

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26-162:543.241

Оригинальная статья

ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГРУПП КИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА В ОКСИДЕ ГРАФИТА

Н.В. Алемасова, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, Л.А. Прокофьева

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

283114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

alemasova.nv@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.006

Аннотация: Титриметрический метод Боэма при определении общего количества кислотных групп в оксиде графита по Хаммерсу дает искаженные результаты. Установлено, что дополнительная кислотность водной фазы суспензии оксида графита по Хаммерсу обусловлена интеркалированной серной кислотой. Добавление щелочи при кислотном-основном титровании сопровождается реакцией декарбонирования оксида графита по Хаммерсу. Для водной суспензии оксида графита по Броди подобного не наблюдается.

Ключевые слова: оксид графита, кислотные функциональные группы, циклическое кислотное-основное титрование.

1. Введение

Оксид графита впервые был синтезирован в конце XIX века, однако интерес к нему резко возрос в последнее время в связи с открытием графена и его производных. Оксид графита в исходном или частично восстановленном виде может быть использован в производстве прозрачных проводящих пленок (солнечные элементы, жидкокристаллические устройства, химические сенсоры и пр.) [1, 2], в качестве гасителя флуоресценции в биосенсорах [3], в качестве полупроницаемой мембраны для опреснения воды [4], а также может быть предшественником эффективных противораковых препаратов [5].

В структуре оксида графита (ОГ) обнаружены различные кислородсодержащие функциональные группы: гидроксильные, эпоксидные [6, 7], карбонильные [6-8], пероксидные, минорные количества карбоксильных [9] и лактонных групп [10]. Наличием таких групп обусловлены ионообменные, кислотные-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида графита. В случае применения самого оксида графита знание количества и состава функциональных групп на его поверхности является актуальной задачей.

Обычной практикой для определения количества функциональных групп кислотного характера в углеродных материалах (окисленных активированных углях, гуминовых и фульвокислотах, функционализированных нанотрубках и графеноподобных частицах, оксиде графита и пр.) является применение титриметрических методов, в

частности классического метода обратного титрования Боэма [11]. Он включает обработку водной суспензии исследуемого материала основаниями различной силы ($NaOH, Na_2CO_3, NaHCO_3$) с последующим титрованием непрореагировавшего реагента кислотой с различными способами фиксирования точки эквивалентности (визуальным, потенциометрическим, кондуктометрическим). Полагают, что $NaHCO_3$ взаимодействует только с карбоксильными группами, Na_2CO_3 нейтрализует более кислые карбоксильные, лактонные, лактольные и ангидридные группы [11], а с $NaOH$ взаимодействуют все ранее перечисленные, а также фенольные группы. В настоящее время метод Боэма модифицирован, сделаны попытки его стандартизации и унификации [12, 13].

Тем не менее, количественное определение кислородсодержащих групп в оксиде графита сопряжено с рядом проблем. Во-первых, сложность и отчасти непостоянство структуры самого объекта исследования: на состав оксида графита влияют как технические характеристики используемого графита, так и тип окислителя, условия проведения синтеза и пр. Во-вторых, разработанные методы определения функциональных групп органических соединений [14] не лишены недостатков, связанных с особенностями протекания реакций взаимодействия реагентов с другими функциональными группами, присутствующими на поверхности оксида графита. В-третьих, следует учитывать возможность протекания побочных реакций, приводящих к изменению состава функциональных групп, например, появление таутомерных форм, которые возможны в сопряженных ароматических соединениях. Также следует учитывать, что оксид графита является нерастворимым в воде высокомолекулярным полиэлектролитом, а значит необходимо учитывать длительность установления равновесного значения pH титруемого раствора и влияние ионной силы раствора.

Для объяснения кислотных свойств водных суспензий оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса, авторы [15] предложили новую «динамическую структурную модель» оксида графита, согласно которой оксид графита изначально практически не содержит кислотных групп, но взаимодействие его с водой сопровождается разрушением графитовой плоскости, разрывом $C-C$ связей и дополнительной генерацией ионов гидроксония. Такой взгляд на строение и свойства оксида графита может ограничивать применение титриметрических методов для количественной оценки его степени функционализации (а также, видимо, и других методов анализа, предусматривающих контакт оксида графита с водой).

Понимание физико-химических процессов, происходящих с оксидом графита при его взаимодействии с другими веществами (вода, растворы

щелочей) позволит использовать более подходящие методы для исследования его свойств, что в свою очередь позволит расширить области применения оксида графита в нанотехнологии. Поэтому целью данной работы было исследование поведения оксида графита, синтезированного разными методами, при его кислотно-основном титровании, и выяснение применимости титриметрического метода Боэма для определения содержания кислотных групп в оксиде графита.

2. Материалы и методы

В предлагаемой работе рассмотрено определение общего содержания кислотных групп титрованием раствором $NaOH$. Использовался очищенный природный чешуйчатый графит Formula BT 2935APH (не менее 90% (по массе) частиц имеют размер не более 32 мкм, содержание углерода 99,95%, Superior Graphite Co, USA), концентрированную H_2SO_4 ($\rho = 1,83$ г/см³, х.ч., Сигма ТЕК), $NaNO_3$ (ч., Реахим), $KMnO_4$ (ч., Сакский химзавод), H_2O_2 (30%, ч.д.а., Асохим), $KClO_3$ (ч., Люминоформ), $NaOH$ (ч.д.а., РусХим), HCl (стандарт-титр, 0,1 М, Новохим). Дымящую азотную кислоту получали согласно [16].

Оксид графита по модифицированному методу Броди (ОГ-Б) [17] получали следующим образом: 1 г графита добавляли к 40 см³ дымящей HNO_3 , охлаждали смесь в ледяной бане, при непрерывном перемешивании медленно вносили 16 г $KClO_3$, перемешивали при $0 \div 2^\circ C$ в течение 24 ч, затем выдерживали при $55 \pm 5^\circ C$ в течение 24 ч. Затем к реакционной массе добавляли охлажденную дистиллированную воду, продукт центрифугировали и декантировали. Операцию повторяли до нейтральной реакции промывных вод. Оксид графита высушивали в сушильном шкафу при $50^\circ C$. Для синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса (ОГ-Х) [18] к 1 г графита добавляли 0,5 г $NaNO_3$, 23 см³ концентрированной H_2SO_4 , охлаждали смесь в ледяной бане до $0^\circ C$, при непрерывном перемешивании медленно вносили 3 г $KMnO_4$, выдерживали при $0 \div 2^\circ C$ в течение 35 мин. Окисление графита проводили при температуре $50^\circ C$ в течение 30 мин. К реакционной смеси добавляли 46 см³ дистиллированной воды, нагревали до $90 \div 95^\circ C$ в течение 15 мин. Затем добавляли 140 см³ охлажденной дистиллированной воды и 50 см³ 3% водного раствора H_2O_2 . Оксид графита отделяли от реакционной смеси центрифугированием и декантацией. Далее таким способом промывали продукт один раз 2,5% раствором HCl и дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Оксид графита высушивали в сушильном шкафу при $50^\circ C$.

Дополнительную промывку ОГ-Х с целью отделения серной кислоты проводили следующим образом: навеску ОГ-Х, массой 50 мг смешивали с 40 см³ 0,1 М раствора *NaCl*, выдерживали в течение суток и затем фильтровали. Определение содержания серы в полученном фильтрате проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра IRIS Intrepid II XSP Duo (Thermo Electron Co, США).

Исследование декарбоксилирующего влияния щелочи проводили следующим образом: к водным суспензиям ОГ-Х и ОГ-Б добавляли 0,1 М *NaOH* до *pH* 11, и барботировали реакционную смесь потоком аргона в течение 2 ч. Далее добавляли избыток 0,1 М *HCl* и поглощали выделяющийся углекислый газ насыщенным раствором *Ba(OH)₂*.

Потенциометрическое кислотное-основное титрование проводили с использованием *pH/ISE*-метра ORION 720A plus (Thermo Electron Co, США) и стеклянного электрода Metrohm 6.0259.100. Для получения водных суспензий оксида графита (1 мг/см³) навеску образца смешивали с 0,1 М раствором *NaCl*. Раствор 0,1 М *HCl* готовили из стандарт-титра. Титрованный раствор 0,1 М *NaOH* готовили согласно ГОСТ [19]. С целью защиты от углекислого газа титрование проводили в герметичной ячейке при постоянном барботировании реакционной смеси потоком аргона.

3. Результаты и обсуждение

Образцы оксида графита, полученные с использованием разных окислителей, отличаются поведением в водной среде. Было проведено прямое (*NaOH*) и обратное (*HCl*) титрование его водных суспензий. Поскольку оксид графита является высокомолекулярной поликислотой, для создания постоянной ионной силы титрование проводили в присутствии *NaCl*. Впрочем, этим обстоятельством иногда пренебрегают и не учитывают изменение ионной силы в процессе титрования [15, 20]. Замечено, что добавление *NaCl* приводит к уменьшению значения *pH* суспензий всех образцов оксида графита (см. рис. 1). Видно, что для корректного измерения *pH* в водных суспензиях оксида графита достаточно обеспечить ионную силу 0,1 М *NaCl*. Все дальнейшие исследования проводили в 0,1 М растворе *NaCl*. Кислотность водных суспензий двух типов оксида графита отличается. Исходное значение *pH* водной суспензии ОГ-Б (1 мг/см³, 0,1 М *NaCl*) составляет 4,2, тогда как суспензия ОГ-Х такой же концентрации более кислая *pH* 3,0. Для выяснения причины такого различия образец ОГ-Х был дополнительно промыт дистиллированной водой и проведено титрование фильтрата после

отделения ОГ-Х. Характер кривой титрования соответствует титрованию сильной кислоты. Кислотность повторно суспендированного в воде осадка ОГ-Х (pH 4,2) совпадает с кислотностью водной суспензии ОГ-Б. Количество серной кислоты, удерживаемой в межслоевом пространстве ОГ-Х, определенное методами кислотно-основного титрования и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (по сере), совпадает и составляет 0,5 ммоль/г.

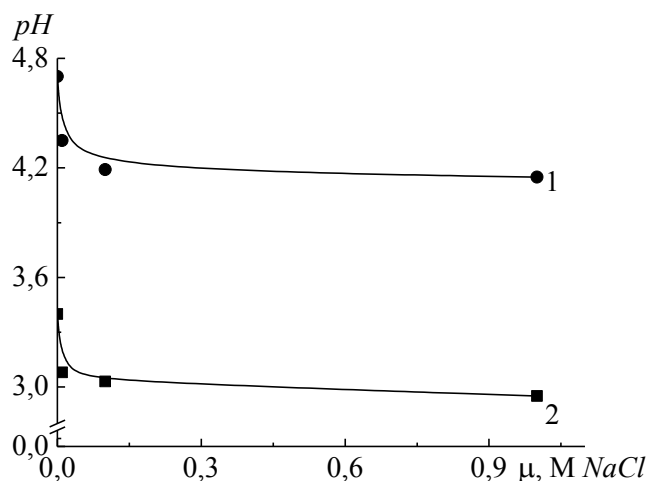


Рис. 1. Зависимость pH водных суспензий от концентрации μ раствора $NaCl$: кривая 1 – ОГ-Б, кривая 2 – ОГ-Х.

Таким образом, различие в кислотности водных суспензий оксида графита, синтезированных по разным методам, связано не с наличием более кислых функциональных групп в ОГ-Х, а с тем, что он содержит остатки труднолетучей серной кислоты, которая высвобождается из межслоевого пространства при приготовлении водной суспензии ОГ-Х. Синтез ОГ-Б ведут в азотной кислоте, которая легко удаляется на стадии высушивания.

На рис. 2, 3 приведены интегральные и дифференциальные кривые прямого и обратного титрования водных суспензий ОГ-Х (после отделения H_2SO_4) и ОГ-Б. На кривых прямого титрования суспензий оксида графита, полученных по обоим методам (кривая 1 на рис. 2, 3), наблюдаются два скачка. Начало первого скачка прямого титрования установить не удастся, т.к. титрование начинается уже с области скачка титрования. Значение pH конца первого скачка титрования для суспензий обоих оксидов графита одинаков и составляет $5,5 \div 5,6$. Диапазоны pH второго скачка титрования для суспензий ОГ-Х и ОГ-Б отличаются и составляют $6,7 \div 8,0$ и $7,6 \div 9,0$, соответственно. Это, очевидно, является проявлением различий химического строения оксидов двух типов. Обратное титрование суспензий выявляет интересные детали (кривая 2 на рис. 2, 3). При титровании суспензии ОГ-Х pH обоих скачков сдвигаются в более

щелочную сторону (pH 5,1÷7,0 и 8,2÷9,2). Тогда как при обратном титровании суспензии ОГ-Б сдвиг скачков не наблюдается (pH 4,4÷6,0 и 7,8÷9,2), т.е. кривые прямого и обратного титрований суспензии ОГ-Х образуют петлю гистерезиса. Такое поведение наблюдается при медленных количественных взаимопревращениях, например, таутомерных форм [21].

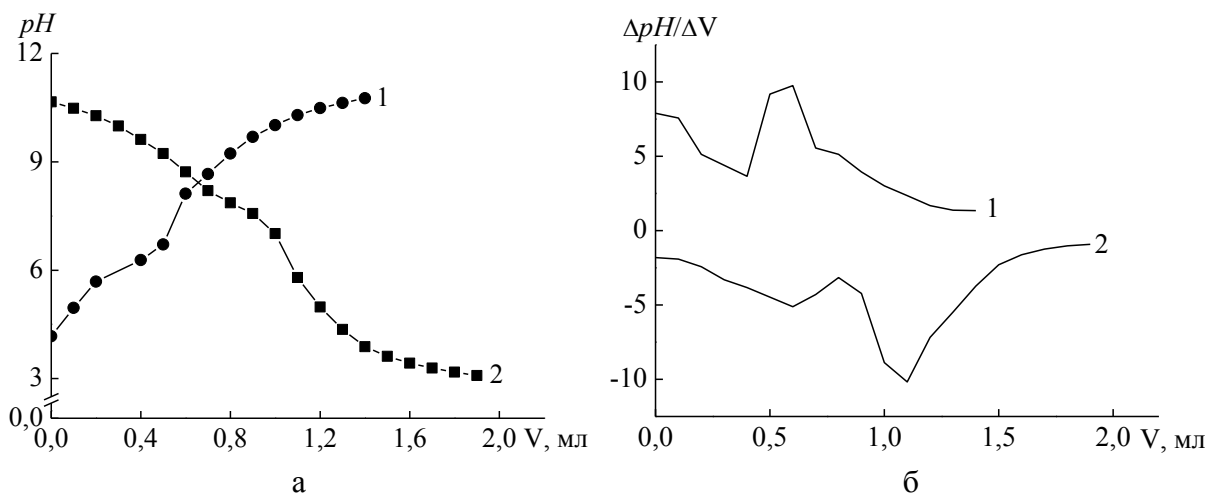


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые прямого (1) и обратного (2) титрования водной суспензии ОГ-Х.

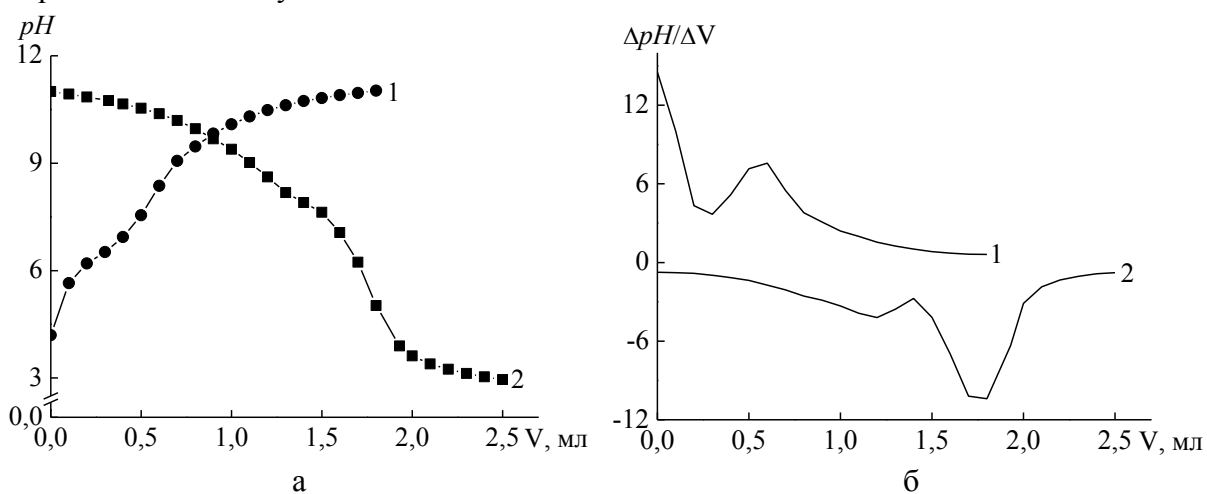


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые прямого (1) и обратного (2) титрования водной суспензии ОГ-Б.

Авторы [15] утверждают, что при добавлении щелочи к водной суспензии оксида графита по методу Хаммера происходит образование CO_2 в результате декарбонирования оксида графита. Действительно, при обработке раствором щелочи водной суспензии ОГ-Х образуется CO_2 , причем выделение углекислого газа наблюдается и после повторной обработки щелочью. Обработка раствором щелочи суспензии ОГ-Б не приводит к выделению CO_2 . Результаты определения общего содержания функциональных кислотных групп в суспензиях ОГ представлены в

Таблице 1.

Таблица 1. Общее содержание кислотных групп в оксиде графита, определенное по результатам титрования (доверительная вероятность 0,95, число измерений 4)

Образец оксида графита	Общее содержание кислотных групп *, ммоль/г	
	прямое титрование	обратное титрование
ОГ-Х	2,56±0,20	2,06±0,16
ОГ-Х (после отделения H_2SO_4)	1,29±0,12	0,88±0,08
ОГ-Б	1,30±0,10	1,19±0,09

* из расчета, что все функциональные группы одноосновные.

Видно, что общее количество функциональных групп кислотного характера в ОГ-Х, определенное по результатам прямого титрования всегда больше, чем определенное по результатам обратного титрования. Причем, значительная доля кислотности ОГ-Х обусловлена наличием серной кислоты. Выделение CO_2 должно было бы приводить к большему расходу кислоты при проведении обратного титрования. Однако это не так. Следует также отметить, что количество кислоты, израсходованное на обратное титрование до первой точки эквивалентности всегда меньше, чем избыток щелочи, добавленный после достижения второй точки эквивалентности при прямом титровании. Возможной причиной такого явления является образование при подщелачивании суспензии ОГ-Х соединений кислого характера. Т.е. процесс взаимодействия ОГ-Х с щелочами не ограничивается только образованием углекислого газа, а носит гораздо более сложный характер, являющийся предметом дальнейших исследований.

При титровании суспензии ОГ-Б подобные явления не наблюдаются. Общее содержание групп кислотного характера в ОГ-Б по результатам прямого и обратного титрований одинаково в пределах погрешности.

4. Заключение

При исследовании свойств наноматериалов, одним из которых является оксид графита, необходимо учитывать его высокую реакционную способность и применение традиционных аналитических методов исследования его свойств не всегда может увенчаться успехом. Таким образом, интеркалирование с последующим деинтеркалированием серной кислоты в ОГ-Х и выделение CO_2 при взаимодействии ОГ-Х с растворами щелочей приводит к неправильным результатам титриметрического определения общего количества кислотных групп в ОГ-Х по методу Бозма. При этом для оксида графита, синтезированного по методу Броди, применимость метода Бозма не вызывает сомнений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами

Библиографический список:

1. **Cai, B.** Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor / B. Cai, S. Wang, L. Huang, et al. // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – I. 3. – P. 2632-2638.
2. **Becerril, H.A.** Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, et al. // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – I. 3. – P. 463-470.
3. **Wang, Y.** Aptamer/graphene oxide nanocomplex for *in situ* molecular probing in living cells / Y. Wang, Z. Li, D. Hu, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – I. 27. – P. 9274-9276.
4. **Joshi, R.K.** Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes / R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, et al. // *Science* – 2014. – V. 343. – I. 6172. – P. 752-754.
5. **Yang, X.** Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity / X. Yang, Y. Wang, X. Huang, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – I. 10. – P. 3448-3454.
6. **Buchsteiner, A.** Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering / A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – I. 45. – P. 22328-22338.
7. **Lerf, A.** Structure of graphite oxide revisited / A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102. – I. 23. – P. 4477-4482.
8. **Szabó, T.** Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – I. 11. – P. 2740-2749.
9. **Papaianina, O.S.** Graphite oxide – stages of formation and a new view on its structure / O.S. Papaianina, M.V. Savoskin, A.N. Vdovichenko, et al. // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2013. – V. 49. – I. 2. – P. 88-95.
10. **Gao, W.** New insights into the structure and reduction of graphite oxide / W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan // *Nature Chemistry*. – 2009. – V. 1. – I. 5. – P. 403-408.
11. **Boehm, H.P.** Some aspects of the surface chemistry of carbon-blacks and other carbons / H.P. Boehm // *Carbon*. – 1994. – V. 32. – I. 5. – P. 759-769.
12. **Goertzen, S.L.** Standardization of the Boehm titration. Part I. CO_2 expulsion and endpoint determination / S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, et al. // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – I. 4. – P. 1252-1261.
13. **Oickle, A.M.** Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / A.M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, et al. // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – I. 12. – P. 3313-3322.
14. **Сиггия, С.** Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггия, Дж.Г. Ханна; пер. с англ. А.П. Сергеева. – М.: Химия, 1983. – 672 с.
15. **Dimiev, A.M.** Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model / A.M. Dimiev, L.B. Alemany, J.M. Tour // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – I. 1. – P. 576-588.
16. **Коростелев, П.П.** Реактивы для технического анализа / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1988. – 384 с.
17. **Brodie, B.C.** On the atomic weight of graphite / B.C. Brodie // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1859. – V. 149. – P. 249-259.

18. **Hammers Jr, W.S.** Preparation of graphitic oxide / W.S. Hammers Jr, R.E. Offeman // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – V. 80. – I. 6. – P. 1339.
19. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования: ГОСТ 25794.1-83; – введ. 01.07.1984.
20. **Konkena, B.** Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements / B. Konkena, S. Vasudevan // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2012. – V. 3. – I. 7. – P. 867-872.
21. **Альберт, А.** Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент; пер. с англ. Е.Ю. Беляева и др.; под ред. Б.А. Порай-Кошица. – Л.: Химия, 1964. – 180 с.

References:

1. **Cai, B.** Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor / B. Cai, S. Wang, L. Huang, et al. // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – I. 3. – P. 2632-2638.
2. **Becerril, H.A.** Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, et al. // ACS Nano. – 2008. – V. 2. – I. 3. – P. 463-470.
3. **Wang, Y.** Aptamer/graphene oxide nanocomplex for *in situ* molecular probing in living cells / Y. Wang, Z. Li, D. Hu, et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – I. 27. – P. 9274-9276.
4. **Joshi, R.K.** Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes / R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, et al. // Science – 2014. – V. 343. – I. 6172. – P. 752-754.
5. **Yang, X.** Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity / X. Yang, Y. Wang, X. Huang, et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – I. 10. – P. 3448-3454.
6. **Buchsteiner, A.** Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering / A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – I. 45. – P. 22328-22338.
7. **Lerf, A.** Structure of graphite oxide revisited / A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – I. 23. – P. 4477-4482.
8. **Szabó, T.** Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, et al. // Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – I. 11. – P. 2740-2749.
9. **Papaianina, O.S.** Graphite oxide – stages of formation and a new view on its structure / O.S. Papaianina, M.V. Savoskin, A.N. Vdovichenko, et al. // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2013. – V. 49. – I. 2. – P. 88-95.
10. **Gao, W.** New insights into the structure and reduction of graphite oxide / W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan // Nature Chemistry. – 2009. – V. 1. – I. 5. – P. 403-408.
11. **Boehm, H.P.** Some aspects of the surface chemistry of carbon-blacks and other carbons / H.P. Boehm // Carbon. – 1994. – V. 32. – I. 5. – P. 759-769.
12. **Goertzen, S.L.** Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination / S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, et al. // Carbon. – 2010. – V. 48. – I. 4. – P. 1252-1261.
13. **Oickle, A.M.** Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / A.M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, et al. // Carbon. – 2010. – V. 48. – I. 12. – P. 3313-3322.
14. **Siggia, S.** Quantitative organic analysis via functional groups / S. Siggia, J.G. Hanna.

- 4th ed. – New York, Chichester, Brisbane, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1979. – 883 p.
15. **Dimiev, A.M.** Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model / A.M. Dimiev, L.B. Alemany, J.M. Tour // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – I. 1. – P. 576-588.
16. **Korostelev, P.P.** Reagents for technical analysis / P.P. Korostelev. – M.: Metallurgiya, 1988. – 384 p. (In Russian).
17. **Brodie, B.C.** On the atomic weight of graphite / B.C. Brodie // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1859. – V. 149. – P. 249-259.
18. **Hammers Jr, W.S.** Preparation of graphitic oxide / W.S. Hammers Jr, R.E. Offeman // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – V. 80. – I. 6. – P. 1339.
19. Reagents Methods for preparing titrated solutions for acid-base titration: GOST 25794.1-83; – vved. 01.07.1984. (In Russian).
20. **Konkena, B.** Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements / B. Konkena, S. Vasudevan. // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2012. – V. 3. – I. 7. – P. 867-872.
21. **Al'bert, A.** Acids and bases ionization constants / A. Al'bert, E. Serzhent; per. s angl. E.Yu. Belyaeva et al.; pod red. B.A. Poraj-Koshica. – L.: Khimiya, 1964. – 180 p. (In Russian).

Original paper

LIMITATIONS IN TITRIMETRIC DETERMINATION OF ACID GROUPS IN GRAPHITE OXIDE

N.V. Alemasova, M.V. Savoskin, A.N. Vdovichenko, L.A. Prokofieva

*Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk,
Ukraine*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.006

Abstract: The Boehm titrimetric method gives distorted results when determining total quantity of acid groups total quantity in Hammers' graphite oxide. It was established that the additional acidity of the aqueous phase of the Hammers graphite oxide suspension is due to intercalated sulfuric acid. The adding alkali during the acid-base titration is accompanied by the reaction of Hammers' graphite oxide decarboxylation. Such an effect was not observed for an aqueous suspension of Brodie's graphite oxide.

Keywords: *graphite oxide, acid functional groups, cyclic acid-base titration.*

Алемасова Наталья Витальевна – к.х.н., старший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Савоськин Михаил Витальевич – к.х.н., старший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Вдовиченко Александр Николаевич – к.х.н., старший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Прокофьева Людмила Алексеевна – ведущий инженер, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Natalya V. Alemasova – Ph.D., Senior Researcher, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Michael V. Savoskin – Ph.D., Senior Researcher, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Alexander N. Vdovichenko – Ph.D., Senior Researcher, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Lyudmila A. Prokofieva – Lead Engineer, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Поступила в редакцию/received: 05.09.2019; после рецензирования/ revised: 16.10.2019; принята/accepted 15.11.2019.