heavy metals by the thermally expanded graphite (TEG) based on graphite nitrate, cointercalated with ethyl formate and acetic acid, as well as possibility of TEG application for polluted natural water purification, was investigated. Adsorption isotherms based on the experimental values of the sorption capacity were described using the Langmuir model. The maximum values of the sorption capacity for the cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  were determined, which are 0.064, 0.029 and 0.089 g/g of sorbent, respectively. It was shown that the nature of anion has no effect on the sorption of heavy metals from aqueous solutions of their salts. Tests of the studied TEG at a real object were carried out to substantiate the possibility of TEG application as a sorbent basis in the purification of polluted natural waters. The studies were performed using a sample of water with a high content of ecotoxicants from a surface source located in the city of Volgograd. After water treatment with the investigated TEG, the concentrations of ecotoxicants, in particular heavy metals, decreased to acceptable limits. Based on the results obtained, it can be concluded that the obtained TEG can be used as a sorbent for purification of natural and waste waters from pollutants and technogenic impurities.

*Keywords:* thermally expanded graphite, sorption, adsorption isotherms, Langmuir model, water purification, water quality indicators, heavy metal cations, photocolometry.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Индустриализация и огромный рост населения значительно увеличивают темпы и масштабы загрязнения окружающей среды [1–3]. Важнейшей задачей современного мира является улучшение качества воды, почвы и воздуха. Выявление и удаление загрязнителей, а также предотвращение их попадания в окружающую среду является ключевыми этапами в процессе защиты окружающей среды. В настоящее время мир сталкивается с нехваткой чистой воды, особенно остро эта проблема стоит в развивающихся странах [2–4]. Основными загрязнителями воды являются органические вещества, нефтепродукты, бактерии, вирусы, красители и ионы тяжелых металлов. Присутствие тяжелых металлов в воде представляет большую угрозу для человеческой жизни и окружающей среды в целом [1, 5]. Ионы тяжелых металлов могут вызывать множество заболеваний, таких как онкологические болезни, поражение почек, гепатит, анемия, энцефалопатия [1, 6–8].

Среди методов удаления тяжелых металлов из сточных и природных вод наиболее распространенными являются ионный обмен, обратный осмос, осадочная фильтрация, адсорбция, коагуляция, экстракция [9]. По сравнению с другими методами, адсорбция [2, 10–13] имеет такие преимущества, как низкие эксплуатационные расходы, высокая эффективность и простота эксплуатации для детоксикации вод, а также отсутствие необходимости в дополнительных реагентах, возможность регенерации сорбента и извлечения адсорбатов.

Для очистки воды путем сорбции применяются различные материалы, среди которых растительные адсорбенты, органические материалы [6], а также

наноструктурированные материалы [1]. Последние имеют большой потенциал для использования в качестве сорбентов различных видов загрязняющих веществ [14–16] благодаря таким свойствам, как наличие большой площади поверхности, возможность химической модификации и регенерации, простота переработки. Среди них отдельное место занимают углеродные наноматериалы, которые, в дополнение к вышеуказанным свойствам, обладают высокой биосовместимостью с живыми организмами и окружающей средой, легко компонуется с другими наноматериалами [1, 17–20].

Терморасширенный графит является одним из наноструктурированных углеродных материалов с набором уникальных свойств. Его высокая пористость, низкая насыпная плотность и развитая удельная поверхность определяют отличные сорбционные свойства ТРГ [21]. Терморасширенный графит может использоваться в качестве сорбента для различных масел и нефтепродуктов [22–24], органических соединений и тяжелых металлов [19].

Синтез, изучение свойств ТРГ и возможности его применения для очистки природных и сточных вод играют важную роль для перехода к «зеленым технологиям».

Целью данной работы являлось определение ключевых параметров процесса адсорбции тяжелых металлов терморасширенным графитом на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, а также оценка возможности применения терморасширенного графита для очистки загрязненных природных вод.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терморасширенный графит (ТРГ), полученный в режиме термоудара из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. В качестве исходного материала для синтеза последнего использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%. Методика получения ТРГ описана в [25–28].

#### *Исследование адсорбции солей тяжелых металлов терморасширенным графитом из их водных растворов*

Для исследования адсорбции веществ из их водных растворов готовили ряд модельных растворов с заданными концентрациями. Затем в конические колбы помещали навески ТРГ массой 0,05 г и добавляли 100 см<sup>3</sup> модельного раствора. Содержимое колб перемешивали в течение 10 мин для равномерного распределения сорбента на поверхности растворов и выдерживали в течение 24 ч. Затем ТРГ фильтровали через складчатый фильтр и определяли концентрацию исследуемых веществ в фильтрате методом фотоколориметрии (Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали следующие соли металлов: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,

$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Диапазон концентраций катионов в растворах варьировали в пределах 0,01-0,14 г/дм<sup>3</sup>. Концентрации катионов тяжелых металлов определяли при длинах волн 470 нм для  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , и 525 нм для  $Zn^{2+}$ . Изучение статической сорбционной емкости производилось при постоянной температуре 20°C.

Сорбционную емкость ТРГ (А, г/г сорбента) определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация раствора, г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – равновесная концентрация раствора, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески ТРГ, г;

$V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>.

### ***Метод фотоколориметрии***

Фотоколориметрические исследования проводились с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и тест-комплексов производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) по методикам, описанным в [29]. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см. Равновесные концентрации исследуемых веществ определяли по калибровочным графикам, используя закон Бугера-Ламберта-Бера (2):

$$D = \epsilon lc, \quad (2)$$

где  $D$  – оптическая плотность;

$\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции, дм<sup>3</sup>/(моль·см);

$l$  – толщина слоя, см;

$c$  – концентрация исследуемого вещества, моль/дм<sup>3</sup>.

Показатели качества воды из источника также определяли фотоколориметрическим методом с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и полевой комплектной лаборатории «НКВ» производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) [29]. Координаты источника: 48°38'29.3"с.ш. 44°26'43.0"в.д. Источник впадает в р. Волга в 180 м южнее причала «Обувная фабрика».

### ***Определение рН и общего солесодержания воды***

Определение рН образцов проводили с помощью рН-метра рН-410. Общее солесодержание измеряли с помощью кондуктометра-солемера HANNA DIST-2 HI 98302.

### ***Анализ экспериментальных изотерм адсорбции***

Оценку сорбционной способности сорбента проводили с помощью изотерм адсорбции, которые определяют зависимость сорбционной емкости от концентрации адсорбтива в равновесных условиях при постоянной температуре:

$$A = f(C). \quad (3)$$

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных и выбора модели, наиболее адекватно описывающей адсорбционный процесс, использовали классификации изотерм адсорбции из растворов Ч. Гильса [30, 31], а также ИЮПАК [32].

Для обработки экспериментальных данных использовали модель Ленгмюра, которая описана уравнением (4). Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра описывает процесс, при котором на поверхности адсорбента может адсорбироваться только один слой молекул, и с ростом концентрации растворенного вещества происходит насыщение поверхности молекулами адсорбата. Количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества и способно присоединять адсорбат, независимо от того, заняты соседние участки или нет.

Для описания изотерм адсорбции использовано уравнение Ленгмюра:

$$A = A_m \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4)$$

где  $A$  – сорбционная емкость, моль/г;

$A_m$  – предельная сорбционная емкость слоя молекул адсорбата, моль/г;

$K$  – константа сорбционного равновесия;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{KA_m C} \quad (5)$$

Линейная изотерма позволяет графически определить постоянные параметры адсорбционной изотермы Ленгмюра ( $A_m$  и  $K$ ). Экстраполяция прямолинейной изотермы до оси ординат дает отрезок, равный  $1/A_m$ , а тангенс угла наклона прямой  $\operatorname{tg} \alpha$  равен  $1/(A_m \cdot K)$ . Чем больше константа сорбционного равновесия  $K$ , тем сильнее взаимодействие системы адсорбент-адсорбат.

Характеристикой сорбционного процесса служит также свободная энергия Гиббса – величина, равная изменению внутренней энергии системы в ходе химической реакции, ее используют при описании адсорбционного равновесия. Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) определили по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

$R = 8,314$  Дж/(моль · К);

$T$  – температура реакции, К;

$K$  – константа адсорбционного равновесия.

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции, т.е. о смещении термодинамического равновесия в сторону сорбции.

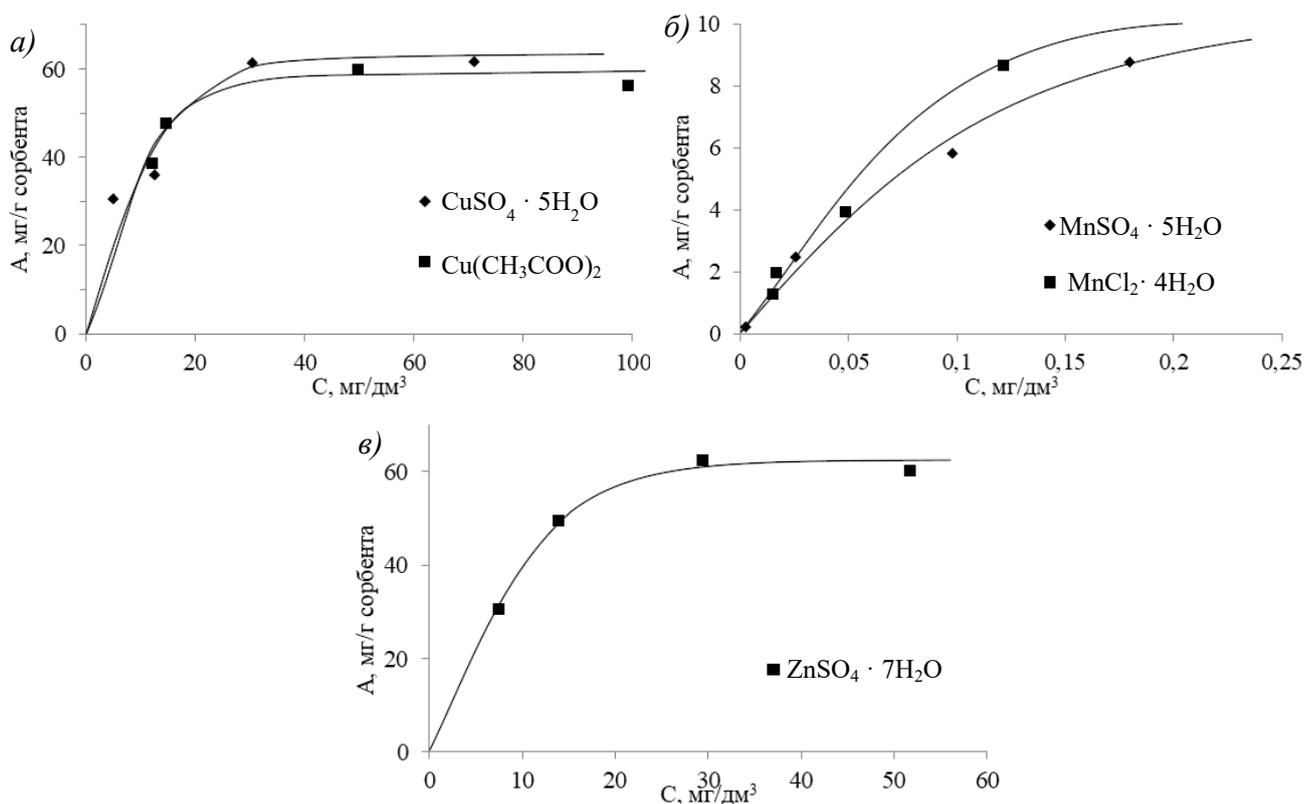
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощающая способность углеродных материалов является главным критерием, который следует учитывать при производстве сорбента, поскольку сорбционная емкость производимого сорбента напрямую зависит от изначальной сорбционной способности сырья. Выполненные нами ранее исследования [24–26, 33] свидетельствуют о том, что терморасширенный графит, полученный на основе соединений соинтеркалирования нитрата графита, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к нефтепродуктам, органическим веществам. По типу изотерм адсорбции, а также результатам сканирующей электронной микроскопии [25] можно заключить, что ТРГ имеет неоднородную пористую структуру. Учитывая, что в загрязненных водных источниках, как правило, содержится смесь соединений с разными размерами молекул, для их эффективного извлечения требуется применение сорбентов именно с развитой переходной пористостью, включающей как микропоры, так и мезо- или макропоры. Следовательно, исследуемый ТРГ можно использовать для удаления нефтепродуктов с водных поверхностей, а также для сорбции растворенных в воде экотоксикантов.

Эта статья является продолжением наших исследований сорбционных свойств терморасширенного графита, также в ней проведена апробация полученного сорбента на реальном объекте. Поэтому на первом этапе работы были проведены исследования сорбционной способности терморасширенного графита, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, по отношению к катионам тяжелых металлов.

#### *Сорбция катионов тяжелых металлов из их водных растворов терморасширенным графитом*

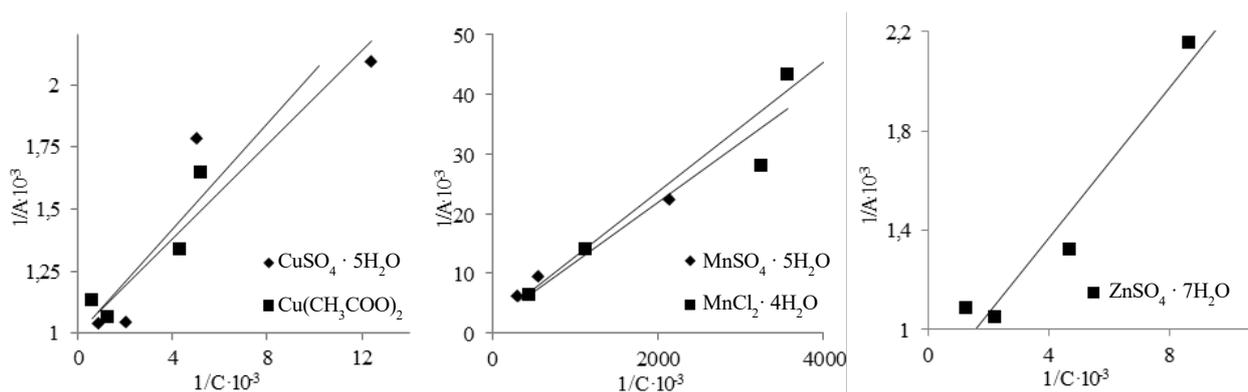
Сорбционную емкость ТРГ по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и влияние природы аниона на сорбционную емкость ТРГ изучали также с помощью фотоколориметрического метода. В исследовании были использованы модельные растворы солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Диапазон концентраций катионов в растворах варьировали в пределах 0,01–0,14 г/дм<sup>3</sup>. Концентрации катионов тяжелых металлов определяли при длинах волн 470 нм для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , и 525 нм для  $\text{Zn}^{2+}$ . Для модельных растворов строили калибровочные графики зависимости оптической плотности от исходной концентрации раствора, по которым затем определяли содержание катионов в растворах после их сорбции ТРГ и рассчитывали сорбционную емкость. На основании значений сорбционной емкости получены изотермы адсорбции исследуемых катионов терморасширенным графитом (рис. 1).



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Mn}^{2+}$  (б) и  $\text{Zn}^{2+}$  (в) из их водных растворов терморасширенным графитом.

**Fig. 1.** Adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Mn}^{2+}$  (b) и  $\text{Zn}^{2+}$  (c) from aqueous solutions by thermally expanded graphite.

Из рисунка 1 следует, что изотермы адсорбции имеют вид L2 по классификации Ч. Гильса [30, 31], по классификации ИЮПАК их можно отнести к изотермам I типа [32]. Для анализа изотерм адсорбции использовали линейную форму уравнения Ленгмюра (рис. 2).



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра.

**Fig. 2.** Adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in the coordinates of the Langmuir equations linear form.

Константы уравнения адсорбции приведены в таблице 1. О приемлемости этих моделей можно судить по значению коэффициента корреляции  $R^2$ .

Как показывает таблица 1, модель Ленгмюра обладает высокими значениями  $R^2$ , следовательно, она может быть использована для описания процесса адсорбции [31] катионов тяжелых металлов из их водных растворов терморасширенным графитом. Предельные значения сорбционной емкости для катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , рассчитанные по модели Ленгмюра, составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно.

По формуле 6 определили значение изменения свободной энергии Гиббса (табл. 1). Значения свободной энергии Гиббса отрицательны, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции.

**Таблица 1.** Параметры модели адсорбции Ленгмюра и значения свободной энергии Гиббса  
**Table 1.** Parameters of the Langmuir adsorption model and Gibbs free energy values

Адсорбат	Параметры модели			
	$A_m$ , ммоль/г	$K$	$R^2$	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	1	9385,81	0,85	-22,94
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )	1,01	10404,4	0,84	-22,92
$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	0,53	174284	0,99	-29,9
$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	0,52	191200	0,9	-30,13
$\text{Zn}^{2+}$	1,31	5036,82	0,94	-21,12

Из полученных результатов следует, что сорбционная емкость ТРГ по отношению к катионам тяжелых металлов уменьшается в ряду  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ , что согласуется с литературными данными [34]. Известно [35–38], что эффективность процесса адсорбции, величина сорбционной емкости зависят от размера ионов в растворе: чем больше ионный радиус металла, тем выше максимальное значение сорбционной емкости. Кроме того, металлы с более высокой молекулярной массой адсорбируются активнее, (например, Zn), чем более легкие (такие как Mn) [36].

На основании анализа полученных изотерм адсорбции, а также предельных значений сорбционной емкости можно сделать вывод, что природа аниона не оказывает влияния на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов их солей (табл. 1).

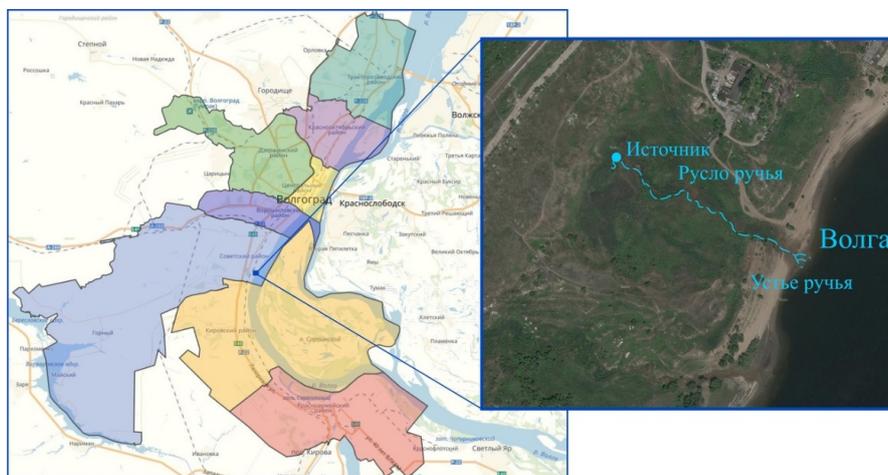
### **Оценка возможности применения ТРГ для очистки загрязненных природных вод.**

С целью обоснования возможности применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке загрязненных природных вод были проведены испытания исследуемого ТРГ на реальном объекте.

Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград, на 350 м южнее станции «Обувная фабрика». Координаты источника: 48°38'29.3"с.ш. 44°26'43.0"в.д. Источник впадает в р. Волга в 180 м южнее причала «Обувная фабрика» (рис. 3).

Отбор, хранение и транспортирование проб воды из источника производили согласно методикам, приведенным в ГОСТ 31861 [39] и ГОСТ 17.1.5.05 [40]. Показатели качества воды определяли

фотоколориметрическим методом с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и полевой комплектной лаборатории «НКВ» производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) [29]. Общее солесодержание измеряли с помощью кондуктометра-солемера HANNA DIST-2 HI 98302. Определение рН образцов проводили с помощью рН-метра рН-410.



**Рис. 3.** Расположение загрязненного природного источника воды на карте.  
**Fig. 3.** Location of a polluted water of natural source on the map.

Для оценки возможности применения исследуемого ТРГ для очистки загрязненных природных вод от экотоксикантов в колбу вносили 1 дм<sup>3</sup> анализируемой воды, добавляли 0,5 г сорбента и выдерживали 24 ч при перемешивании. Затем определяли показатели качества воды. Полученные данные, а также значения предельно-допустимых концентраций (ПДК) определяемых веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования [41, 42] представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Показатели качества анализируемой воды до и после обработки терморасширенным графитом

**Table 2.** Indicators of analyzed water quality before and after treatment by thermally expanded graphite

Показатель	Исходное содержание	Остаточное содержание	ПДК	Класс опасности
рН	4,5	6,7	6,0-9,0	–
Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	4	<0,2	1,5 (2)*	–
Цветность, град	126	18	20 (35)*	–
Общее солесодержание, г/дм <sup>3</sup>	1,54	0,59	1 (1,5)*	–
Общая жесткость, °Ж	15	6,4	7,0 (10)*	–
Аммоний, мг/дм <sup>3</sup>	6,214	0,0015	1,5	4
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	0,0079	0,0005	0,2 (0,5)*	3
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	4,119	0,067	0,3 (1)*	3
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	11,861	0,095	0,1	3
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	3,141	0,054	1	3
Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	6,833	0,138	1	3

\*Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

Как показывает таблица 2, показатели качества воды, в частности, содержание тяжелых металлов, значительно превышают значения предельно-допустимых концентраций. После обработки воды исследуемым ТРГ концентрации экотоксикантов снижаются до допустимых пределов.

На основании приведенных результатов можно сделать вывод о возможности применения полученного ТРГ в качестве сорбента для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ и техногенных примесей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе установлено, что терморасширенный графит, полученный из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, обладает хорошей сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам. Предельные значения сорбционной емкости для катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , рассчитанные по модели Ленгмюра, составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно. Показано, что процесс адсорбции металлов терморасширенным графитом является самопроизвольным: полученные значения свободной энергии Гиббса отрицательны. Обоснована возможность применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке природных и сточных вод. Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград. После обработки воды исследуемым терморасширенным графитом концентрации экотоксикантов, в частности тяжелых металлов снижались до допустимых пределов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Baby R., Saifullah B., & Hussein M.Z. (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
2. Kim S.J., Ko S.H., Kang K.H., & Han J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 297–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34>
3. Wang Y., Guo L., Qi P., Liu X., & Wei G. (2019). Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Based Hybrid Materials for Water Purification: A Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 9(8), 1123. <https://doi.org/10.3390/nano9081123>
4. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J., & Mayes A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
5. Yousif S.A., Sulaymon A.H., & Al-Faize M.M. (2013). Experimental and theoretical investigations of lead mercury chromium and arsenic biosorption onto dry activated sludge from wastewater. *International Review of Chemical Engineering*, 5. 30–40.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.034>

6. Baby S.R., Saifullah B., Rehman F., & Iqbal S.R. (2018). Greener Method for the Removal of Toxic Metal Ions from the Wastewater by Application of Agricultural Waste as an Adsorbent. *Water*, 10(10), 1316. <https://doi.org/10.3390/w10101316>
7. Bali M. & Tlili H. (2019). Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, 249–258. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1663-5>
8. Yang X., Zhou T., Ren B. Hursthouse A., & Zhang Y. (2018). Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions. *Sci Rep*, 8, 10717. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29133-y>
9. Fu F, Wang Q (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag* 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
10. Czikkely M., Neubauer E., Fekete I., Ymeri P., & Fogarassy C. (2018). Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. *Water*, 10(10), 1377. <https://doi.org/10.3390/w10101377>
11. Hameed B.H. & Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
12. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., & Gupta V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
13. Ali I. & Gupta V.K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
14. Wu Y., Pang H., Liu Y., Wang X., Yu S., Fu D., Chen J., & Wang X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
15. Mauter M.S., Elimelech M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843–5859. <https://doi.org/10.1021/es8006904>
16. Bradder P., Ling S.K., Wang S., & Liu S. (2011) Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), 138–141. <https://doi.org/10.1021/jc101049g>
17. Хандорин Г.П., Дубов Г.И., Мазин В.И., Макотченко В.Г. (2010). Синтез и применение наноструктурированного графита. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 316(3), 5–11.
18. Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2019). Получение малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутиловом спирте. *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля*, 25(7), 169–174.
19. Voitash A.A., Vishnevsky V.Yu., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Muratov A.V., Eresko A.B., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Volkova G.K., & Savoskin M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications*. In: *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25–28).
20. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. (2006). Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов. *Рос. хим. ж.*, L(1), 75–78.
21. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И (2010) Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
22. Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мочалин В.Н., Панченко Б.В. (2003). Сорбция индустриального масла вспученным графитом. *Журнал прикладной химии*, 76(6), 936–938.
23. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Осипов М.И., Чичирко О.П. (2004). Формирование консолидированного слоя системы углеродный сорбент-нефть при сборе нефти с места

- аварийного разлива. *Журнал прикладной химии*, 77(2), 327–332.  
<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47>
24. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2020). Очистка воды от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита для орошения сельскохозяйственных угодий. *Научно-агрономический журнал*, 110(3), 4–8.  
<https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Verestneva Yu. V., Raksha E. V., Voitash A. A., Arzumanyan G. M., & Savoskin M. V. (2020). Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics: Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ересько А.Б., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В. (2019). Сорбционные свойства терморасширенного графита нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. *Химическая безопасность*, 3(5), 39–48.  
<https://doi.org/10.25514//CHS.2019.Special.2>
27. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневицкий В.Ю., Майданик А.А., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н. Савоськин М.В. (2017). Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита. *Химическая физика и мезоскопия*, 19(3), 448–453.
28. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневицкий В.Ю., Майданик А.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2018). Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита. *Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля*, 11(5), 191–197.
29. Муравьев А.Г. (2018). *Руководство по анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки*. СПб.: «Крисмас+».
30. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
31. Нецкина О.В. (2015). *Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие*. Новосибирск: РИЦ НГУ.
32. Грег С., Синг К. (1984). *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. 2-е изд. М.: Мир.
33. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Давыдова А.А., Савоськин М.В. (2020). Исследование сорбции ароматических соединений из водных растворов терморасширенным графитом. *Химическая безопасность*, 4(1), 144–156.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17010>
34. Do Q., Choi S., Kim H., & Kang S. (2019). Adsorption of Lead and Nickel on to Expanded Graphite Decorated with Manganese Oxide Nanoparticles. *Appl. Sci.*, 9, 5375: 1–15.  
<https://doi.org/10.3390/app9245375>
35. Mobasherpour I., Salahi E., & Pazouki M. (2012). Comparative of the removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian J. Chem.*, 5, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
36. Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nghiem L.D., Hai F.I., Vigneswaran S., & Nguyen T.V. (2014). Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresour. Technol*, 160, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>
37. Osinska M. (2017). Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *J. Sol Gel Sci. Technol*, 81, 678–692.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4256-0>
38. Gao Z., Badosz T.J., Zhao Z., Han M., & Qiu J. (2009). Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater*, 167, 357–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>
39. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2019. 32 с.

40. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 12 с.
41. Гигиенический норматив 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
42. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2002.

References:

1. Baby, R., Saifullah, B., & Hussein, M.Z. (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341) <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
2. Kim, S.J., Ko, S.H., Kang, K.H., & Han, J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 297–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34>
3. Wang, Y., Guo, L., Qi, P., Liu, X., & Wei, G. (2019). Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Based Hybrid Materials for Water Purification: A Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 9(8), 1123. <https://doi.org/10.3390/nano9081123>
4. Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., & Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
5. Yousif, S.A., Sulaymon, A.H., & Al-Faize, M.M. (2013). Experimental and theoretical investigations of lead mercury chromium and arsenic biosorption onto dry activated sludge from wastewater. *International Review of Chemical Engineering*. 5. 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.034>
6. Baby, S.R., Saifullah, B., Rehman, F., & Iqbal, S.R. (2018). Greener Method for the Removal of Toxic Metal Ions from the Wastewater by Application of Agricultural Waste as an Adsorbent. *Water*, 10(10), 1316. <https://doi.org/10.3390/w10101316>
7. Bali, M., & Tlili, H. (2019). Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 249–258. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1663-5>
8. Yang, X., Zhou, T., Ren, B. Hursthouse A., & Zhang Y. (2018). Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions. *Sci Rep*, 8, 10717. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29133-y>
9. Fu, F, & Wang, Q (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag* 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
10. Czikkely, M., Neubauer, E., Fekete, I., Ymeri, P., & Fogarassy, C. (2018). Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. *Water*, 10(10), 1377. <https://doi.org/10.3390/w10101377>
11. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
12. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I. V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., & Gupta, V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>

13. Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
14. Wu, Y., Pang, H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., & Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
15. Mauter, M.S., & Elimelech, M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843–5859. <https://doi.org/10.1021/es8006904>
16. Bradder, P., Ling, S.K., Wang, S., & Liu, S. (2011) Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), 138–141 <https://doi.org/10.1021/je101049g>
17. Handorin, G.P., Dubov, G.I., Mazin, V.I., & Makotchenko, V.G. (2010). Synthesis and application of nanostructured graphite. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov = News of Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering*, 316(3), 5–11 (in Russ.).
18. Davydova, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2019). Production of the few-layer graphene particles from thermally expanded graphite in tert-butanol. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 25(7), 169–174 (in Russ.).
19. Voitash, A.A., Vishnevsky, V.Yu., Berestneva, Yu.V. Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications. In: Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25–28).
20. Chesnokov, N.V., Kuznetsov, B.N., Mikova, N.M., & Drozdov, V.A. (2006). Sorption properties of composites based on thermally expanded graphites. *Russian Journal of General Chemistry*, L(1), 75–78 (in Russ.).
21. Sorokina, N.E., Avdeev, V.V., Tihomirov, A.S., Lutfullin, M.A., & Saidaminov, M.I. (2010) *Composite Nanomaterials Based on Intercalated Graphite*. M.: Lomonosov Moscow State University (in Russ.).
22. Savos'kin, M.V., Yaroshenko, A.P., Mochalin, V.N., & Panchenko B.V. (2003). Sorption of industrial oil by expanded graphite. *Russ. J. Appl. Chem.*, 76(6), 936–938. <https://doi.org/10.1023/A:1026315707819>
23. Samoilov, N.A., Khlestkin, R.N., Osipov, M.I. & Chichirko, O.P. (2004). Formation of Consolidated Bed by Carbon Sorbent and Oil in Removal of Spilled Oil. *Russ. J. Appl. Chem.*, 77(2), 327–332. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47>
24. Voitash, A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., & Savoskin, M.V. (2020). Water purification for agricultural grounds irrigation from petroleum products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Scientific Agronomy Journal*, 110(3), 4–8. (in Russ). <https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Voitash, A.A., Arzumanyan, G.M., & Savoskin, M.V. (2020) Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics: Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Davydova, A.A., Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). Sorption properties of thermally expanded graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(5), 39–48 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.Special.2>
27. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevsky, V.Yu., Maydanik, A.A., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2017). Carbon nanoparticles based

- on new triple graphite cointercalation compounds. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopics*, 19(3), 448–453 (in Russ.).
28. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevskij, V. Yu., Majdanik, A.A., Volkova, G.K., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2018). New triple graphite cointercalation compounds. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 11(5), 191–197 (in Russ.).
  29. Muravyov, A.G. (2018) *Water analysis guide. Drinking and natural water, soil extracts*. St. Petersburg.: «Krismas+» (in Russ.).
  30. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
  31. Netskina, O.V. (2015). *Adsorption from solutions on a solid surface: a training manual*. Novosibirsk: RIC NSU (in Russ.).
  32. Gregg, S.J., & Sing S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage*. London.: Academic Press.
  33. Voitash, A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Davydova, A.A., & Savoskin, M.V. (2020). Study of sorption of aromatic compounds from aqueous solutions by thermally expanded graphite. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 144–156. (in Russ.).
  34. Do Q., Choi S., Kim H., & Kang S. (2019). Adsorption of Lead and Nickel on to Expanded Graphite Decorated with Manganese Oxide Nanoparticles. *Appl. Sci.*, 9, 5375: 1–15. <https://doi.org/10.3390/app9245375>
  35. Mobasherpour I., Salahi E., & Pazouki M. (2012). Comparative of the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian J. Chem.*, 5, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
  36. Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nghiem L.D., Hai F.I., Vigneswaran S., & Nguyen T.V. (2014). Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresour. Technol.*, 160, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>
  37. Osinska M. (2017). Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 81, 678–692. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4256-0>
  38. Gao Z., Badosz T.J., Zhao Z., Han M., & Qiu J. (2009). Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 167, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>
  39. GOST [State Standard] 31861-2012. Water. General requirements for sampling. M.: Standartinform, 2019. 32 p. (in Russ.).
  40. GOST (State Standard) 17.1.5.05-85. Nature protection. Hydrosphere. General requirements for surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation sampling. M.: IPK Izdatelstvo stanartov, 2003. 12 p. (in Russ.).
  41. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water objects of drinking and cultural-domestic water use. 2003. (in Russ.).
  42. SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Hygienic requirements for provision of safety of hot water supply systems. (in Russ.).