



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.3; 543.054; 542.81; 546.9

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11861

### **Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок для концентрирования благородных металлов из солянокислых сред**

**Елена Александровна Захарченко<sup>1</sup>, Владимир Пантелеймонович Колотов<sup>1</sup>, Владислав Игоревич Казин<sup>1</sup>, Денис Николаевич Догадкин<sup>1</sup>, Александр Евгеньевич Бураков<sup>2</sup>, Ирина Владимировна Буракова<sup>2</sup>, Дмитрий Альбертович Тюрин<sup>1</sup>, Алексей Григорьевич Ткачев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия, iris\_tamb68@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Разработаны эффективные твердофазные экстрагенты (ТФЭ) на основе многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) различной структуры, модифицированных органическим реагентом – 2-меркаптобензотиазолом. С помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии определены морфологические и структурные особенности образцов ТФЭ и их элементный состав. Показано, что удельная поверхность модифицированных УНТ примерно в два раза ниже, по сравнению с исходными УНТ.

Выявлено, что модифицированные материалы представляют собой клубки УНТ, покрытых равномерной органической оболочкой толщиной 10-15 нм. Определена сорбционная способность исходных нанотрубок в 1.0 М HCl и их модифицированных форм (0.1-3.0М HCl) при комнатной температуре и при 80°C. Обнаружено, что в сильнокислых средах эффективен ТФЭ на основе УНТ G-183 и 2-меркаптобензотиазола, который при комнатной температуре сорбирует Pt, Pd и Au, а при температуре 80°C – также Ru и Rh. Оценена возможность селективного извлечения этим сорбентом металлов платиновой группы и золота в присутствии макроколичеств Al, Fe, Cu, Ca и Mg.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, модифицирование, 2-меркаптобензотиазол, сорбция, благородные металлы, степень извлечения, кинетика.

#### **Благодарности:**

Работа соавторов из ГЕОХИ РАН выполнена в рамках госзадания лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов.

**Для цитирования:** Захарченко Е.А., Колотов В.П., Казин В.И., Догадкин Д.Н., Бураков А.Е., Буракова И.В., Тюрин Д.А., Ткачев А.Г. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок для концентрирования благородных металлов из солянокислых сред // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1006-1016. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11861>

Original article

### **Solid-phase extractants based on carbon nanotubes for the concentration of noble metals from hydrochloric acid media**

**Elena A. Zakharchenko<sup>1</sup>, Vladimir P. Kolotov<sup>1</sup>, Vladislav I. Kazin<sup>1</sup>, Denis N. Dogadkin<sup>1</sup>, Alexander E. Burakov<sup>2</sup>, Irina V. Burakova<sup>2</sup>, Dmitry A. Tyurin<sup>1</sup>, Alexey G. Tkachev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia, iris\_tamb68@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Effective solid-phase extractants (SPE) have been developed based on multi-walled carbon nanotubes (CNTs) of various structures modified with an organic reagent – 2-mercaptobenzothiazole. Using scanning and transmission electron microscopy, the morphological and structural features of SPE samples and their



elemental composition were determined. It has been shown that the specific surface area of modified CNTs is approximately two times lower compared to the original CNTs. It was revealed that the modified materials are coils of CNTs coated with a uniform organic shell 10-15 nm thick. The sorption capacity of the original nanotubes in 1 M HCl and their modified forms (0.1-3.0 M HCl) at room temperature and at 80°C was determined. It was found that in strongly acidic media, SPE based on G-183 CNTs and 2-mercaptobenzothiazole is effective, which sorbs Pt, Pd and Au at room temperature, and also Ru and Rh at a temperature of 80°C. The possibility of selective extraction of platinum group metals and gold with this sorbent in the presence of macroquantities of Al, Fe, Cu, Ca and Mg was assessed.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes, modification, 2-mercaptobenzothiazole, sorption, noble metals, degree of extraction, kinetics.

**Acknowledgments:** the work of co-authors from the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences was carried out within the framework of the state task of the Laboratory of Methods for Research and Analysis of Substances and Materials.

**For citation:** Zakharchenko E.A., Kolotov V.P., Kazin V.I., Dogadkin D.N., Burakov A.E., Burakova I.V., Tyurin D.A., Tkachev A.G. Solid-phase extractants based on carbon nanotubes for the concentration of noble metals from hydrochloric acid media. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1006-1016. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11861>

## Введение

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) все шире находят применение в различных областях химии и материаловедения, благодаря своим уникальным свойствам [1-3]. Развитая поверхность, устойчивость в слабо и сильноокислых средах, наличие в структуре различных функциональных групп, способность к модифицированию открывают возможность использования УНМ в качестве сорбентов. Одним из наиболее перспективных направлений применения УНМ является их использование для сорбционного концентрирования ионов металлов из растворов сложного состава. Так, различные типы УНМ достаточно эффективны в процессах выделения, разделения и концентрирования в растворах, близких к нейтральным, при pH=2-6 ряда тяжелых [4], редкоземельных [5], радиоактивных [6, 7], токсичных [8, 9] и благородных металлов (БМ) [10].

Сорбционное выделение и концентрирование БМ представляет собой непростую задачу. Прежде всего, это связано со сложным составом растворов, в которых наряду с БМ, характеризующихся разнообразием химических форм и кинетической инертностью, присутствуют макроколичества анионов и катионов различных элементов. В технологических растворах присутствуют ионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,

$Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , в растворах геохимических образцов  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ , P, Si; в природных водах –  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ . При этом в ряде природных систем благородные металлы в основном находятся в следовых и ультраследовых количествах [11-14]. Поэтому одним из основных требований к используемым сорбентам является обеспечение не только высокой сорбционной активности, но и избирательности выделения БМ.

В процессе сорбции БМ углеродными материалами возможно одновременное протекание различных взаимодействий: физическая сорбция, ионный обмен, восстановление, комплексообразование. Взаимодействие с карбоксильными группами, образующимися на поверхности УНМ в процессе их получения, является основным механизмом сорбции БМ в водных растворах при pH от 2 до 6 [15, 16]. Однако, при этом наблюдается выделение широкого спектра элементов [5].

Одним из факторов повышения селективности извлечения БМ является использование сорбции из сильноокислых растворов, в которых извлечение большинства элементов, включая макрокомпоненты, минимально [17, 18]. Предпочтительно использование растворов 1-3M

Таблица 1. Концентрации функциональных групп в фазе УНТ, ммоль/г [5]

Table 1. Concentrations of functional groups in the CNT phase, mmol/g [5]

| УНТ    | $C_{\text{функц.групп}}$ | $C_{\text{COOH-групп}}$ |
|--------|--------------------------|-------------------------|
| Таунит | 1,0                      | 0.2                     |
| G-183  | 2,0                      | 0.5                     |

НС1, в которых БМ находятся в форме хорошо изученных анионных хлорокомплексов. В таких системах высокой селективностью по отношению к БМ отличаются сорбенты с серо- или азотсодержащими функциональными группами, образующие с БМ прочные комплексы. Например, с 3(5)-метилпиразолом [19, 20], тиосемикарбазидом [21, 22], меркаптобензотиазолом [23], пиридином [24] и др. Одним из наиболее простых и эффективных способов закрепления функциональных групп на поверхности сорбента является получение так называемых твердофазных экстрагентов (ТФЭ) путем импрегнирования (пропитки) твердых носителей растворами реагентов в органических растворителях или в растворах кислот [25, 26]. УНМ, благодаря своим физико-химическим свойствам, развитой поверхности, гидрофобности, способны прочно удерживать органические реагенты, в том числе в сильноокислых средах, и являются перспективными в качестве носителей для получения ТФЭ [27]. Имеется ряд публикаций о ТФЭ на основе УНМ для извлечения из сильноокислых сред различных ионов металлов [28, 29]. Сведений о ТФЭ для выделения БМ из сильноокислых сред значительно меньше [30]. Поэтому поиск новых материалов для сорбционного извлечения БМ по сей день является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является получение данных о структуре и сорбционных свойствах углеродных нанотрубок (УНТ) различного типа и твердофазных экстрагентов, полученных импрегнированием УНТ раствором комплексообразующего реагента 2-меркаптобензотиазола, по отношению к БМ в солянокислых средах.

## Экспериментальная часть

**Углеродные наноматериалы.** В качестве носителей изучены углеродные нанотрубки конические Таунит [31] и углеродные нанотрубки, цилиндрические короткие G-183(ООО «НаноТехЦентр», Тамбов). Данные о содержании функциональных групп в используемых УНТ приведены в таблице 1.

Для приготовления растворов благородных металлов использовали стандартный раствор С (Solution C of ICP-MS 68A Standard, 10 мкг/см<sup>3</sup> по каждому элементу, High-Purity Standards, США), содержащий Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в 2% НС1. Рабочие растворы БМ ( $C_{\text{эл-тов}} = 0.025$  мкг/см<sup>3</sup>) для изучения сорбции готовили путем разбавления стандартного раствора С растворами соляной кислоты 0.1-3.0 моль/дм<sup>3</sup>. Соляную кислоту с концентрацией 40% (осч, «СигмаТек», Россия) и деионизованную воду, которые использовали для приготовления соответствующих растворов, предварительно перегоняли без кипения в системе очистки воды и кислот PTFE Subboiler ECO IR Maassen (Германия).

Для приготовления модельных многокомпонентных растворов 1.0 М НС1, содержащих Al – 0.21, Fe – 0.20, Cu – 0.01, Ca – 0.14, Mg – 0.12 (г/дм<sup>3</sup>), использовали соли квалификации ч.: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Химмед). Для получения ТФЭ использовали ацетон осч. (Химмед, Россия) и 2-меркаптобензотиазол, ч. (Ереванский завод химреактивов).

Сорбционное извлечение БМ проводили в статическом режиме. В пластиковые пробирки объемом 15 см<sup>3</sup> помещали 20 мг сухого сорбента, добавляли 10 см<sup>3</sup> исследуемого раствора и перемешивали в



Таблица 2. Степень извлечения (%) БМ углеродными нанотрубками (1.0M HCl, V – 10 см<sup>3</sup>, m – 20 мг, 120 мин, C<sub>исх</sub> – 0.025 мкг/см<sup>3</sup>)

Table 2. Degree of extraction (%) of BM by carbon nanotubes.

| БМ | Таунит |      | G-183 |      |
|----|--------|------|-------|------|
|    | 20°C   | 80°C | 20°C  | 80°C |
| Au | 100    | 100  | 100   | 100  |
| Pd | 60     | 69   | 60    | 50   |
| Pt | 65     | 55   | 65    | 95   |
| Rh | 0      | 10   | 0     | 0    |
| Ir | 0      | 15   | 0     | 0    |
| Ru | 0      | 20   | 0     | 0    |
| Os | 60     | 50   | 80    | 60   |

течение 2 часов. После сорбции суспензии центрифугировали в течение 20 мин при скорости 26000 об/мин для отделения сорбента. Отбирали 0.5 см<sup>3</sup> жидкости над сорбентом, аликвоту разбавляли 5%-ной HCl в пять раз и растворы анализировали методом МС-ИСП. Степень извлечения каждого элемента рассчитывали по разности концентраций элемента в растворе до и после сорбции. При исследовании кинетики сорбции аликвоты (0.25 см<sup>3</sup>) растворов после сорбции отбирали через 10, 20, 40, 60, 120 мин и 24 часа.

**Приборы и оборудование.** Определение удельной площади поверхности УНТ и твердофазных экстрагентов осуществляли по низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) на анализаторе Autosorb-1 (Quantachrome, Одельцхаузен, Германия). Метод основан на определении адсорбционной емкости поверхности образца по отношению к зондовым молекулам, в частности, азота. Изотерма адсорбции азота для определения удельной площади поверхности методом БЭТ измерялась при температуре кипения жидкого азота (77 К) и парциальном давлении  $p/p_0=0.30$ .

Изображения материалов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7600F (JEOL Ltd., Токио, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL Ltd., Токио, Япония) в Лаборатории электронной микроскопии, ТИСНУМ, г. Троицк, Московская обл.

Оба микроскопа оснащены приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии для проведения элементного анализа изучаемых проб.

Для определения содержания элементов в исследуемых растворах методом МС-ИСП применяли спектрометр X Series II (Thermo Scientific, США), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C). В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.998%. Для контроля дрейфа сигнала и компенсации этого эффекта в ходе обработки результатов в качестве внутреннего стандарта использовали индий, который добавляли в исследуемые растворы из расчета 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Градуировочные зависимости элементов получали, используя стандартный раствор 68 Element Standards ICP-MS-68A (Solution A, B, C), изготовленный High-Purity Standards (США). Расчет содержаний элементов в анализируемых растворах и контроль качества результатов определения проводили с использованием программного обеспечения iPlasmaProQuad, разработанного в нашей лаборатории [32] и средствами программ MS Access и MS Excel.

Для определения элементного состава ТФЭ использовали INCA Energy - беззотная система энергодисперсионного микроанализа, включающая X-макс детектор с кристаллом 50 мм<sup>2</sup> и разрешением 129 эВ.

Таблица 3. Элементный состав УНТ Таунит-МБТ.  
Table 3. Elemental composition of Taunit-MBT CNTs

| Элемент | Массовое содержание, % | Атомное содержание, % |
|---------|------------------------|-----------------------|
| C       | 76.90                  | 86.91                 |
| N       | 5.11                   | 4.95                  |
| O       | 1.32                   | 1.12                  |
| S       | 16.45                  | 6.96                  |
| Ni      | 0.22                   | 0.05                  |
| Totals  | 100.00                 |                       |

Для отделения УНМ от растворов использовали высокоскоростную лабораторную центрифугу с охлаждением SIGMA 3-30KS (максимальное ускорение 65000xg). Центрифугирование проводили в пробирках объемом 50 см<sup>3</sup> при скорости центрифугирования от 8000 до 26000 об/мин. Для перемешивания растворов и сорбентов в процессе промывки и сорбции использовали шейкер S-3.08M и ротационный смеситель RM-1 (ELMI, Латвия).

### Обсуждение результатов

Сорбционное извлечение БМ углеродными нанотрубками без модификации. Оценена сорбционная способность разного типа УНТ, перспективных для использования в качестве носителей для получения ТФЭ, по отношению к БМ в растворе 1.0 М HCl при различной температуре (табл. 2).

Полученные данные показали, что при комнатной температуре оба типа УНТ проявляют высокую сорбционную активность только по отношению к Au. Извлечение Pd, Pt и Os не полное, 60-80%. А кинетически инертные комплексы Rh, Ir и Ru не сорбируются. Повышение температуры практически не влияет на сорбционную способность УНТ, за исключением увеличения до 95% сорбции Pt на G-183. Таким образом, для группового концентрирования БМ в 1.0 М солянокислых растворах УНТ малоэффективны, что требует использования других подходов.

Получение и характеристика твердофазных экстрагентов (ТФЭ). ТФЭ полу-

чали путем импрегнирования углеродных нанотрубок Таунит или G-183 раствором 2-меркаптобензотиазола (МБТ), в ацетоне, 2-Меркаптобензотиазол является доступным и эффективным азот-, серосодержащим органическим реагентом, который используется для выделения и концентрирования БМ различными экстракционными [33, 34] и сорбционными [35] способами. Известны публикации по использованию для сорбционного извлечения БМ ТФЭ на основе МБТ и целлюлозных и полимерных носителей [36, 37].

Импрегнирование УНТ проводили по стандартной методике, описанной в публикации [28]. К 0.5 см<sup>3</sup> растворителя (ацетона) добавляли 100 мг органического реагента (МБТ) и 100 мг УНТ и контактировали их в закрытом бюксе в течение 1 часа. Затем растворитель удаляли испарением при комнатной температуре в течение 8-10 часов. Полученный ТФЭ промывали раствором, в котором проводят сорбционное извлечение – HCl. Для этого сорбент переносили в стаканчик объемом 50 см<sup>3</sup>, добавляли 5 см<sup>3</sup> 1.0 М HCl и перемешивали на шейкере в течение 1 часа. ТФЭ отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», и высушивали под инфракрасной лампой до постоянной массы. Методика характеризуется простотой и обеспечивает прочное удерживание реагента на носителе. Так, кипячение в растворе 0.1-3.0 М HCl в течение 2 часов полученных, как описано выше, ТФЭ не ведет к заметному изменению их свойств.

Содержание 2-меркаптобензотиазола в твердой фазе ТФЭ: 0.34 г/г и

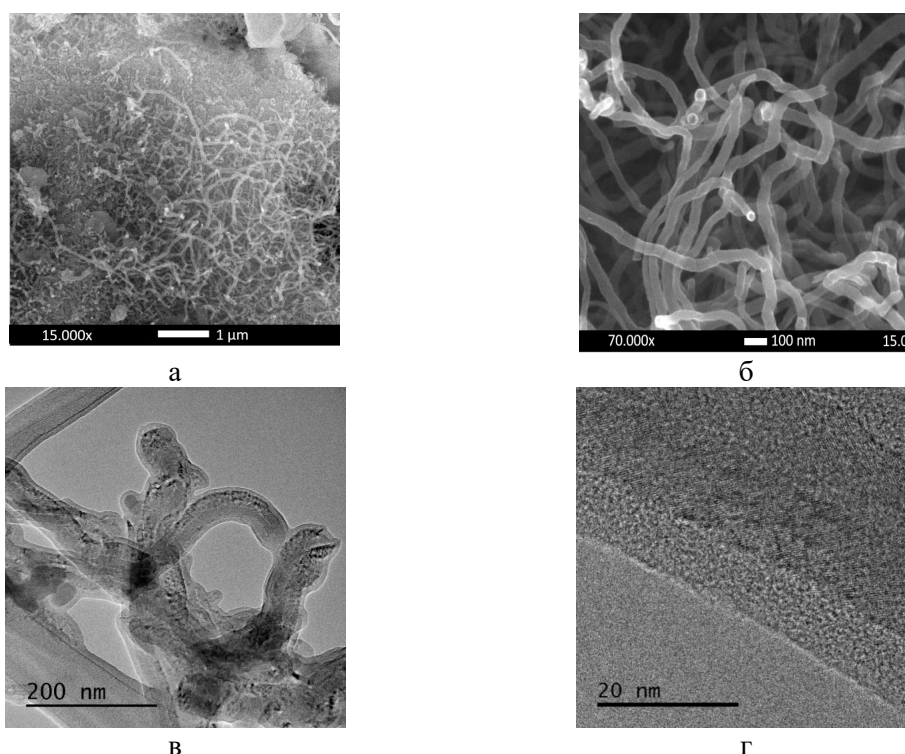


Рис. 1. СЭМ (а, б) и ПЭМ-изображения (в, г) модифицированных УНТ Таунит-МБТ  
 Fig. 1. SEM (a, b) and TEM images (c, d) of modified Taunit-MBT CNTs

Таблица 4. Характеристики исходных [31] и модифицированных УНТ  
 Table 4. Characteristics of original [31] and modified CNTs

| Параметр                                | Таунит | Таунит-МБТ | G-183 | G-183-МБТ |
|---|--------|------------|-------|-----------|
| Внешний диаметр, нм                     | 20-50  | 20-50      | 10-30 | -         |
| Внутренний диаметр, нм                  | 10-20  | 2-5        | 5-10  | -         |
| Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | 160    | 71.9       | 280   | 151.4     |

2.06 ммоль/г (для Таунит-МБТ) и 0.35 г/г и 2.08 ммоль/г (для G-183-МБТ), оценивали по разности масс УНТ после и до импрегнирования. Элементный состав (табл. 3) доказывает присутствие в исследуемой пробе УНТ Таунит-МБТ органического модификатора с химической формулой  $C_6H_4(NH)SC=S$  по наличию серы, азота и углерода.

Изображения модифицированных материалов представлены на рис. 1 а-г. Согласно полученным СЭМ и ПЭМ изображениям в результате модифицирования структура УНТ сохраняется. Внешний диаметр УНТ системы Таунит-МБТ составляет 20-50 нм, внутренний – 2-5 нм, укладка графеновых слоев – коническая (рис. 1, а-г). На ПЭМ-изображениях отчетливо видно, что УНТ покрыты слоем

органического модификатора, толщина слоя – 10-15 нм (рис. 1, в, г).

Также установлено, что в результате модифицирования удельная поверхность Таунит-МБТ и G-183-МБТ уменьшилась и составила для Таунит-МБТ – 71.9 м<sup>2</sup>/г, а для G-183-МБТ – 151.4 м<sup>2</sup>/г. Структурные характеристики исходных и модифицированных УНТ приведены в табл. 4.

Сорбционная способность ТФЭ на основе УНТ и 2-меркаптобензотиазола. Данные по сорбционной способности ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ, полученные в широком диапазоне концентраций растворов соляной кислоты, показали, что оба ТФЭ при комнатной температуре в 0.1-3.0 М HCl обеспечивают в течение 24 часов полное (99-100%) извлечение хлорокомплексов Au, Pt и Pd тогда

Таблица 5. Степень извлечения (%) БМ ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ (1.0М HCl,  $C_{исх} = 0.025$  мкг/см<sup>3</sup>,  $V_{p-ра} = 10$  см<sup>3</sup>,  $m_{ТФЭ} = 20$  мг, 120 мин)

Table 5. Degree of extraction (%) of BM by Taunit-MBT and G-183-MBT SPE

| Элемент | Таунит-МБТ |        | G-183-МБТ |        |
|---------|------------|--------|-----------|--------|
|         | t=20°C     | t=80°C | t=20°C    | t=80°C |
| Au      | 99         | 99     | 100       | 99     |
| Pd      | 100        | 95     | 100       | 100    |
| Pt      | 88         | 97     | 100       | 100    |
| Rh      | 0          | 0      | 3         | 80     |
| Ir      | 0          | 0      | 3         | 50     |
| Ru      | 4          | 20     | 10        | 96     |
| Os      | 0          | 0      | 40        | 20     |

Таблица 6. Степень извлечения (%) БМ ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ из модельного раствора ( $C_{исх} = 0.025$  мкг/см<sup>3</sup>,  $V_{p-ра} = 10$  см<sup>3</sup>,  $m_{ТФЭ} = 20$  мг)

Table 6. Degree of extraction (%) of BM by Taunit-MBT and G-183-MBT SPE from the model solution

| Эл-т | ТФЭ Таунит-МБТ |            |           | ТФЭ G-183-МБТ |            |           |
|------|----------------|------------|-----------|---------------|------------|-----------|
|      | 20°C, 2 ч      | 20°C, 24 ч | 80°C, 2 ч | 20°C, 2 ч     | 20°C, 24 ч | 80°C, 2 ч |
| Au   | 100            | 100        | 100       | 100           | 100        | 100       |
| Pd   | 99             | 99         | 96        | 99            | 99         | 97        |
| Pt   | 57             | 97         | 100       | 59            | 100        | 100       |
| Rh   | 4              | 4          | 45        | 4             | 4          | 52        |
| Ir   | 0              | 3          | 16        | 3             | 3          | 29        |
| Os   | 2              | 5          | 5         | 40            | 60         | 25        |
| Ru   | 4              | 6          | 17        | 7             | 10         | 38        |

как кинетически инертные комплексы Rh, Ir, Ru в этих условиях практически не сорбируются. Повышение температуры способствует заметному увеличению степени их извлечения, особенно на ТФЭ G-183-МБТ. Данные по сорбции БМ из растворов 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl при комнатной температуре и при температуре 80°C приведены в табл. 5.

Установлено также, что кинетика процесса сорбции зависит от типа УНТ, который используют в качестве носителя. Более быстрое извлечение элементов при комнатной температуре обеспечивает ТФЭ на основе цилиндрических коротких УНТ G-183. Так, для полного (>99%) извлечения Pt в растворах 1.0 М HCl сорбентом G-183-МБТ требуется 60 мин, а сорбентом Таунит-МБТ – 24 часа. При этом Au и Pd сорбируются обоими сорбентами в течение 15-20 минут.

С точки зрения практического применения наиболее интересно оценить возможность использования разработанных ТФЭ в растворах сложного состава. Нами была определена эффективность концентрирования БМ в присутствии макроколичеств алюминия, железа, меди, кальция и магния. Для этого приготовлен модельный раствор следующего состава: 1.0 М HCl; Al – 0.21, Fe – 0.20, Cu – 0.01, Ca – 0.14, Mg – 0.12 (мг/см<sup>3</sup> по каждому элементу) и БМ – 0.025 (мкг/см<sup>3</sup> по каждому элементу). Результаты сорбционного извлечения, приведены в табл. 6.

Видно, что на фоне макрокомпонентов и при комнатной температуре количественное извлечение достигается только для Pd и Au, а сорбционная способность ТФЭ по отношению к Pt существенно снижается. Тем не менее, количественное извлечение Pt возможно либо при увеличении продолжительности сорбции до 24 ч, либо при проведении сорбции при



температуре 80°C. Увеличение температуры среды при использовании сорбента G-183-МБТ также способствует повышению степени извлечения Rh, Ir и Ru (до 30-50%).

Таким образом, ТФЭ G-183-МБТ перспективен для группового концентрирования Au, Pd и Pt из солянокислых растворов, в том числе в присутствии макроколичеств Al, Fe, Cu, Ca и Mg. Для количественного извлечения из сложных растворов таких элементов, как Rh, Ir, Os, Ru, по-видимому, целесообразно рассматривать возможность других приемов для активации процесса сорбции, например, микроволновое воздействие, сорбцию более лабильных комплексов в присутствии хлорида олова [38, 39] и др.

### Заключение

Получены и охарактеризованы устойчивые в солянокислых средах ТФЭ, на основе конических УНТ Таунит и цилиндрических коротких УНТ G-183, импрегнированных растворами 2-меркаптобензотиазола в ацетоне. На основе экспериментальных данных установлено, что

ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ обеспечивают полное извлечение Pt, Pd и Au при комнатной температуре на фоне 0.1-3.0 М HCl. Повышение температуры среды (1.0М HCl) до 80°C обеспечивает заметный рост извлечения Rh и Ru ТФЭ G-183-МБТ. Оценены кинетические характеристики ТФЭ и степень концентрирования БМ в присутствии макрокомпонентов, что позволило рассматривать ТФЭ G-183-МБТ, как наиболее перспективный для концентрирования БМ из растворов сложного состава. Полученные данные послужат основой для разработки способов концентрирования БМ для их последующего определения методом МС-ИСП.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Choudhary N., Hwang S., Choi W. Carbon nanomaterials: a review. (Handbook of Nanomaterials Properties), B.: Springer Berlin Heidelberg. 2014: 709-769.

2. Peng Z., Liu X., Zhang W., Zeng Z., Liu Z., et al. Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review. *Environment International*. 2020; 134: 105298. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105298>

3. Mkrtchyan E.S., Anan'eva O.A., Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022; 7(3): 228-237. <https://doi.org/10.17277/jamt.2022.03.pp.228-237>

4. Baby R., Saifullah B., Hussein M.Z. Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal-contaminated water and environmental remediation. *Nanoscale Research Letters*. 2019; 14(1): 341. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>

5. Ognev V.E., Hludneva A.O., Zakharchenko E.A., Zhilkina A.V., Dogadkin D.N., et al. Chemical oxidation and characterization of carbon nanotubes of various types in order to increase the efficiency of REE concentration for their subsequent determination in geological samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2023; 78(5): 405-419 <https://doi.org/10.31857/S0044450223050109> (In Russ.)

6. Romanchuk A.Yu., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene oxide for effective radionuclide re-





- removal. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15(7): 2321-2327. <https://doi.org/10.1039/c2cp44593j>
7. Wang X., Liu B., Lu Q., Qu Q. Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*. 2014; 1362: 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.023>
8. Vilela D., Parmar J., Zeng Y., Zhao Y., Sánchez S. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. *Nano Letters*. 2016; 16(4): 2860-2866. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00768>
9. Gupta V.K., Saleh T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013; 20(5): 2828-2843. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>
10. Shaheen H.A., Marwani H.M., Soliman E.M. Selective adsorption of gold ions from complex system using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*. 2015; 212: 480-486. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.040>
11. Komendova R. Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020.122. 115708. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115708>
12. Kubrakova I.V., Nabiulinna C.N., Tyutyunnik O.A., Grebneva-Baluk O.N. Determination of EPG and gold in geochemical objects: experience using spectrometric methods. *Geochemistry International*. 2020; 65(4): 328-342. (In Russ.)
13. Kubrakova I.V., Nikulin A.V., Koshcheeva I.Ya., Tyutyunnik O.A. Platinum metals in the environment: content, definition, behavior in natural systems. *Chemistry for Sustainable Development*. 2012; 20(6): 645-656 (In Russ.)
14. Rao C.R.M, Reddi G.S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2000. 19 (9): 565-586. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00031-5)
15. Hussain C.M., Mitra S. Nanomaterials for sample preparation. In: *Comprehensive sampling and sample preparation*. Eds.: Pawliszyn J. Academic Press. 2012. 2: 389-418. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00057-0>
16. Rao G., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*. 2007; 58(1): 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>
17. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Analytical Sciences*. 2007; 23(9): 1031-1039. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1031>
18. Mladenova E., Karadjova I., Tsalev D.L. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum: Sample Preparation. *Journal of Separation Science*. 2012; 35(10-11): 1249-1265. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100885>
19. Myasoedova G.V., Shcherbinina N.I., Zakhartchenko E.A., Kolobov S.S., Lileeva L.V., et al. Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1997; 15(6): 1107-1118. <https://doi.org/10.1080/07366299708934524>
20. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Analytical Sciences*. 2007; 23(9): 1031-1039. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1031>
21. Chen Y.-Y., Liang C., Chao Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III) Ru(IV) Pd(II) and Ir(IV) ions. *Reactive and Functional Polymers*. 1998; 36(1): 51-58. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00111-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00111-9)



22. Simanova S.A., Kuznetsova T.V., Belyaev A.N., Knyazkov O.V., Kononov L.V. Complexation of platinum during the sorption of tetrachloroplatinate (II) ion by a fibrous sorbent based on polyacrylonitrile modified with thiosemicarbazide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1999; 72(8): 1276-1281. (In Russ.)
23. Tatyankina E.M. Atomic emission determination of gold, platinum, and palladium in solutions after sorption concentration with TIOPAN-13 fibrous complexing sorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 1996; 51(5): 498-501. (In Russ.)
24. Li D., Chang X., Hu Z., Wang Q., Tu Z., et al. Selective solid-phase extraction of trace Au(III), Pd(II) and Pt(IV) using activated carbon modified with 2,6-diaminopyridine. *Microchimica Acta*. 2011; 174(1-2): 131-136. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0603-6>
25. Kabay N., Cortina J.L., Trochimeczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2010; 70(8): 484-496. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
26. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A. Solid-phase extractants for concentration and separation of radionuclides. New opportunities. *Radiochemistry*. 2011; 53(1): 34-41. (On Russ.)
27. Hu B., He M., Chen B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015; 407(10): 2685-2710. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8429-9>
28. Zakharchenko E.A., Malikov D.A., Molochnikova N.P., Myasoedova G.V., Kulyako Yu.M. Sorption isolation of U(VI), Pu(IV), Am(III) from nitric acid solutions by solid-phase extractants based on Taunit carbon nanotubes and polystyrene supports. *Radiochemistry*. 2014; 56(1): 26-29 (In Russ.)
29. Turanov A.N., Karandashev V.K., Evseeva N.K., Kolesnikov N.N., Borisenko D.N. The sorption properties of carbon nanotubes modified with tetraphenylmethylenediphosphine dioxide in nitric acid media. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008; 82(13): 2223-2226. <https://doi.org/10.1134/S0036024408130116>
30. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V., Nikulin A.V., Artyushin O.I., et al. New solid phase extractants for preconcentration of noble metals. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010; 65(1): 15-20 (In Russ.)
31. NanoTechCenter LLC: [Electronic resource]. URL: <http://www.nanotc.ru/> (date of access: 21.05.2023)
32. 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), C.: Springer International Publishing, 2023. 555-562 pp.
33. Turel Z. R., Haldar B. C. Study on the solvent extraction of Pt (II) with 2-mercaptobenzothiazole into chloroform. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*. 1982; 52(1): 37-42.
34. Kim Y.S., Shin J.H., Choi Y.S., Lee W., Lee Y.I. Solvent sublimation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole. *Bulletin of The Korean Chemical Society*. 2001; 22(1): 19-24.
35. Pu Q., Su Z., Hu Z., Chang X., Yang M. 2-Mercaptobenzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998; 13(4): 249-253. <https://doi.org/10.1039/a705786e>
36. Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Mokhodoeva O.B., Myasoedov B.F. Application of ionic liquids for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical Sciences*. 2008; 24(10): 1351-1353. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1351>
37. Shivani Sharma, N. Rajesh. 2-Mercaptobenzothiazole impregnated cellulose



prepared by ultrasonication for the effective adsorption of precious metal palladium //Chemical Engineering Journal. 2014; 241(1): 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.002>

38. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. Concentration of noble metals with polyorgs 4 complexing sorbent under the influence of microwave radiation. *Journal of Analytical Chemistry*. 2007; 62(5): 454-458. (In Russ.)

39. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., et al. Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008; 23(5): 717-726. <https://doi.org/10.1039/b715133k>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Е.А. Захарченко** – к.х.н., с.н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

**В.П. Колотов** – д.х.н., г.н.с., зав. лабораторией методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**В.И. Казин** – аспирант, м.н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**Д.Н. Догадкин** – к.х.н., н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**А.Е. Бураков** – к.т.н., доцент кафедры Техника и технологии производства нанопродуктов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**И.В. Буракова** – к.т.н., доцент кафедры Техника и технологии производства нанопродуктов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**Д.А. Тюрин** – н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**А.Г. Ткачев** – д.т.н., профессор, зав. кафедрой Техника и технологии производства нанопродуктов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**Е.А. Zakharchenko** – Ph.D., Senior Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia, E-mail: [e-zakharchenko@yandex.ru](mailto:e-zakharchenko@yandex.ru)

**V.P. Kolotov** – D. Sc. (Chem.), Chief Researcher, Head of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: [kolotov@geokhi.ru](mailto:kolotov@geokhi.ru)

**V.I. Kazin** – PhD student, Junior Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: [kazin98@list.ru](mailto:kazin98@list.ru)

**D.N. Dogadkin** – Ph.D., Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: [denisnd@mail.ru](mailto:denisnd@mail.ru)

**A.E. Burakov** – Ph.D., Associate Professor of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproductions Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: [malex1983@yandex.ru](mailto:malex1983@yandex.ru)

**I.V. Burakova** – Ph.D., Associate Professor of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproductions Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: [iris\\_tamb68@mail.ru](mailto:iris_tamb68@mail.ru)

**D.A. Tyurin** – Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: [tyurin.dmitry@yandex.ru](mailto:tyurin.dmitry@yandex.ru)

**A.G. Tkachev** – D. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproductions Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru)

Статья поступила в редакцию 18.07.2023; одобрена после рецензирования 10.11.2023; принята к публикации 22.11.2023.

The article was submitted 18.07.2023; approved after reviewing 10.11.2023; accepted for publication 22.11.2023.