



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12021

Определение несгораемых примесей в нанопорошке детонационного алмаза

Даниил Игоревич Ярыкин[✉], Олег Павлович Горелков,
Иван Сергеевич Пыцкий, Борис Владимирович Спицын,
Алексей Константинович Буряк

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,
d.yarykin@rambler.ru[✉]

Аннотация. Изучение физико-химических (в том числе адсорбционных) свойств наноалмаза требует возможности воспроизводимого получения углеродной поверхности индивидуальной частицы без металлических примесей неизвестного состава. Получение такой поверхности может быть достигнуто посредством дополнительной процедуры глубокой очистки коммерчески доступного образца. Работа посвящена исследованию состава несгораемых примесей нанопорошка детонационного алмаза. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой железо и титан определены как основные металлические компоненты несгораемого остатка, качественно установлено присутствие Cr, Ni, Zr, As и Sb. Представлен предполагаемый состав основных молекулярных ионов, образующихся на поверхности несгораемого остатка в условиях масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией. На основе результатов масс-спектрометрического анализа предложен вариант двухстадийной химической обработки нанопорошка детонационного алмаза, позволивший понизить массовую долю несгораемых примесей при отжиге на воздухе с 2.0 до 0.1%.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, несгораемый остаток, масс-спектрометрия с лазерной десорбционной ионизацией, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122011300053-8).

Для цитирования: Ярыкин Д.И., Горелков О.П., Пыцкий И.С., Спицын Б.В., Буряк А.К. Определение несгораемых примесей в нанопорошке детонационного алмаза // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 1. С. 56-62. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12021>

Original article

Determination of non-combustible impurities in detonation nanodiamond powder

Daniil I. Yarykin[✉], Oleg P. Gorelkov,
Ivan S. Pytskii, Boris V. Spitsyn, Aleksey K. Buryak

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation, d.yarykin@rambler.ru[✉]

Abstract. The study of the physicochemical (including adsorption) properties of nanodiamond requires the possibility of reproducible generation of the carbon surface of an individual particle without metal impurities of unknown composition. This kind of surface can be obtained through an additional deep cleaning of a com-



mercially available sample. This article is dedicated to the study of the composition of non-combustible impurities of detonation nanodiamond powder. Using inductively coupled plasma mass spectrometry, iron and titanium were identified as the main metal components of the unburned residue, and the presence of Cr, Ni, Zr, As, and Sb was qualitatively established. The expected composition of the main molecular ions formed on the surface of the unburned residue in the course of laser desorption/ionisation mass spectrometry was presented. Based on the results of mass spectrometry analysis, a method of two-stage chemical treatment of detonation nanodiamond powder was proposed, which allowed reducing the mass fraction of non-combustible impurities during annealing in air from 2.0 to 0.1%.

Keywords: detonation nanodiamond, non-combustible residue, laser desorption/ionisation mass spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry.

Acknowledgements: the research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. 122011300053-8).

For citation: Yarykin D.I., Gorelkov O.P., Pytskii I.S., Spitsyn B.V., Buryak A.K. Determination of non-combustible impurities in detonation nanodiamond powder. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 56-62. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12021>

Введение

Развитие технологий получения углеродных наноматериалов является одним из приоритетных направлений науки в последние годы. Наноалмаз (НА) занимает особое место среди них благодаря своим уникальным свойствам и множеству различных применений [1-3]. НА представляет собой дисперсию наночастиц со средним размером около 4.2 нм, в кристаллической решётке которых атомы расположены так же, как и в алмазе. Внешне НА представляет собой светлосерый порошок, состоящий из агрегатов размером от десятков до тысяч нм [4]. Порошки НА можно рассматривать как сложный по структурному и элементному составу материал, включающий разные формы углерода (80-88%), кислород (до 10%), азот (2-3%), водород (0.5-1.5%) и несгораемый остаток (0.5-8.0%) [5], который присутствует, несмотря на используемые на производстве технологии очистки [6]. Впервые примененный еще в середине 1980-х годов [7] детонационный синтез НА развивается и по сей день: продолжается отработка технологии подрыва взрывчатых веществ, которая позволила бы получение НА с меньшим количеством несгораемых примесей. Содержание неуглеродных примесей алмазсодержащей шихты, первоначально образующейся при детонационном синтезе, в значительной мере зависит от ма-

териала стенок взрывной камеры и соотношения массы взрывчатого вещества и объема камеры [8]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа на поверхности детонационного НА содержатся примеси железа, кремния, кальция, титана, хрома и меди [9]. Содержание несгораемых примесей в наноалмазах детонационного синтеза существенно различается у различных производителей и даже у одного и того же производителя в разных сериях. В свою очередь, в последние годы был выполнен ряд исследований для создания способа финишной доочистки НА [10-14].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на сегодняшний день является одним из основных методов элементного анализа. Сигналы элементов регистрируются масс-спектрометром после ионизации образца в результате воздействия высокотемпературной аргоновой плазмы [15, 16].

Метод масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией (ЛДИ-МС) основан на использовании коротких лазерных импульсов для возбуждения атомов, молекул или иных ассоциатов на поверхности исследуемого образца и их последующем детектировании в виде ионов. ЛДИ-МС характеризуется простотой подготовки проб и высокой скоростью анализа. Особым достоинством метода ЛДИ-МС является возможность исследования поверхности твердых образцов [17, 18].

Изучение физико-химических (в том числе адсорбционных) свойств НА требует возможности воспроизводимого получения углеродной поверхности индивидуальной частицы без металлических примесей неизвестного состава. Получение такой поверхности может быть достигнуто посредством дополнительной процедуры глубокой очистки образца. Целью настоящей работы было определение несгораемых примесей нанопорошка детонационного алмаза и проведение химической очистки коммерчески доступного образца.

Экспериментальная часть

Исходный наноалмаз был получен детонационным методом (Марка УДА-СП, НП ЗАО «СИНТА»). В предварительном эксперименте путем взвешивания на аналитических весах (Sartorius MC1 AC 210 S) образца до и после отжига на воздухе при 850 °С до постоянной массы было установлено, что исходный образец НА содержит около 2.0 % несгораемых примесей. Для очистки нанопорошка детонационного алмаза от примесей была предложена методика двухстадийной химической очистки подобно той, что применялась для изучения углеродных наноструктур шунгита [19].

На первой стадии обработку образца нанопорошка детонационного алмаза проводили расплавленным NaOH (ч.д.а., ГОСТ 4328-77) в стеклоуглеродном тигле в течение 1 часа. После охлаждения образец многократно промывали дистиллированной водой (Milli-Q), осаждая частицы центрифугированием при 3000 об/мин. в течение 10 минут и высушивали на воздухе при 50°С. На второй стадии образец подвергли кипячению в смеси соляной (х.ч., ГОСТ 3118-77) и азотной кислот (ч.д.а., ГОСТ 4461-77) в соотношении 3:1 в течение 1 часа. После охлаждения образец вновь многократно промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали на воздухе при 50°С.

Для изучения природы несгораемых примесей образец исходного нанопорошка детонационного алмаза отжигали на воздухе при 850°С до постоянной массы. Образующийся остаток разделили на две части. Первую часть поместили на мишень из нержавеющей стали и исследовали методом ЛДИ-МС. Вторую часть исследовали методом ИСП-МС.

Анализ методом ИСП-МС проводился на масс-спектрометре ICP-MS Agilent 7500. Для калибровки прибора использовался стандартный раствор 30 элементов (ICP multi-element standard solution VI, Merk, Германия), для метрологического контроля выполнен анализ холостого раствора. Результаты анализов представляют собой среднеарифметические значения по 6 измерениям.

Анализ методом ЛДИ-МС проводился на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex 2 (Bruker, Германия), со встроенным времяпролетным масс-анализатором и азотным лазером (длина волны лазера – 337 нм, максимальная энергия – 110 мкДж, частота импульсов – 20 Гц, время между импульсами – 1 мкс). Спектры регистрировались в диапазоне m/z 0 – 500. Исследование проводилось в режиме регистрации положительных ионов. Сбор и обработка данных проводились с помощью программ FlexControl 3.4, FlexAnalysis 3.4 (Bruker, Германия). Идентификация сигналов проводилась с помощью программы IsoPro 3.0.

Обсуждение результатов

Исследуемый несгораемый остаток нанопорошка детонационного алмаза имеет темно-красный цвет, характерный для ржавчины, что позволяет предполагать присутствие оксида железа (III).

Методом масс-спектрометрии ИСП-МС установлено, что наиболее значимыми металлическими примесями исследуемого нанопорошка являются железо и титан. Результат анализа приведен в таблице 1. Полученные данные представляют собой величины того же порядка,

Таблица 1. Результаты определения железа и титана методом масс-спектрометрии ИСП-МС в пересчете на массу нанопорошка детонационного алмаза

Table 1. Results of iron and titanium determination by ICP-MS in terms of the weight of detonation nanodiamond powder

Элемент	Содержание (масс. %) в промышленном НА	Содержание (масс. %) в очищенном НА
Fe	0.114	0.037
Ti	0.038	0.013

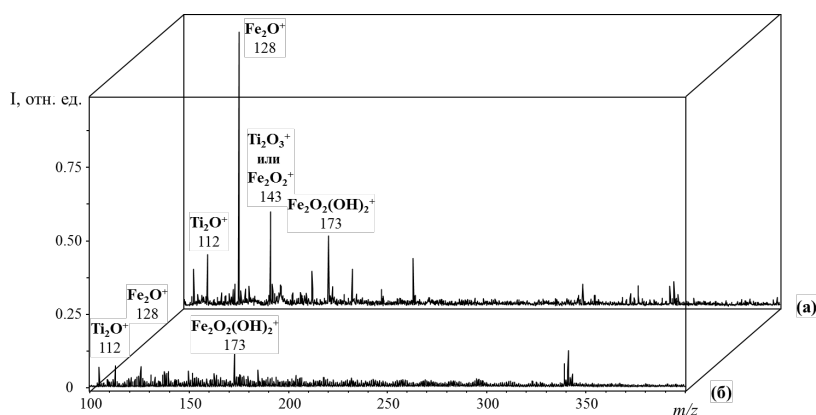


Рис. 1. Масс-спектры ЛДИ-МС несгораемого остатка нанопорошка детонационного алмаза в режиме регистрации положительных ионов: (а) промышленного образца, (б) очищенного образца.

Fig. 1. LDI-MS mass spectra of the non-combustible residue of detonation nanodiamond powder in the mode of registering positive ions: (a) industrial sample, (b) purified sample

Таблица 2. Молекулярные ионы, десорбируемые с поверхности несгораемого остатка в условиях ЛДИ-МС.

Table 2. Molecular ions desorbed from the surface of unburned residue using LDI-MS

Сигнал m/z	Промышленный НА	Очищенный НА
112		Ti_2O^+
128		Fe_2O^+
143	$Ti_2O_3^+$ или $Fe_2O_2^+$	На уровне фона
173		$Fe_2O_2(OH)_2^+$
215	Не идентифицировано	На уровне фона
339, 341, 343	Не идентифицировано	Не идентифицировано

что и в литературе [1]. Вследствие проведенной химической очистки поверхности частиц наблюдается уменьшение содержания железа и титана. Помимо этого, методом ИСП-МС качественно обнаружено присутствие Cr, Ni, Zr, As и Sb.

Далее были исследованы формы молекулярных ионов, десорбируемых с поверхности несгораемого остатка в условиях лазерной ионизации. Масс-спектры ЛДИ-МС приведены на рис. 1. Предполагаемый состав ионов приведен в таблице 2.

Недостатком метода ЛДИ-МС является качественный (в лучшем случае полуколичественный) характер получаемых величин ввиду плохой воспроизводимости, которая, в свою очередь, связана с плохо предсказуемой морфологией поверхности. Поэтому мы считаем, что имеет смысл рассмотрение интенсивностей сигналов внутри каждого спектра, которое показывает значительную роль очистки НА. Для более однозначной идентификации рассмотрены изотопные распределения с помощью программы IsoPro 3.0 (рис. 2).

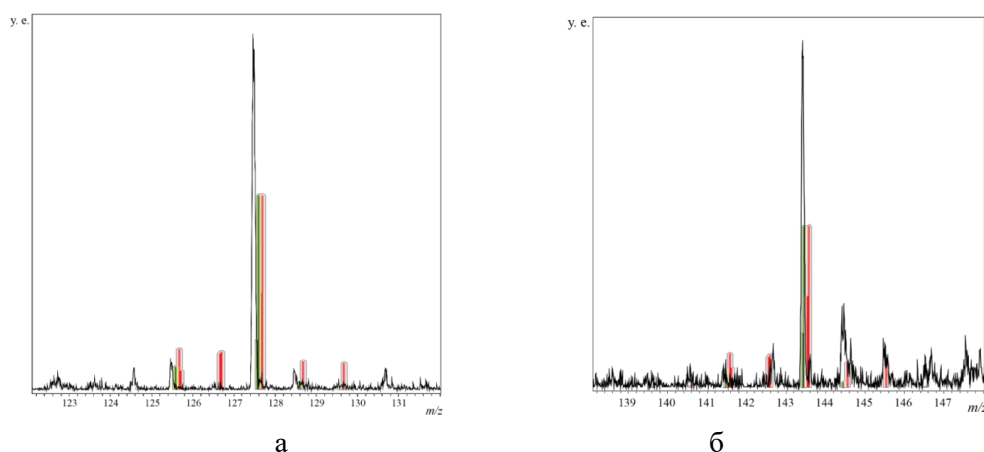


Рис. 2 Фрагменты масс-спектров ЛДИ-МС несгораемого остатка нанопорошка детонационного алмаза в режиме регистрации положительных ионов с изотопными распределениями IsoPro 3.0: (а) m/z 128, (б) m/z 143. Зеленым цветом показаны ионы, содержащие железо, красным цветом – содержащие титан. Изотопные распределения показаны таким образом, чтобы интенсивности центральных максимумов совпадали.

Fig. 2. LDI-MS mass spectra of the non-combustible residue of detonation nanodiamond powder in the mode of registering positive ions with isotopic distribution of IsoPro 3.0: (a) m/z 128, (б) m/z 143. Ions containing iron are green, ions containing titanium are red. Isotopic distributions are presented so that the intensities of the central peaks coincide.

К некоторым сигналам и 143 могут быть одновременно отнесены молекулярные ионы, содержащие железо или титан: к сигналу m/z 128 подходят Fe_2O^+ и Ti_2O_2^+ , а к сигналу m/z 143 – Fe_2O_2^+ или Ti_2O_3^+ . Для более однозначной идентификации рассмотрены изотопные распределения с помощью программы IsoPro 3.0.

Посредством визуальной оценки установлено, что сигнал m/z 128 в большей мере соответствует составу Fe_2O^+ , а сигнал m/z 143 – составу Ti_2O_3^+ , хотя в последнем случае нельзя исключить одновременное присутствие Fe_2O_2^+ .

Полностью избавиться от примесей невозможно, так как они распределены не только на обрабатываемой поверхности, но и в объеме индивидуальной частицы НА [1]. Предложенная химическая обработка включает две стадии. Обработка расплавленной щелочью призвана удалить примеси титана и его соединений, а также кремния, который, согласно литературным данным, также присутствует в образцах НА, хотя в рамках данного исследования обнаружить его не удалось. Обработка смесью кислот предназначена

для очистки НА от примесей таких металлов как железо, хром, никель и т.д. Благодаря проведению такой двухстадийной очистки наблюдается снижение массовой доли несгораемого остатка при отжиге на воздухе с 2.0 до 0.1 %.

Заключение

Несгораемые примеси нанопорошка детонационного алмаза исследованы масс-спектрометрическими методами ИСП-МС и ЛДИ-МС. Методом ИСП-МС определены Fe и Ti как основные металлические компоненты несгораемого остатка. Качественно установлено присутствие Cr, Ni, Zr, As и Sb. Представлен предполагаемый состав основных молекулярных ионов несгораемого остатка, образующихся в условиях ЛДИ-МС. На основе результатов масс-спектрометрического анализа предложен вариант двухстадийной химической обработки нанопорошка детонационного алмаза, позволивший понизить массовую долю несгораемых примесей при отжиге на воздухе с 2.0 до 0.1%.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Dolmatov V.Ju. Ul'tradispersnyye almazy detonacionnogo sinteza: svoystva i primeneniye. *Uspehi himii*. 2001; 70(7): 687-708. (In Russ.)

2. Toropov A.D., Detkov P.Ja., Chuhaeva S.I. Poluchenie i svoystva kompozitsionnyh nikel'nykh pokrytij s ul'tradispersnyimi almazami. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 1999; 7(3): 14-19. (In Russ.)

3. Dolmatov V.Ju., Burkat G.K. Ul'tradispersnyye almazy detonacionnogo sinteza kak osnova novogo klassa kompozitsionnyh metall-almaznykh gal'vanicheskikh pokrytij. *Sverhtverdye materialy*. 2000;1: 84-95. (In Russ.)

4. Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N. Inroad to modification of detonation nanodiamond. *Diam. Relat. Mater.* 2006; 15: 296-299. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.07.033>

5. Kulakova I.I. Khimija poverhnosti nanoalmazov. *Fizika tverdogo tela*. 2004; 46(4): 621-628. (In Russ.)

6. Gorbachev V.A., Shevchenko N.V., Mironov S.I. Nanoalmaznye komponenty jenergoemkikh kondensirovannykh sistem. M., Granica, 2022, 296 p. (In Russ.)

7. Dolmatov V.Yu. Patent RF, № 2348580, 2009. (In Russ.)

8. Dolmatov V.Yu. Detonacionnyye nanoalmazy. Poluchenie, svoystva, primeneniye. Sankt-Peterburg, Professional, 2011, 536 p. (In Russ.)

9. Yarykin D.I., Konyukhov V.Yu., Gegova R.S., Spitsyn B.V. Investigation of the Adsorption Properties of a Nanodiamond Surface after Liquid-Phase Oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022; 58(6): 1206-1211. <https://doi.org/10.1134/S2070205122060211>

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

10. Ovcharenko A.G., Ignatchenko A.V., Sataev P.P., Brylyakov P.M. Patent RF, № 1815933, 1990. (In Russ.)

11. Gordeev S.K., Korchagina S.B., Zhukova N.A., Dolmatov V.YU. Patent RF, № 2244679, 2002. (In Russ.)

12. Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Voloshin M.N. Tekhnologiya polucheniya i ochistki detonacionnykh nanoalmazov. Detonacionnyye almazy v Ukraine. *Fizika tverdogo tela*. 2004; 46(4): 585-590. (In Russ.)

13. Denisov S.A., Spitsyn B.V. Gazofaznyj metod ochistki produktov detonacionnogo sinteza nanoalmazov ot nealmaznykh form ugleroda i neuglerodnykh primesej. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii*. 2009; 23(9): 71-76. (In Russ.)

14. Solovyeva K.N., Petrov E.A., Belayev V.N. Research of properties of detonation nanodiamond depending on deep cleaning technology. *South-Siberian Scientific Bulletin*. 2020; 3(31): 62-67.

15. Karnaeva A., Kulikova O., Mazlova E., Buryak A. Aged diesel and heavy metal pollution in the Arctic tundra (Yamal Peninsula, Russia). *Science of total environment*. 2021; 792:148471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148471>

16. Khesina Z.B., Karnaeva A.E., Pytskii I.S., Buryak A.K. The mysterious mass death of marine organisms on the Kamchatka Peninsula: A consequence of a technogenic impact on the environment or a natural phenomenon? *Marine Pollution Bulletin*. 2021; 166: 112175. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112175>

17. Kuznecova E.S., Pyckij I.S., Burjak A.K. Obnaruzhenie i kolichestvennoe opredelenie adsorbirovannogo hlora na poverhnostyah konstruktsionnykh materialov. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(5): 602-607. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3051> (In Russ.)



18. Sholokhova A.Yu, Malkin A.I., Buryak A.K. Mass Spectrometric Study of Products of Teflon Degradation via Surface-Activated Laser Desorption/Ionization. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020; 94(10): 2135-2140. <https://doi.org/10.1134/s003602442010026x>

19. Charykov N.A., Alekseev N.I., Arapov O.V., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Nekrasov K.V., Polekhovskii Yu.S., Semenov K.N. Modification of natural shungites to obtain a mixed nanocarbon material (MNS). *Russ. J. Appl. Chem.* 2005; 78(6); 865-869. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0411-z>

Информация об авторах / Information about the authors

Д.И. Ярыкин – инженер-исследователь, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

D.I. Yarykin – engineer-researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: d.yarykin@rambler.ru

О.П. Горелков – лаборант, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

O.P. Gorelkov – laboratory assistant, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: oleg.gorelkov@gmail.com

И.С. Пыцкий – ведущий научный сотрудник, к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

I.S. Pytskii – senior researcher, Ph.D., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Б.В. Спицын – главный научный сотрудник, д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

B.V. Spitsyn – chief researcher, Ph.D., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: bvspitsyn@gmail.com

А.К. Буряк – директор института, д.х.н., чл.-корр. РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

A.K. Buryak – the Director of the Institute, Ph.D., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: dir@phyche.ac.ru

Статья поступила в редакцию 14.07.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2024; принята к публикации 07.02.2024.

The article was submitted 14.07.2023; approved after reviewing 31.01.2024; accepted for publication 07.02.2024.