

# Модификация углеродных нанотрубок для разработки метода определения ультранизких концентраций РЗЭ в геологических образцах

Хлуднева А. О., Казин В. И.

Лаборатория методов исследования и анализа веществ и материалов

Повышение точности определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в ультраосновных горных породах является важным ключом для понимания геохимических процессов. Трудность надежного определения РЗЭ состоит в том, что их содержание очень мало (менее  $10^{-7}\%$ ), и чувствительности инструментальных методов, даже таких как МС-ИСП, часто бывает недостаточно. Возможное решение проблемы – включение в процедуру анализа стадии предварительного сорбционного концентрирования с использованием углеродных нанотрубок (УНТ), которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и могут быть получены с высокой степенью чистоты по отношению к РЗЭ. Модификация УНТ представляет особый интерес для придания этим материалам новых сорбционных свойств и повышения их селективности по отношению к РЗЭ.

Целью данной работы является изучение способов модификации УНТ, исследование сорбционных характеристик и оценка возможности применения модифицированных форм УНТ для определения РЗЭ в геологических объектах.

Для модификации УНТ использовали окисление (введение карбоксильных групп) и нековалентную модификацию (введение групп N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида ТОДГА). Исходный материал – многостенные УНТ (ООО Нанотехцентр) двух типов: Таунит – с конической ориентацией слоев ( $\varnothing_{\text{вн}}$  10-20 нм) и G-183 – с цилиндрической ориентацией слоев ( $\varnothing_{\text{вн}}$  8-15 нм). Для оценки сорбционной активности исходных и модифицированных УНТ по отношению к широкому кругу элементов использовали стандартные растворы для градуировки ICP-MS-68A-100 Solution A и B (St A и B) в 2%  $\text{HNO}_3$ . В качестве геологического образца использовали стандартный образец ультраосновной горной породы ДВМ (дальневосточный меймечит, навеска 50 мг), который характеризуется высоким содержанием MgO (30%), а содержание РЗЭ составляет (0,09–18) мкг/г. Для пробоподготовки использовали кислотную минерализацию проб в автоклавном комплексе [1]. Сорбцию проводили растворах 0,5-3М  $\text{HNO}_3$  и при pH 2. Объем раствора – 10 мл, масса сорбента – 20 мг. Элементы определяли на квадрупольном масс-спектрометре X Series II (Thermo Scientific), для обработки данных, использовали программу iPlasmaProQuad [2].

*Использование окисленных УНТ.* Окисление проводили путем обработки исходных нанотрубок либо  $\text{HNO}_3$ , либо смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (2:1), с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной кислотности. Выбранные условия окисления (Табл. 1), обеспечивают образование различных функциональных групп, где доля карбоксильных групп выше при обработке  $\text{HNO}_3$ . Увеличение количества карбоксильных групп подтверждено данными по сорбционной емкости окисленных УНТ по La.

Табл.1 Условия окисления и содержание функциональных групп в УНТ

Условия окисления	УНТ	$C_{\text{функц. гр.}}$ , ммоль/г	$C_{\text{карб. гр.}}$ , ммоль/г	Выход, %
Исходный	Таунит/ G-183	0,8/ 1	0,2/ 0,5	—
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , 2:1, 80-85°C, 4 ч.		4,5/ 4	3,3/ 2,7	77/ 71
$\text{HNO}_3$ , 95-105°C, 8 ч.		2/ 1,1	0,5/ 1	86/ 96

Сорбционную способность полученных окисленных УНТ оценивали в растворах с pH 2, в которых возможна реализация основного механизма сорбции – комплексообразования РЗЭ с карбоксильными группами, а с другой стороны – минимизируются процессы гидролиза. Кислотность растворов поддерживали с использованием трис-буфера. Результаты по сорбции, представленные на Рис.1 (а), показали, что наиболее эффективные УНТ – G-183, обработанные  $\text{HNO}_3$ , с высокой степенью извлекают РЗЭ, как из стандартных растворов для МС-ИСП (St A и B), так и из раствора стандартного образца ультраосновной горной породы ДВМ.

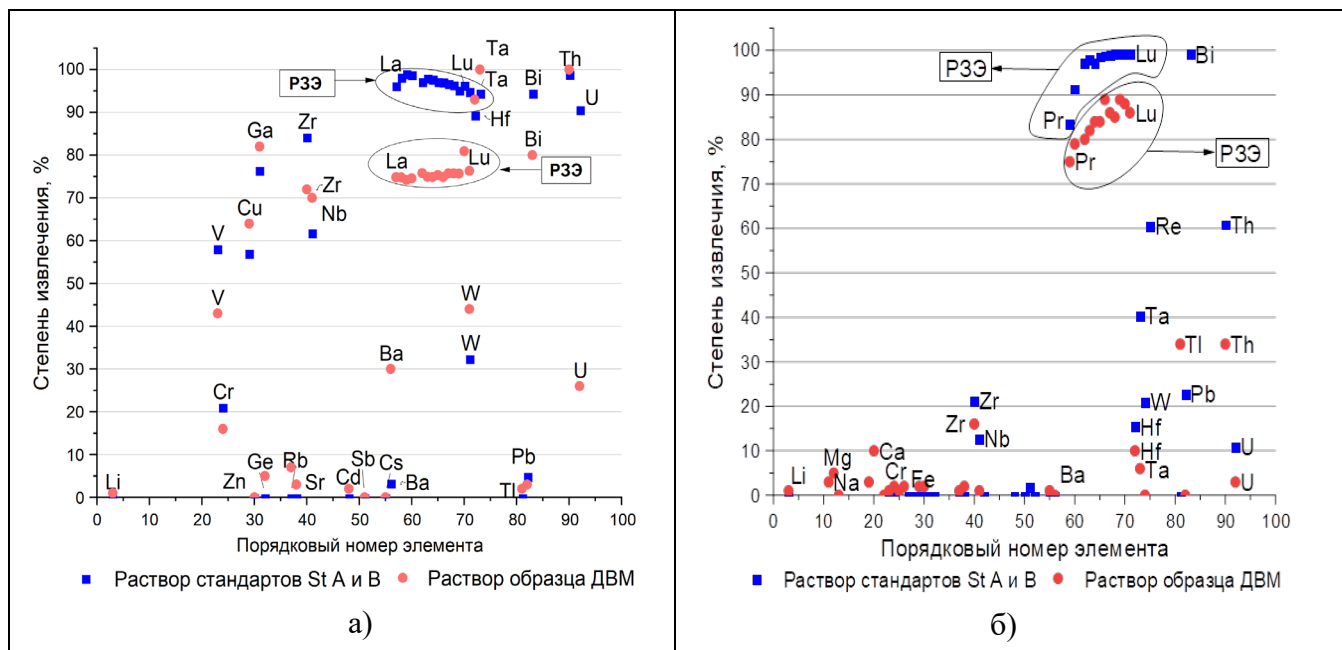


Рис.1 Степень извлечения элементов УНТ G-183, обработанными  $\text{HNO}_3$ , (а) и УНТ G-183, импрегнированными ТОДГА (б)

Использование нековалентно модифицированных УНТ (твердофазных экстрагентов, ТФЭ) позволяет сорбировать РЗЭ из кислых растворов, что значительно упрощает пробоподготовку и увеличивает селективность извлечения. Для модификации использовали реагент ТОДГА, который способен образовывать комплексы с РЗЭ в растворах 0,5-3М  $\text{HNO}_3$  и широко используется для их экстракции. Получен ряд ТФЭ с ТОДГА, импрегнированным в дихлорэтане и в 1М  $\text{HNO}_3$ . Установлено, что УНТ прочно удерживают реагент на твердой фазе в среде 0,5-3М  $\text{HNO}_3$  (содержание реагента 0,8 - 0,9 ммоль/г. степень удерживания 70 – 95%).

Показано, что наибольшая сорбционная активность по отношению к РЗЭ наблюдается в 1 М  $\text{HNO}_3$  при использовании сорбента G-183-ТОДГА (импрегнирование в 1М  $\text{HNO}_3$ ). На основе данных по сорбции элементов из стандартных растворов для МС-ИСП (St A и B) и из раствора ультраосновной горной породы ДВМ (Рис. 1, б) установлено, что степень извлечения РЗЭ из раствора ДВМ практически не снижается (75-90%). При этом такие макроэлементы породы, как Mg, Al, Fe, Ca, Ti, не извлекаются, что свидетельствует о высокой селективности извлечения РЗЭ этим сорбентом.

**Заключение.** Получен и охарактеризован ряд сорбентов на основе УНТ, модифицированных различными способами. Установлена возможность использования модифицированных УНТ для селективного извлечения РЗЭ из азотнокислых растворов, полученных после кислотной минерализации ультраосновных горных пород: УНТ G-183, обработанных  $\text{HNO}_3$  – при pH 2, УНТ G-183, импрегнированных ТОДГА – в 1М  $\text{HNO}_3$ . Использование сорбционного концентрирования РЗЭ разработанными модифицированными УНТ открывает возможность создания комбинированных схем анализа геологических объектов с ультранизким содержанием РЗЭ.

#### Список литературы.

1. В. П. Колотов, А. В. Жилкина, В. И. Широкова и др. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками // Ж. аналит.химии. 2020. Т.75. № 5. С. 394–407. .
2. Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. iPlasmaProQuad: A Computer System Based on a Relational DBMS for Processing and Monitoring the Results of Routine Analysis by the ICP-MS Method. / Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS / Kolotov V.P., Bezaeva N.S. Springer, 2022.