

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% 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 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 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 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 |
| 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 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.

