

УДК 544.72, 544.77

A Comparative Study of Features of Sorption of N-Buthylxanthate and Dibuthyldixanthogen Onto Metallic Supports and Rutile Using *in situ* Atomic Force Spectroscopy

Anton A. Karacharov* and Maxim N. Likhatski

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 13.02.2019, received in revised form 12.04.2019, accepted 26.08.2019

*An interaction of potassium buthylxanthate and of dibuthyldixanthogen with metallic Ti, stainless steel and α -TiO₂ surfaces was studied. Contact angle measurements by sessile drop technique showed that the treatment of initial substrate surfaces with potassium buthylxanthate aqueous solution or with dibuthyldixanthogen emulsion render them more hydrophobic. Using *in situ* atomic force spectroscopy, the sorption of surface active substances was shown to give rise to an increase in both adhesive force magnitude and the range within it acts at the approach of cantilever tip to the surface of both hydrophobic and hydrophilic samples. The maximum of both adhesive force and their range, up to 150 nm, took place in case of retract of cantilever tip from sample surface. Force curves are steeper, which related with the formation of nanobubbles on the surfaces of samples under study arising the long-range hydrophobic force of capillary origin. Dibuthyldixanthogen exhibited highly-active reagent properties inducing the formation of nanoscale gas structures on both hydrophobic and, in less extent, hydrophilic surfaces.*

Keywords: nanobubbles, surface, hydrophobic, sorption, potassium buthylxanthate, dibuthyldixanthogen, atomic force spectroscopy, contact angle.

Citation: Karacharov A.A., Likhatski M.N. A comparative study of features of sorption of n-buthylxanthate and dibuthyldixanthogen onto metallic supports and rutile using *in situ* atomic force spectroscopy, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(3), 336-346. DOI: 10.17516/1998-2836-0131.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: AntonKaracharov@ya.ru

Сравнительное исследование особенностей сорбции н-бутилксантогената и дибутилдиксантогена на металлические подложки и рутил с применением *in situ* атомно-силовой спектроскопии

А.А. Карачаров, М.Н. Лихацкий

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*Изучено взаимодействие н-бутилксантогената калия и дибутилдиксантогената с поверхностями ряда субстратов титана, нержавеющей стали и рутила (α -TiO₂). Измерение величины краевого угла смачивания методом сидячей капли показало, что обработка исходных поверхностей образцов растворами бутилксантогената калия и эмульсией дибутилдиксантогена приводит к увеличению их гидрофобности. Методом атомно-силовой спектроскопии *in situ* было показано, что действие ПАВ вызывает увеличение силы притяжения и диапазон ее действия при подводе иглы кантилевера к поверхности как гидрофобных, так и гидрофильных образцов. Наибольшая величина сил притяжения и их дальность действия до 150 нм обнаруживается при отводе иглы кантилевера от поверхности образцов. Силовые кривые имеют характерный ступенчатый вид, обусловленный образованием на поверхности образцов нанопузырьков, вызывающих появление дальнедействующих гидрофобных сил притяжения капиллярной природы. Дибутилдиксантоген проявил себя как высокоактивный реагент, вызывающий образование наноразмерных газовых структур на гидрофобных и, в меньшей степени, на гидрофильных поверхностях.*

Ключевые слова: нанопузырьки, гидрофобность, сорбция, н-бутилксантогенат калия, дибутилдиксантоген, атомно-силовая микроскопия, краевой угол смачивания.

Введение

Среди поверхностных сил гидрофобное притяжение является одним из наиболее важных неспецифических взаимодействий. Они играют ключевую роль как в биологических (самоупорядочение белковых молекул и мембран и т.п.), так и технологических (флотационное разделение руд и минералов, антиобледенительная и антикоррозионная защита конструкционных материалов и др.) системах. Авторы [1] более 35 лет назад впервые провели непосредственное измерение сил гидрофобного притяжения на приборе для измерения поверхностных сил (Surface Force Apparatus (SFA)) и установили, что они на порядок величины превосходят силы вандерваальсового взаимодействия. В дальнейшем силы гидрофобного взаимодействия стали объектом целого ряда исследований, выполненных на приборе SFA, позднее – с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии (АСС). В результате было открыто

исключительное дальноедействие сил гидрофобного взаимодействия, достигающее сотен нанометров [1-4].

В литературе для объяснения сил гидрофобного взаимодействия был предложен целый ряд механизмов и моделей, включающих: а) энтропийное происхождение, обусловленное конформационным переупорядочением соседних молекул воды в пространстве между гидрофобными поверхностями [1, 8, 9]; б) капиллярные силы, проявляющиеся за счет образования мостиков из поверхностных нанопузырьков [10, 11]; в) воздушные полости, образование которых рассматривается как фазовый переход, вызванный разделением гидрофобных поверхностей друг от друга [12-14]; г) корреляцию гидродинамических флуктуаций [15]; д) действие электростатической силы [16]; е) корреляцию флуктуаций поверхностного заряда [17].

В настоящее время образование поверхностных нанопузырьков, по мнению большинства исследователей, рассматривается в качестве основной причины проявления дальноедействия при взаимодействии гидрофобных поверхностей. Хотя первое предположение о существовании поверхностных газовых пузырьков на гидрофобных поверхностях было высказано еще в середине 1990-х годов [10], первое АСМ изображение нанопузырьков было опубликовано в 2000 году [18, 19]. На сегодня существование, широкое распространение и основные свойства газовых наноструктур доказаны и изучены и другими методами.

Недавно с помощью измерений методами АСМ/АСС в воде нами было установлено, что обработка галенита (PbS) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) растворами н-бутилксантогената калия приводит к появлению на их поверхности наноразмерных газовых пузырьков [20]. Возникающие дальноедействующие гидрофобные силы притяжения препятствовали отрыву зонда, а также пузырька воздуха от таких поверхностей. Было высказано предположение, что именно незначительные количества диксантогената, образующиеся на поверхности галенита или осаждающиеся из объема раствора, способствуют формированию поверхностных газовых структур [20].

Дальнейшие исследования влияния обработки микроэмульсий дибутилксантогената на свойства гидрофобной (ВОПГ) и гидрофильной (SiO_2) поверхностей, проведенные методом АСС с коллоидным зондом (микросфера SiO_2), подтвердили данную гипотезу [21]. На полученных в работе [21] АСС кривых наблюдали возникновение дальноедействующих капиллярных сил притяжения большой амплитуды между зондом и подложкой в воде. Наблюдаемое взаимодействие было значительно сильнее при отводе коллоидного зонда, чем при приближении, и на ВОПГ, чем на SiO_2 . При этом влияние диксантогена проявляется при значительно меньших по сравнению с бутилксантогенатом калия, примерно в 10 раз, временах экспозиции даже на поверхности SiO_2 . Таким образом, дибутилдиксантоген проявляет свойства высокоактивного гидрофобизирующего реагента.

В настоящей работе было проведено исследование влияния водных микроэмульсий дибутилдиксантогена в сравнении с действием растворов н-дибутилдиксантогена калия на гидрофобные свойства поверхностей Ti, Fe (слабогидрофобные) и TiO_2 , SiO_2 (гидрофильные). В работе применили *in situ* методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии (АСС). Гидрофильно-гидрофобные свойства исследуемых поверхностей оценивали также *ex situ* путем измерения величины краевого угла смачивания методом сидячей капли.

Экспериментальная часть

Реактивы. В работе использовали очищенный перекристаллизацией из ацетона промышленный *n*-бутилксантогенат калия (KBX). Синтез водных эмульсий дибутилдиксантогената ((BX)₂) проводили окислением *n*-бутилксантогената калия элементарным йодом в водном растворе. Образующийся диксантоген отделяли от маточного раствора и промывали декантацией. Для получения суспензии 2 мкл диксантогена редиспергировали с помощью ультразвука в 100 мл H₂O [21]. Все остальные реактивы, использованные в работе, были не ниже класса ч.д.а.

В качестве субстратов в работе были применены ВОПГ (НТ-МДТ, Москва), металлические пластины титана и нержавеющей стали (08X18H10T) размером 0,7x0,7 см. Поверхность металлических пластин полировали на дисках из древесины березы с пастой из синтетических алмазов с размером зерен 1 и 0,5 мкм. Гидрофильный слой α-TiO₂ (рутила) получали согласно методике [22], путем электрохимического окисления шлифованной стороны Ti пластины в 0,5 моль/л растворе H₂SO₄ при 9 В в течение 30 мин.

Поверхность субстратов очищали от загрязнений перед каждым экспериментом, промывая последовательно гексаном, ацетоном, этиловым спиртом и деионизованной водой.

Исследования методом атомно-силовой спектроскопии (АСС) и микроскопии (АСМ) проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером, в открытой титановой жидкостной ячейке. Образцы для АСС/АСМ-измерений готовили, погружая пластины либо в 0,1 ммоль/л водный раствор KBX на 10 мин, либо в эмульсию диксантогена на 1 мин, затем ополаскивали водой и переносили в ячейку с деионизованной водой. В АСС-исследованиях использовали кремниевые прямоугольные зонды CSG 30 (НТ-МДТ, Москва) с силовой константой 0,06 Н/м² и радиусом кривизны иглы менее 10 нм. Актуальную величину константы жесткости кантилевера определяли *in situ* методом термальных колебаний (thermalmethod) [23] с помощью модуля, встроенного в программное обеспечение микроскопа (Nova 9.2.6). Скорость подвода во всех экспериментах была равна 1 мкм/мин. Получаемые силовые кривые в виде зависимости сигнала DFL, пропорционального вертикальному изгибу кантилевера, от величины выдвигания пьезосканера (ΔZ) были конвертированы в программе SPIP 6.4 (Image Metrology) с получением зависимости силы взаимодействия (нН/м²) от расстояния зонд–образец. Для получения изображений АСМ в полуконтактной моде использовали прямоугольные кантилеверы NSG 30, типичная силовая константа 6 Н/м, резонансная частота в жидкости 110 кГц, радиус кривизны иглы около 10 нм.

Измерение краевых углов смачивания проводили методом сидячей капли при комнатной температуре с использованием автоматизированного оптического анализатора OCA 15EC с температурным датчиком TDC-160 (DataPhysics, Германия). Объем капель деионизованной воды во всех экспериментах был фиксирован и равен 5 мкл, скорость дозирования составляла 1 мкл/с. Для каждого образца проводили как минимум пять параллельных измерений в пяти различных областях на исследуемой поверхности. Данная процедура позволяла минимизировать искажения, вносимые в величину краевого угла смачивания, в связи с возможной неоднородностью поверхности образцов. Получаемые с помощью встроенной камеры изображения профиля капель анализировались с помощью программного пакета SCA (Version 5.0.12 Build 5012).

Результаты

На рис. 1 приведены результаты измерения краевых углов смачивания для нержавеющей стали, Ti, TiO₂ до и после их контакта с растворами ПАВ. Измерения краевых углов проводили методом сидячей капли.

Как видно из представленных данных, исходные поверхности металлов имеют слабо выраженные гидрофобные свойства, а TiO₂ – гидрофильные. Сорбция бутилксантогената калия в течение 10 мин приводит к росту величины краевого угла смачивания у всех исследуемых образцов, и в наибольшей степени для нержавеющей стали, на 13,8°.

Предварительная обработка субстратов эмульсией дибутилдиксантогена в течение 60 с вызывает рост краевого угла смачивания на титане и нержавеющей стали примерно на ту же величину, что и бутилксантогенат калия (КВХ). В случае TiO₂ сорбция диксантогена приводит, наоборот, к незначительному росту гидрофильности поверхности образца, уменьшая значение краевого угла смачивания примерно на 3°. Данное явление может быть связано с тем, что дибутилдиксантоген, сорбируясь на поверхности TiO₂, не образует сплошной пленки, а формирует субмикронные и/или наноразмерные капли, увеличивая тем самым исходную неоднородность поверхности. Согласно работе [24], рост неоднородности гидрофильной поверхности уменьшает величину краевого угла смачивания. Стоит отметить, что метод оценки гидрофильно-гидрофобных свойств по величине краевого угла смачивания отражает лишь усредненные макроскопические свойства

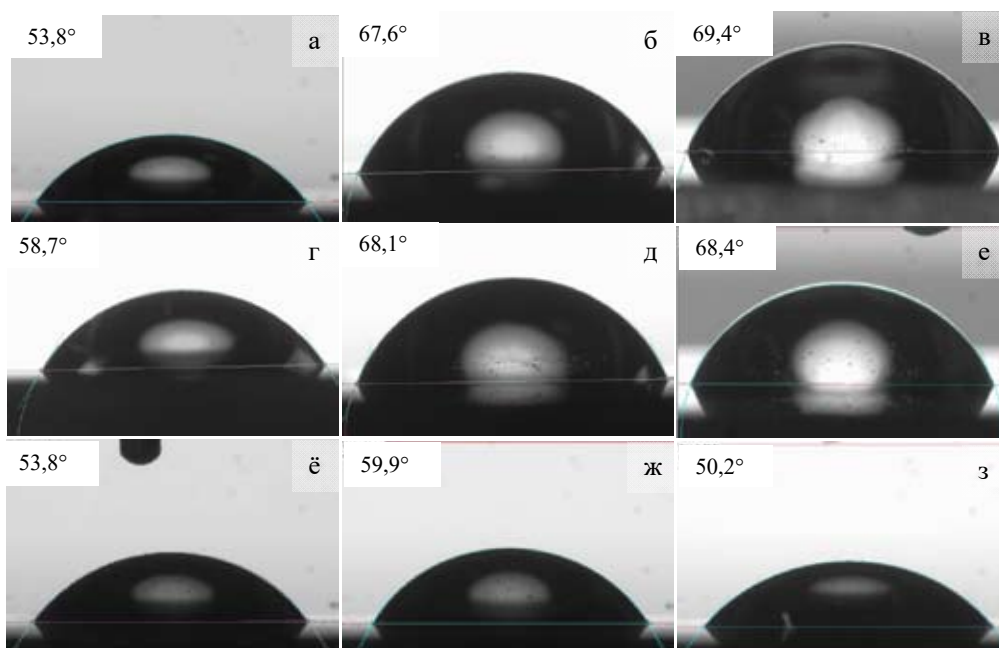


Рис. 1. Характерные изображения капли деионизованной воды на поверхности (а-в) нержавеющей стали, (г-е) металлического титана, (ё-з) рутила до (а, г, ё) и после кондиционирования в 10 mM растворе н-бутилксантогената в течение 10 мин (б, д, ж) либо в эмульсии диксантогена в течение 1 мин (в, е, з)

Fig. 1. Typical images of deionized water drop on stainless steel plate (a-v), metallic Ti (г-е) and α -TiO₂ (ё-з), before (а, г, ё) and after conditioning in 10 mM potassium n-butylxanthate solution for 10 min (б, д, ж), or in dibutylldixanthogen emulsion for 1 min (в, е, з) along with corresponding averaged contact angle values

поверхностей. Для оценки поверхностных гидрофобных дальнедействующих сил притяжения на нано- и субмикронном уровнях нами были применены *in situ* методы АСМ и АСС.

В силу высокой адгезии дибутилдиксантогена к твердым поверхностям время контакта подложек (Ti, Fe, TiO₂) с микроэмульсиями было ограничено, как правило, 1 мин. Более длительный контакт не позволяет осуществить процедуру подвода зонда к поверхности образца, возможно, из-за образования больших капель диксантогена и/или поверхностных газовых структур. В случае раствора н-бутилксантогената калия время сорбции составляло 10 мин.

После обработки подложек растворами ПАВ надежно обнаружить поверхностные продукты взаимодействия с помощью *in situ* полуконтактной АСМ не удастся. Это может указывать на удаление части капель дибутилдиксантогена в процессе промыва образцов или образования тонкой, до нескольких молекулярных слоев, однородной пленки. Кроме того, на АСМ-изображениях наблюдали признаки взаимодействия зонда с поверхностными наноразмерными структурами, приводившего, как кажется, к их смещению или частичному удалению с поверхности образца. В случае TiO₂ этому мешала также субмикронная неоднородность (шероховатость около 60 нм) исходной поверхности субстратов, на фоне которой сложно было выделить вклад от нанопузырьков и/или капель диксантогена.

Характерные зависимости силы взаимодействия иглы кантилевера от расстояния в воде до и после их взаимодействия с растворами ПАВ представлены на рис. 2.

В случае исходных поверхностей при подводе на АСС кривых обнаруживается небольшое притяжение, видимо, электростатической природы. При отводе наблюдается один скачок за счет упругости кантилевера; сила взаимодействия достигает нулевого значения на расстоянии от поверхности чуть более 15 нм.

После десятиминутного контакта металлов с 10 мМ раствором бутилксантогената калия при подводе возникают значительные силы притяжения, а скачок зонда в контакт наблюдается на большем расстоянии, примерно 25 нм. Силы притяжения особенно велики при отрыве и удалении зонда от поверхности, а их дальнедействие достигает величины для Ti и нержавеющей стали соответственно 50 и 100 нм. Кривые отвода имеют сложную форму, как правило, с несколькими ступеньками. В случае поверхности α-TiO₂ кривые АСС (рис. 2e) демонстрируют схожий характер взаимодействия, но величина сил притяжения и их радиус действия несущественно отличаются от таковых для исходной поверхности рутила (рис. 2в).

После 60 с кондиционирования в микроэмульсии дибутилдиксантогена происходит значительное увеличение сил притяжения при подводе к поверхности металлов и оксида титана. Кривые отвода демонстрируют увеличение абсолютной величины дальнедействия сил притяжения, особенно для поверхности стали. В случае поверхности TiO₂ происходит незначительное увеличение абсолютной величины сил притяжения при практически неизменном их дальнедействии.

Обсуждение

Изменения силовых кривых подвода и, еще в большей степени, кривых отвода, возникающие после сорбции изученных ПАВ, могут определяться рядом факторов, включая электро-

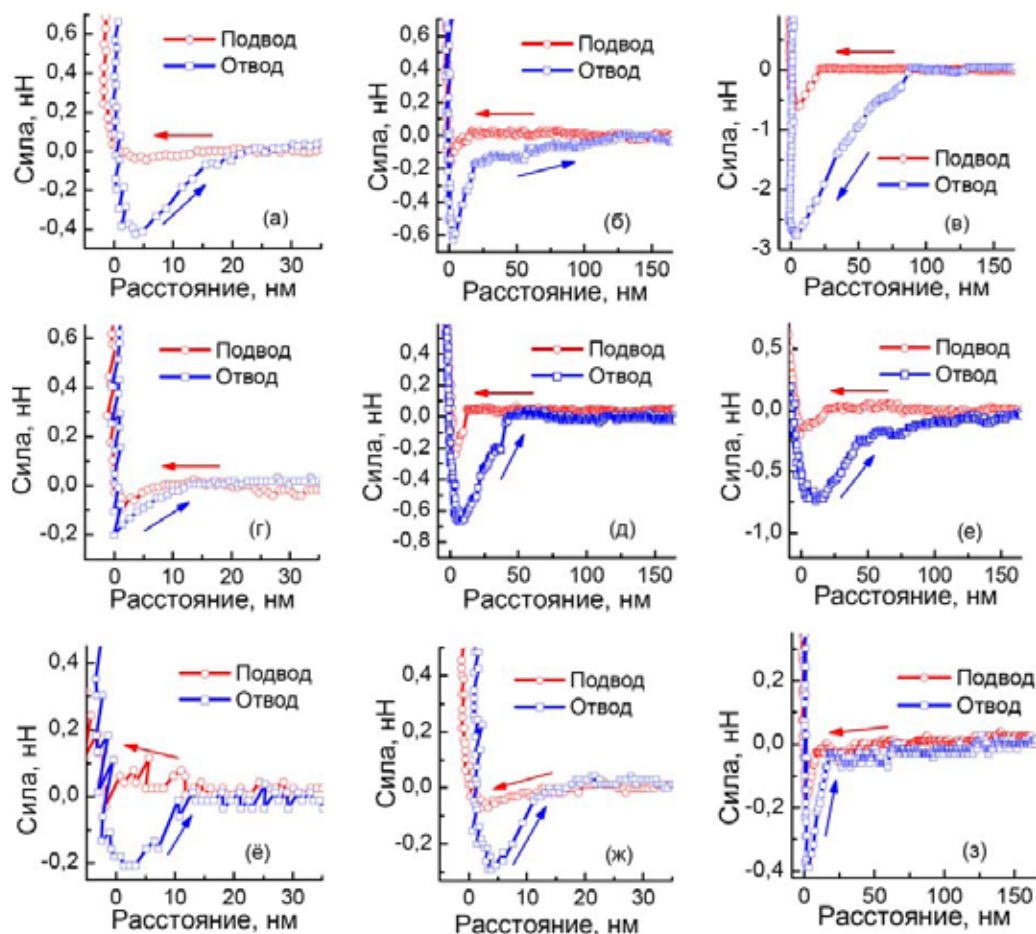


Рис. 2. Типичные атомно-силовые спектры, характеризующие взаимодействие поверхностей нержавеющей стали (а-в), Ti (г-е) и α -TiO₂ (ё-з) с острием иглы кантилевера до (а, г, ё) и после обработки раствором 10 мМ н-бутилксантогената калия в течение 10 мин (б, д, ж) либо эмульсией дибутилдиксантогена в течение 1 мин (в, е, и), полученные в жидкости

Fig. 2. Representative AFM force vs separation distance curves between stainless steel (a-в), metallic Ti (г-е) and α -TiO₂ (г-е), and cantilever tip in deionized water before (а, г, ё) and after conditioning in 10 mM potassium n-butylxanthate solution for 10 min (б, д, ж), or in dibutylthiodixanthogen emulsion for 1 min (в, е, и)

статическое взаимодействие, электрохимическое окисление ксантогенат-ионов с образованием диксантогена, генерацию воздушных нанопузырьков, усиление шероховатости рельефа за счет появления продуктов окисления металлов и/или ксантогенат-ионов и т.д.

Все изученные поверхности в водном растворе до обработки собирателями заряжены отрицательно (изоэлектрическая точка Ti = 2 [25], Fe = 3,2-4 [26], TiO₂ = 6 [27]), тогда как рН деионизованной воды 5,5, растворов ксантогената около 7,0). В случае доминирования электростатического вклада в силовые взаимодействия зонд-поверхность, что было бы возможным при благоприятных условиях для хемо- или физической сорбции отрицательно заряженных ксантогенат-ионов, в атомно-силовых спектрах заметно бы росли величины сил адгезии (которые нами оценены глубинами «минимумов»), но не диапазон их действия (вви-

ду закона Кулона, $F \sim 1/r^2$), который, как следует из рис. 2, при обработке металлических подложек растворами н-бутилксантогената и дибутилдиксантогена увеличивался практически на порядок.

Ранее показано появление нанопузырей на гидрофобных поверхностях [28], в т.ч. нами на поверхностях сульфидных минералов при действии н-бутилксантогената калия [20]. Хотя электрохимический механизм сорбции бутилксантогенат-ионов [29] и образования диксантогена, например, на поверхности пирита [30] рассматривался в основном применительно к флотации сульфидных минералов, не исключено, что сорбция ксантогената из водного раствора, находящегося в контакте с воздухом, на поверхности металлических подложек сопровождается катодной полуреакцией восстановления кислорода (опосредованной, например, в случае нержавеющей стали участием ионов Fe^{2+}/Fe^{3+}) и анодной полуреакцией окисления н-бутилксантогенат-ионов. Нанопузырьки, как нам представляется, могут быть ассоциированы с каплями сорбированного диксантогена, которые либо обеспечивают закрепление тройной межфазной границы «нанопузырек-подложка-вода», либо сами по себе (являясь сильно гидрофобными) служат центрами «нуклеации» нанопузырьков. Мы считаем, что именно нанопузырьки, расположенные и/или образующиеся в месте контакта иглы кантилевера с поверхностью подложки, ответственны за возникновение капиллярных сил, обеспечивающих значительный диапазон адгезионной силы, проявляющейся на кривых отвода АСС [20, 21]. Заметные отличия силовых кривых, полученных на поверхности рутила, от кривых, полученных на металлических поверхностях после обработки н-бутилксантогенатом либо эмульсией диксантогена, могут быть связаны с более низкой реакционной способностью хорошо окристаллизованного слоя α - TiO_2 в электрохимическом окислении н-бутилксантогенат-ионов и, как результат, в отсутствие дибутилдиксантогена на поверхности, и ассоциированных с ним нанопузырьков воздуха. Помимо прочего, следует отметить и большую проводимость металлических подложек по сравнению с рутилом [22].

Принимая во внимание отрицательный заряд острия кантилевера, появление и/или увеличение абсолютной величины силы притяжения, наблюдаемое на кривых подвода, может быть объяснено действием электростатической силы; в частности, оно, возможно, связано с инверсией заряда поверхности подложек из-за избирательного притяжения катионов калия, а не н-бутилксантогенат-анионов.

Небольшой рост амплитуды сил притяжения при практически неизменном дальнем действии в случае сорбции дибутилдиксантогена на поверхности TiO_2 можно объяснить тем, что диксантоген покрывает ее тонким однородным слоем, либо не изменяя исходную неоднородность поверхности, либо образуя субмикронные капли на поверхности субстрата, увеличивая ее шероховатость. В первом случае будет происходить преимущественное образование нанопузырьков во впадинах (порах), где площадь контакта с гидрофобной поверхностью будет максимальной. Во втором случае нанопузырьки будут располагаться в пространстве между ассоциатами капель дибутилксантогена, которые, как предполагается, могут фиксировать тройную межфазную границу т-ж-г. В любом случае такое расположение нанопузырьков будет уменьшать их способность к деформации и удлинению при отводе иглы кантилевера.

Заключение

Измерения величины краевого угла смачивания как меры гидрофобности поверхности показали, что обработка исходных поверхностей исследуемых образцов растворами бутилксантогената калия и эмульсией дибутилдиксантогена приводит к увеличению их гидрофобности. Максимальное увеличение, на 15° , краевого угла смачивания наблюдается на поверхности нержавеющей стали. В случае его оксида (TiO_2) контакт с эмульсией диксантогена в течение 60 с вызывает, наоборот, небольшое уменьшение краевого угла смачивания, примерно на 3° , видимо, за счет увеличения неоднородности поверхности образца вследствие образования на ней наноразмерных капель и их ассоциатов.

Методом атомно-силовой спектроскопии *in situ* было показано, что действие ПАВ вызывает увеличение силы притяжения и радиуса ее дальнего действия при подводе иглы кантилевера к поверхности как гидрофобных, так и гидрофильных образцов. Наибольшая величина сил притяжения и их дальнего действия до 150 нм обнаруживается при отводе иглы кантилевера от поверхности образцов. При этом силовые кривые имеют характерный ступенчатый вид, обусловленный образованием на поверхности образцов наноразмерных газовых структур (нанопузырьков), которые и вызывают появление дальнедействующих гидрофобных сил притяжения капиллярной природы. Гидрофобизирующее действие бутилксантогената, как кажется, связано как раз с сорбцией на поверхности образцов дибутилдиксантогена, образующегося в растворе в результате частичного окисления бутилксантогената.

В случае слабогидрофильной поверхности TiO_2 ее контакт с растворами ПАВ вызывает небольшой рост амплитуды сил притяжения при неизменной величине их радиуса дальнего действия, что, по всей видимости, объясняется неоднородностью поверхности образца, препятствующей свободной деформации и удлинению пузырьков, располагающихся преимущественно в углублениях на поверхности.

Таким образом, дибутилдиксантоген проявил себя как высокоактивный реагент, вызывающий образование наноразмерных газовых структур как на гидрофобных, так и на гидрофильных поверхностях.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, в рамках научного проекта № 18-33-00302 мол_а: «Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности».

Список литературы

1. Israelachvili J.N., Pashley R.M. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci* 1984. Vol. 98, P. 500–514.
2. Pashley R., McGuiggan P., Ninham B., Evans D. Attractive forces between uncharged hydrophobic surfaces: direct measurements in aqueous solution. *Science* 1985. Vol. 229, P. 1088–1089.
3. Christenson H.K., Claesson P.M. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces. *Science* 1988. Vol. 239, P. 390–2.

4. Kurihara K., Kunitake T. Submicron-range attraction between hydrophobic surfaces of monolayer-modified mica in water. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, P. 10927–10933.
5. Rabinovich Y.I., Yoon R.H. Use of Atomic Force Microscope for the Measurements of Hydrophobic Forces between Silanated Silica Plate and Glass Sphere. *Langmuir* 1994. Vol. 10, P. 1903–1909.
6. Ishida N., Sakamoto M., Miyahara M., Higashitani K. Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase. *Langmuir* 2000. Vol. 16, P. 5681–5687.
7. Zhang J., Yoon R.-H., Mao M., Ducker W.A. Effects of Degassing and Ionic Strength on AFM Force Measurements in Octadecyltrimethylammonium Chloride Solutions. *Langmuir* 2005. Vol. 21, P. 5831–5841.
8. Claesson P.M., Blom C.E., Herder P.C., Ninham B.W. Interactions between waterstable hydrophobic Langmuir-Blodgett monolayers on mica. *J. Colloid Interface Sci.* 1986. Vol. 114, P. 234–242.
9. Eriksson J.C., Ljunggren S., Claesson P.M. A phenomenological theory of long-range hydrophobic attraction forces based on a square-gradient variational approach. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1989. Vol. 85, P. 163–176.
10. Parker J.L., Claesson P.M. Forces between Hydrophobic Silanated Glass Surfaces. *Langmuir* 1994. Vol. 10, P. 635–639.
11. Attard P. Bridging Bubbles between Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* 1996. Vol. 12, P. 1693–1695.
12. Christenson H.K., Claesson, P.M. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces. *Science* 1988. Vol. 239, P. 390–392.
13. Craig V.S.J., Ninham B.W., Pashley R.M. Direct Measurement of Hydrophobic Forces: A Study of Dissolved Gas, Approach Rate, and Neutron Irradiation. *Langmuir* 1999. Vol. 15, P. 1562–1569.
14. Stevens H., Considine R.F., Drummond C.J., Hayes R. A., Attard P. Effects of Degassing on the Long-Range Attractive Force between Hydrophobic Surfaces in Water. *Langmuir* 2005. Vol. 21, P. 6399–6405.
15. Ruckenstein E., Churaev N. A possible hydrodynamic origin of the forces of hydrophobic attraction. *J. Colloid Interface Sci* 1991. Vol. 147, P. 535–538.
16. Attard P. Long-range attraction between hydrophobic surfaces. *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93, P. 6441–6444.
17. Podgornik R. Electrostatic correlation forces between surfaces with surface specific ionic interactions. *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91, P. 5840–5849.
18. Ishida N., Inoue T., Miyahara M., Higashitani K. Nano Bubbles on a Hydrophobic Surface in Water Observed by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 2000. Vol. 16, P. 6377–6380.
19. Lou S.-T., Ouyang Z.-Q., Zhang Y., Li X.-J., Hu J., Li M.-Q., Yang F.-J. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Process. Phenom.* 2000. Vol. 18, P. 2573–2575.
20. Mikhlina Y.L., Karacharov A.A., Likhatskii M.N. Effect of Adsorption of Butyl Xanthate on Galena, PbS, and HOPG Surfaces as Studied by Atomic Force Microscopy and Spectroscopy and XPS. *Int. J. Miner. Proc.*, 2015. Vol. 144, P. 81–89.

21. Karacharov A.A., Likhatskii M.N., Mikhlin Yu.L. Water Emulsions of DibutylDixantogen and Their Interaction with the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite and Silicon Dioxide. *Journal of Mining Science* 2016. Vol. 52, No. 1, P. 184–189.
22. Koole R., Liljeroth P., Oosterhout S., Vanmaekelbergh D. Chemisorption Determines the Photovoltage of a Ti/TiO₂/Au/Dye Internal Electron Emission Photovoltaic Cell. *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, P. 9205–9208.
23. Hutter J.L., Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.* 1993. Vol. 64, P. 1868–1873.
24. Yang C., Tartaglino U., Persson B.N.J. Nanodroplets on rough hydrophilic and hydrophobic surfaces. *The European Physical Journal E*. 2008. Vol. 25, P. 139–152.
25. Kallay N., Torbić Z., Golie M., Matijević E. Determination of the Isoelectric Points of Several Metals by an Adhesion Method. *American Chemical Society*. 1991. Vol. 95, P. 7028-7032.
26. Lefèvre G., Čerović L., Milonjić S., Fédoroff M., Finne J., Jaubertie A. Determination of isoelectric points of metals and metallic alloys by adhesion of latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 337, P. 449-455.
27. Surface Charging and Points of Zero Charge. Surface Science series. Ed. M. Kosmulski CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. Vol. 145, 1064 p.
28. Alheshibri M., Qian J., Jehannin M., Craig V.S.J. A History of Nanobubbles. *Langmuir* 2016. Vol. 32, P. 11086–11100.
29. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов: Теория и практика флотации. М.: Наука, 1993. 206 с. [Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Electrochemistry of Sulfides. Theory and Practice of Flotation. Moscow, Science, 1993. 305 p. (In Russ.)].
30. Mikhlin Yu., Karacharov A., Tomashevich Ye., Shchukarev A. Cryogenic XPS study of fast-frozen sulfide minerals: flotation-related adsorption of n-butyl xanthate and beyond. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 2016. Vol. 206, P. 65–73.