

УДК 543.427.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

К.В. Осолок\*, О.В. Моногарова, Н.В. Алов

(кафедра аналитической химии; e-mail: \*oskolok@analyt.chem.msu.ru)

Предложен способ определения лантана, церия, празеодима, неодима и самария в минеральной воде методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. В работе использована комбинированная процедура предварительного концентрирования ионов редкоземельных элементов, включающая соосаждение в виде гидроксидов на коллекторе (гидроксида железа(III)) и дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию в виде комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом хлороформом в присутствии этанола. С помощью разработанного гибридного подхода возможно одновременное определение ионов указанных металлов в минеральной воде в диапазоне  $n \cdot (10^{-2} - 10^1)$  мкг/л. Результаты анализа природных вод «Архыз» и «Рычал-Су» предложенным в работе экстракционно-рентгенофлуоресцентным способом подтверждены литературными данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, редкоземельные элементы, минеральные воды.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) служат индикаторами окислительно-восстановительных геохимических процессов, протекающих при формировании горных пород [1]. В результате выщелачивания микроэлементный состав горных пород влияет на содержание РЗЭ в минеральных водах [1, 2]. Поэтому определение РЗЭ в природных минеральных водах может быть востребовано при идентификации их географического происхождения. Вследствие крайне низкого содержания РЗЭ ( $10^{-1} - 10^2$  нг/л) для решения указанной задачи используют один из наиболее чувствительных методов элементного анализа – масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) [3]. Однако высокий солевой фон и сильные матричные эффекты обуславливают необходимость длительной и трудоемкой пробоподготовки. В работе [4] предложен простой и эффективный способ извлечения РЗЭ из воды и отделения от мешающих компонентов, основанный на технике дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ).

ИСП МС – достаточно сложный и дорогостоящий метод анализа. В качестве более доступной альтернативы можно предложить рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Достоинства мето-

да РФА ПВО являются предельно малое количество анализируемой пробы, простота пробоподготовки и процедуры количественного анализа [5]. В отличие от ИСП МС для выполнения измерений не нужен высокочистый аргон. Однако по чувствительности метод РФА ПВО уступает ИСП МС, а недостаточно высокое спектральное разрешение ограничивает возможности одновременного определения элементов с близкими атомными номерами.

Цель настоящего исследования – разработка способа одновременного определения лантана, церия, празеодима, неодима и самария в минеральной воде методом РФА ПВО с предварительным концентрированием ионов указанных РЗЭ в виде комплексных соединений с помощью ДЖЖМЭ.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и материалы.** В работе использованы растворы нитратов лантана, церия, празеодима, неодима и самария (концентрация 1 мг/мл), полученные растворением в 5%-й азотной кислоте навесок оксидов соответствующих металлов «х.ч.», взятых с точностью до 0,1 мг (использованы аналитические весы). Градуировочные растворы получены последовательным разбавлением указанных растворов РЗЭ деионизованной

водой (15–18 МОм). Для подготовки образцов и холостых проб использовали концентрированную азотную кислоту «ос.ч.», 25%-й раствор аммиака «х.ч.» и нитрат железа(III) девятиводный «ос.ч.».

**Концентрирование ионов металлов.** Анализируемую пробу минеральной воды объемом 500 мл подкисляли азотной кислотой до установления pH 1, добавляли 1 мл 5 %-го раствора нитрата железа(III) и нагревали почти до кипения. Далее при интенсивном перемешивании добавляли раствор аммиака (1:1) по каплям до появления запаха. После отстаивания выделившегося гидроксида железа(III) маточный раствор № 1 декантировали через фильтр «красная лента» и отбрасывали. Влажный осадок растворяли, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту. Полученный раствор нагревали почти до кипения и при перемешивании добавляли раствор аммиака (1:1) до pH 3,0–3,5. После отстаивания вторично выделившегося осадка гидроксида железа(III) маточный раствор № 2 декантировали через фильтр «красная лента» в чистый стеклянный стаканчик. Осадок на фильтре промывали горячим 1%-м раствором нитрата аммония. Маточный раствор № 2 с промывными водами упаривали до объема ~15–20 мл и затем добавляли по каплям 25%-й раствор аммиака до установления pH 8,5–9,0.

Полученный раствор помещали в пластиковый флакон из полипропилена с коническим дном объемом 50 мл, добавляли 3 мл аммиачного буферного раствора и с помощью шприца вводили экстрагирующую смесь – 8,2 мл этанола (диспергент), 525 мкл 10 мМ раствора пиридиназолафта в смеси этанола и ацетона (4:1) (комплексант) и 510 мкл хлороформа (извлекающая фаза). Полученную эмульсию центрифугировали в течение 10 мин (Eppendorf 5702, 4400 об/мин). Конечный объем выхода органической фазы ~220 мкл. Условия экстракционного извлечения РЗЭ оптимизированы в работе [4]. Органическую фазу отбирали микрошприцем Hamilton (100 мкл), переносили порциями по 50 мкл в микровставку емкостью 200 мкл для стеклянной вials ND9 (ЗАО «Аквилон», Россия) и аккуратно упаривали на водяной бане, нагретой до 50 °С. Каждую следующую порцию органической фазы добавляли в микровставку только после полного испарения растворителя предыдущей порции. Сухой остаток растворяли в 100 мкл 3%-й азотной кислоты, содержащей внутренний стандарт (Ga, 2 мкг/л). Полученный

концентрат (50 мкл) наносили с помощью механической пипетки-дозатора (5 капель по 10 мкл) на гидрофобизированную раствором силикона поверхность кварцевого отражателя.

**Измерение аналитического сигнала** проводили на спектрометре «РФА ПВО S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение  $MoK_{\alpha}$  (17,5 кэВ). Рабочее напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 600 мкА. Прибор укомплектован высокоэффективным модулем для увеличения чувствительности определения и кремниевым дрейфовым детектором «XFlash®» с термоэлектрическим охлаждением. Энергетическое разрешение по линии  $MnK_{\alpha}$  (5,90 кэВ) менее 150 эВ. Время накопления спектра 1000 с.

РФ-определение РЗЭ выполняли способом внутреннего стандарта. В качестве аналитических были выбраны  $L_{\alpha}$ -линии La (4,65 кэВ), Ce (4,84 кэВ), Pr (5,03 кэВ), Nd (5,23 кэВ) и Sm (5,63 кэВ), в качестве линии сравнения –  $GaK_{\alpha}$  (9,25 кэВ).

### Результаты и их обсуждение

При нанесении индивидуальных водных растворов нитратов РЗЭ на кварцевую подложку-отражатель пределы обнаружения, как установлено в настоящей работе, составляют (пг): 52 (La), 33 (Ce), 31 (Pr), 29 (Nd) и 24 (Sm). Таким образом, чувствительность прямого определения РЗЭ даже в модельных системах недостаточно велика, что обусловлено сравнительно низкими значениями массовых коэффициентов поглощения характеристического излучения  $MoK_{\alpha}$  (46–58  $cm^2/g$ ) и выходов флуоресценции (0,11–0,18) [6]. Кроме того, возможность проведения и правильность результатов РФА ПВО довольно сильно зависят от уровня минерализации воды [7]. Поэтому, например, упаривание (простейший и наиболее доступный вариант группового концентрирования) в общем случае не дает желаемого результата. По этой же причине аналитический эффект от многократного нанесения раствора на поверхность отражателя весьма ограничен. В работе [7] показано, что нанесение на подложку жидкой пробы объемом более 50–60 мкл уже не приводит к росту чувствительности, но сопровождается значимым увеличением погрешности определения.

При разработке гибридных методик анализа среди всех методов разделения и концентрирования экстракция наилучшим образом сочетает-

ся с методом РФА ПВО, поскольку концентрат изначально находится в жидкой и, как правило, легкокипящей фазе. Предварительную экстракцию успешно используют как для концентрирования определяемых микропримесей [8], так и для извлечения и сброса мешающих матричных компонентов [9]. Особый интерес представляет современный вариант этого метода – ДЖЖМЭ, к преимуществам которого следует отнести малый объем органического растворителя (а значит, потенциально более высокие коэффициенты концентрирования и меньший вред для здоровья аналитика и окружающей среды) и высокую скорость достижения экстракционно-го равновесия (и, следовательно, большую экспрессность выполнения) [10]. Сочетание методов РФА ПВО и ДЖЖМЭ весьма эффективно при определении ультрамалого содержания элементов как в жидких [11, 12], так и твердофазных объектах [13]. Предложенная в работе [4] методика (ДЖЖМЭ) извлечения из воды ионов РЗЭ в виде комплексных соединений с пиридиллазоном позволяет почти количественно отделять ионы Li, Na, Mg, K, Ca, Fe, Rb, Sr, Cs и Ba. Но с учетом сравнительно большого расхода жидкой пробы при измерении аналитического сигнала методом ИСП МС (несколько миллилитров) на заключительном этапе извлечения полученный экстракт авторам статьи приходилось разбавлять в десятки раз. В результате коэффициенты концентрирования оказались очень низкими (в зависимости от степени извлечения от 2,2 до 7,7 для разных РЗЭ).

Особенностью метода РФА ПВО является предельно малое количество анализируемой жидкой пробы (единицы – десятки микролитров) [5], что исключает необходимость разбавления экстракта, позволяет увеличить коэффициенты концентрирования аналита до  $10^2$  и достичь сопоставимых пределов обнаружения при изначально меньшей чувствительности метода. Замена растворителя перед нанесением концентрата на кварцевую подложку и ее гидрофобизация необходимы для исключения растекания капель по поверхности отражателя и возможности помещения достаточно большого количества аналита под рентгеновский зонд (50 мкл раствора).

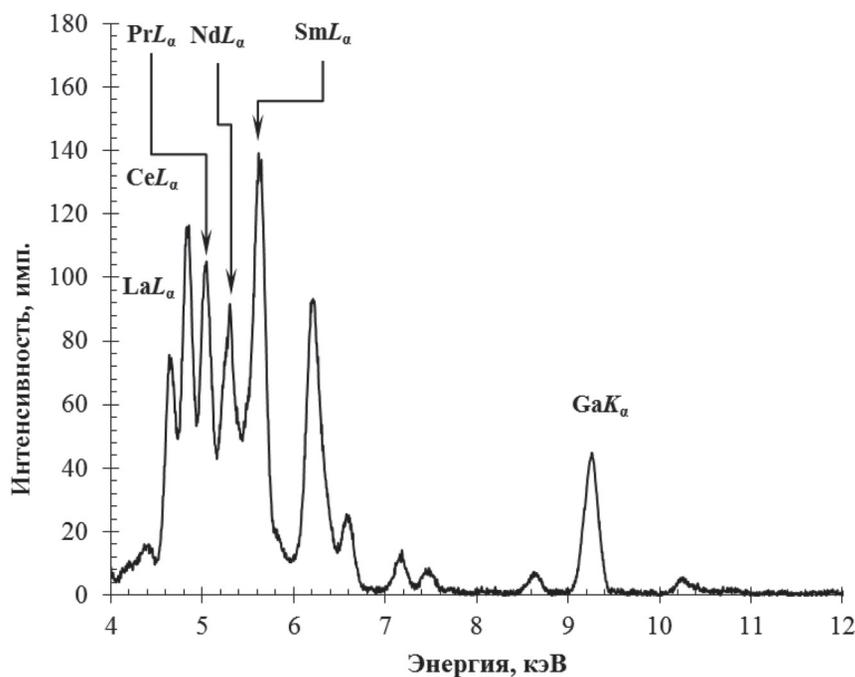
В настоящей работе, принимая во внимание крайне низкое содержание РЗЭ в природной минеральной воде, мы ввели дополнительную стадию концентрирования, предваряющую ДЖЖМЭ. Эта стадия включает в себя соосажде-

ние гидроксидов РЗЭ на гидроксиде железа(III) и последующий сброс коллектора. Указанная процедура основана на различии значений pH осаждения гидроксида железа(III) (2–3) и соосаждения аналитов (5–6) [14]. Предварительное концентрирование РЗЭ на коллекторе позволяет повысить чувствительность определения РФА ПВО более чем на порядок.

Главным достоинством гибридных методов, сочетающих стадию предварительного концентрирования определяемых компонентов с последующим измерением аналитического сигнала методом РФА ПВО, является возможность проведения высокочувствительного одновременного многоэлементного анализа. Однако РФ-спектрометры с энергетической дисперсией характеризуются достаточно низким спектральным разрешением. В результате некоторые аналитические линии РЗЭ (например,  $LaL_{\beta 1}$  (5,04 кэВ) и  $PrL_{\alpha 1,2}$  (5,03 кэВ) или  $CeL_{\beta 1}$  (5,26 кэВ) и  $NdL_{\alpha 1,2}$  (5,23 кэВ)) сильно накладываются друг на друга, что приводит к уменьшению селективности, а также снижает правильность определения (рисунок).

Корректный учет наложения спектральных линий возможен лишь при наличии достоверной информации об их профиле, положении и относительной интенсивности. Отношение интенсивности линий того или иного элемента зависит от заселенности электронных уровней, вероятности соответствующих квантовых переходов и матричного состава пробы. В классическом РФА отношение интенсивностей линий одной серии соответствующего элемента для разных образцов может меняться очень сильно. В методе РФА ПВО зависимость интенсивности линий L-серии определяемых РЗЭ от массы соответствующего элемента на подложке-отражателе сохраняет линейность, по крайней мере, в интервале трех порядков. При этом отношение значений интенсивности отдельных линий меняется незначимо (табл. 1), что обусловлено практически полным отсутствием матричных эффектов в направлении отбора аналитической информации при толщине слоя пробы, не превышающей нескольких десятков микрометров. В этом случае спектр многокомпонентной пробы можно рассматривать как линейную комбинацию спектров отдельных элементов. Такое допущение работает даже при очень сильном наложении спектральных линий (табл. 2).

В настоящей работе использована следующая процедура определения сопоставимых



РФ ПВО-спектр концентрата, полученного при извлечении ионов La, Ce, Pr, Nd и Sm из водного раствора с концентрацией всех РЗЭ 70 нг/л

Т а б л и ц а 1

**Воспроизводимость отношения интенсивностей рентгеновских линий *L*-серии редкоземельных элементов, измеренных в режиме полного внешнего отражения возбуждающего излучения**

Элемент	Параметр	Масса элемента на отражателе, нг			
		1	10	100	1000
La	$[I(L_{\alpha 1,2})/I(L_{\beta 1})]_{\text{сред.}}$	1,305	1,321	1,316	1,295
	$s$	0,044	0,040	0,31	0,030
	$s_r$	0,034	0,030	0,023	0,023
Pr	$[I(L_{\alpha 1,2})/I(L_{\beta 1})]_{\text{сред.}}$	1,324	1,310	1,317	1,304
	$s$	0,041	0,035	0,015	0,013
	$s_r$	0,031	0,026	0,011	0,010

Т а б л и ц а 2

**Влияние спектрального наложения линий  $LaL_{\beta 1}$  и  $PrL_{\alpha 1,2}$  на погрешность измерения интенсивности линии  $PrL_{\alpha 1,2}$  при нахождении разностных спектров**

Масса элемента на отражателе, нг		Погрешность измерения интенсивности $PrL_{\alpha 1,2}$ , %
La (мешающий)	Pr (определяемый)	
1	10	0,1
10	10	0,4
100	10	0,9

количеств РЗЭ при совместном присутствии в минеральных водах. На первом этапе проводили измерение спектров индивидуальных нитратов РЗЭ (содержание металлов на кварцевой подложке-отражателе составляет  $2 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^2$  нг) с последующим сглаживанием спектров по алгоритму Савицкого–Голея в программе MS Excel. После этого выполняли проверку линейности функциональной зависимости измеренной интенсивности вторичного излучения от содержания РЗЭ на подложке в интервале значений энергии 4–10 кэВ. Затем измеряли и сглаживали спектр концентрата РЗЭ с добавкой внутреннего стандарта, определяли лантан (элемент с наименьшим атомным номером) по линии  $LaL_{\alpha}$ , почти свободной от спектральных наложений. Вычисление  $L$ -спектра лантана, соответствующего найденному содержанию, проводили путем линейного преобразования измеренного спектра нитрата лантана. Далее вычитали из спектра

концентрата рассчитанный спектр нитрата лантана. Определение церия, празеодима, неодима и самария проводили по аналогичному алгоритму, позволяющему последовательно исключать влияние спектрального наложения  $L$ -линий РЗЭ с меньшими атомными номерами на результаты количественного анализа.

С увеличением числа математических операций умножения и вычитания спектров относительная погрешность определения РЗЭ увеличивается, однако не превышает 15–20%, если отношение содержания аналитов не превышает одного порядка (табл. 3). Метрологические характеристики разработанного способа определения РЗЭ в воде представлены в табл. 4.

Таким образом, предложенный в работе гибридный подход позволяет определять лантан, церий, празеодим, неодим и самарий в диапазоне от десятков нг/л до десятков мкг/л. В табл. 5 представлены результаты анализа природных

Таблица 3

**Правильность результатов определения ионов редкоземельных элементов в модельных растворах при совместном присутствии методом РФА ПВО**

Масса элемента на отражателе, нг ( $n = 5, P = 0,95$ )					
La		Pr		Nd	
введено	найденно	введено	найденно	введено	найденно
10	10±1	10	10±2	10	9±1
10	10±2	30	29±4	50	54±7
30	29±3	10	11±2	30	28±3
50	51±6	30	28±4	10	12±2

Таблица 4

**Метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного определения редкоземельных элементов в воде**

Элемент	$c_{\text{мин}}$ , нг/л	$c_{\text{н}}$ , нг/л	$K_{\text{конц}}$	$s_r$ (100 нг/л)
La	15	50	$1,74 \cdot 10^3$	0,09
Ce	14	46	$1,80 \cdot 10^3$	0,09
Pr	16	52	$1,44 \cdot 10^3$	0,11
Nd	16	55	$1,28 \cdot 10^3$	0,10
Sm	12	41	$1,47 \cdot 10^3$	0,08

Обозначения:  $c_{\text{мин}}$  – минимальный предел обнаружения,  $c_{\text{н}}$  – нижняя граница определяемого содержания,  $K_{\text{конц}}$  – коэффициент концентрирования,  $s_r$  – относительное стандартное отклонение.

Т а б л и ц а 5

**Результаты определения редкоземельных элементов в образцах природной минеральной воды методами ИСП МС и РФА ПВО**

Элемент	Содержание, нг/л ( $n = 5, P = 0,95$ )			
	«Рычал-Су»		«Архыз»	
	МС ИСП [4]	РФА ПВО	МС ИСП [4]	РФА ПВО
La	73±4	81±8	< $c_n$	< $c_n$
Ce	130±7	124±15	114±8	120±10
Pr	42±5	< $c_n$	< $c_n$	< $c_n$
Nd	41±6	< $c_n$	45±4	< $c_n$
Sm	92±8	100±10	61±5	56±7

минеральных вод «Архыз» и «Рычал-Су». Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными методом МС ИСП [4].

Чувствительность разработанной гибридной методики недостаточна для определения некоторых РЗЭ, например празеодима и неодима, в природной минеральной воде. В настоящей работе проведена теоретическая оценка относительной эффективности возбуждения рентгеновской флуоресценции лантана и лантанидов излучением рентгеновских трубок с молибдено-

вым и вольфрамовым анодом. Расчеты выполнены с применением алгоритма, описанного в статье [15], и значений фундаментальных параметров взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, приведенных в монографии [5]. Использование первичного излучения  $WL_\alpha$  (8,4 кэВ) вместо  $MoK_\alpha$  (17,5 кэВ) приводит к росту интенсивности  $L_\alpha$ -линий РЗЭ в 9,4–9,6 раза. Увеличение чувствительности средства измерения позволит определять в природных минеральных водах ионы всех металлов, изученных в работе.

В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств  
Программы развития Московского университета.  
Исследование выполнено при финансовой поддержке  
Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман А.И. Геохимия. М., 1988.
2. Чудаева В.А., Чудаев О.В. // Вестн. ДВО РАН. 2005. № 3. С. 66.
3. Амелин В.Г., Подколзин И.В., Соловьёв А.И., Третьяков А.В. // Вода: химия и экология. 2012. С. 79.
4. Подколзин И.В., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. С. 253.
5. Alov N.V. // Inorganic Materials. 2011. Vol. 47. P. 1.
6. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.
7. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. С. 10.
8. Holyńska B., Ostachowicz B., Węgrzynek D. // Spectrochimica Acta B. 1996. Vol. 51. P. 769.
9. Misra N.L., Singh Mudher K.D., Adya V.C., Rajeswari B., Venugopal V. // Spectrochimica Acta B. 2005. Vol. 60. P. 834.
10. Marguí E., Zawisza B., Sitko R. // Trends in Analyt. Chem. 2014. Vol. 53. P. 73.
11. Marguí E., Sagué M., Queralt I., Hidalgo M. // Analyt. Chem. Acta. 2013. Vol. 786. P. 8.
12. Marguí E., Queralt I., Hidalgo M. // Journal of Analyt. Atom. Spectr. 2013. Vol. 28. P. 266.
13. Marguí E., Queralt I., Floor G.H., Hidalgo M., Kregsamer P., Román-Ross G., Strelí C. // Analyt. Chem. 2010. Vol. 82. P. 7744.
14. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966. 379 с.
15. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. // X-ray Spectrometry. 1999. Vol. 28. P. 27.

## TOTAL-REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN MINERAL WATER

K.V. Oskolok\*, O.V. Monogarova, N.V. Alov

*(Division of Analytical Chemistry; \*e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)*

The approach for the determination of a lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium in mineral water by total-reflection X-ray fluorescence analysis is proposed. In this work the combined technique of preliminary concentration of rare earth elements is used. This procedure includes two stages – co-precipitation of metal hydroxides on a collector – iron(III) hydroxide – and dispersive liquid-liquid microextraction of their complex compounds with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol by chloroform in the presence of ethanol. By means of the developed hybrid approach perhaps the simultaneous determination of the specified metals in mineral water in range  $n \cdot (10^{-2} - 10^1) \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Results of the analysis of natural waters «Arkhyz» and «Rychal-Su» by the extraction and total-reflection X-ray fluorescence way offered in work are confirmed by the literary data obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry.

**Key words:** total-reflection X-ray fluorescence analysis, dispersive liquid-liquid microextraction, rare earth elements, mineral water.

**Сведения об авторах:** *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); *Моногарова Оксана Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o\_monogarova@mail.ru); *Алов Николай Викторович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук, доцент (alov@analyt.chem.msu.ru).