

УДК 543.54

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛАНТАНИДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ

М. Н. Римская–Корсакова, В. М. Иванов, А. В. Дубинин\*, Г. В. Прохорова

*(кафедра аналитической химии)*

**Разработана методика ионообменного концентрирования редкоземельных элементов с последующим определением в элюате методом ИСП-МС (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой). Данная методика позволяет определять до 10<sup>-8</sup>% индивидуальных лантанидов в образцах природных сульфидов.**

Определение содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах и минералах играет важную роль в геохимии при изучении процессов пороодообразования. Закономерные изменения химических свойств РЗЭ с уменьшением ионного радиуса приводят к тому, что некоторые минералы захватывают предпочтительно тяжелые редкие земли по сравнению с легкими и наоборот. Кроме того, способность церия и европия в природной среде изменять свою степень окисления дает возможность использовать РЗЭ как индикатор окислительно-восстановительных условий образования пород и минералов. Сравнительное поведение редкоземельных элементов наряду с макроэлементами, следовыми элементами и концентрации некоторых изотопов составляют наиболее широко используемый набор данных, встречающихся в современной геохимической литературе.

РЗЭ относятся к литофильным элементам, которые концентрируются преимущественно в силикатной фазе – кислых породах (граниты, гранодиориты), продуктах их выветривания, в современных осадках океанов и морей. Поэтому существуют породы и минералы, в которых РЗЭ содержатся в очень малых количествах. Они не накапливаются в ультраосновных породах, а также в ряде минералов и руд, например в сульфидных рудах и биогенном карбонате кальция. В связи с низкими содержаниями РЗЭ в этих природных объектах (порядка 10<sup>-6</sup>–10<sup>-8</sup>%) их анализ представляет значительные трудности даже с применением таких современных методов, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), уровень чувствительности которых достигает 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup>% и достаточен для анализа большинства природных образцов [1–4].

Одним из основных ограничений при анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой является уровень концентрации солей в растворе пробы, который не должен превышать 0,1% (высокая концентрация солей приводит к снижению чувствительности и ухудшению стабильности работы прибора во времени [4]).

Для определения низких содержаний РЗЭ в настоящее время самым чувствительным является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [1–3]. К наиболее распространенным сульфидным минералам можно отнести пирит (FeS<sub>2</sub>), халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) и сфалерит (ZnS).

Закономерности распределения РЗЭ в сульфидных минералах известны плохо по причине их низкой концентрации. Содержание РЗЭ в халькопирите составляет 0,01–0,001 мкг/г (10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup>%) и ниже, что находится на пределе обнаружения метода ИСП-МС. Отсюда следует, что для определения РЗЭ в сульфидных минералах методом ИСП-МС необходимо концентрирование РЗЭ и отделение элементов матрицы для снижения содержания солей в пробе. Вместе с тем общая концентрация растворенных солей в анализируемом растворе не должна превышать 0,1% [4]. Отсюда следует, что любую сухую пробу необходимо разбавить по крайней мере в 1000 раз. Таким образом, при пробоподготовке необходимы процедуры отделения макрокомпонентов и концентрирования РЗЭ.

Наиболее широко используемыми методами для концентрирования РЗЭ являются экстракция [5] и ионный обмен [6, 7]. Проведение экстракции требует использования большого количества реактивов, которые, в свою очередь, требуют сложных операций при дополнительной очистке. Аналогичный недостаток присущ и ионообменной хроматографии с использованием комплексообразующих органических кислот. Наиболее простым методом концентрирования РЗЭ является метод катионообменной хроматографии с использованием минеральных кислот.

Цель данной работы – разработка доступного и простого метода концентрирования РЗЭ в пробах сульфидов, позволяющего избежать дополнительных загрязнений, и в конечном итоге отвечающего требованиям для последующего анализа методом ИСП-МС. По-нашему мнению, более всего этим требованиям отвечает метод катионообменной хроматографии с использованием минеральных кислот.

\* Лаборатория геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Во всех экспериментах использовали тридистиллят, дважды перегнанную HCl, перегнанную HNO<sub>3</sub> из «х.ч.» (пл. 1,40 г/мл). Исходный раствор железа (III) готовили растворением FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O («х.ч.») в 0,1M HCl. Точную концентрацию устанавливали гравиметрически. Стандартный раствор меди (II) готовили растворением точной навески металла (99,99%) в HNO<sub>3</sub> (1:1). Стандартные растворы редкоземельных элементов готовили растворением точных навесок оксида соответствующего металла квалификации «о.с.ч.» в HNO<sub>3</sub> (1:1). Раствор Ce(III) готовили растворением CeO<sub>2</sub> в HNO<sub>3</sub> с добавлением 5 мл 30%-го H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при нагревании до полного растворения оксида. После приготовления нитратов редкоземельных элементов в 5%-й HNO<sub>3</sub> были установлены их концентрации гравиметрически, осаждением в виде окричнокислых солей [8].

Концентрации (в мг/мл) соответствующих растворов составляли: 0,867 (La); 0,998 (Ce); 0,919 (Pr); 0,861(Nd); 0,893(Sm); 0,941(Eu); 0,950(Gd); 0,973(Tb); 0,995(Dy); 0,999(Ho); 0,992(Er); 0,996(Tm); 1,000(Yb); 1,004(Lu).

**Аппаратура.** Спектрофотометрические измерения проводили на фотометре КФК-3 в кюветах длиной 1 и 5 см. Для атомно-абсорбционных измерений использовали спектрофотометр «Perkin Elmer-403» с пламенной атомизацией пробы. РЗЭ определяли на квадрупольном масс-спектрометре «Plasma Quad PQ2+Turbo STE» (VG Fisons Instruments). При выполнении анализов параметры индуктивно-связанной плазмы были следующими: мощность 1350 Вт; потоки Ar: 12 л/мин (внешний), 0,75 л/мин (промежуточный), 0,804 л/мин несущий (внутренний). Распылитель типа Мейнхарда. Скорость подачи пробы перистальтическим насосом 1 мл/мин. Градуировку прибора производили по серии стандартных растворов, содержащих РЗЭ в пропорциях, близких к сланцу (North American Shale Composite) [9]. Правильность анализа проверяли съемкой стандартного образца СДО-2 или СДО-9 в начале и конце съемки [4]. Поправки на дрейф прибора и матричные эффекты проводили по двум внутренним стандартам (<sup>115</sup>In и <sup>185</sup>Re).

Для хроматографического отделения и концентрирования РЗЭ были изготовлены кварцевые колонки с внутренним диаметром 0,5 (колонка № 1) и 0,7 см (колонка № 2) и длиной 15 см. Колонки заполняли катионообменником «Dowex 50Wx8» (Sigma) зернением 200–400 меш. Объем катионообменника составил 4,4 и 2,0 мл в колонках № 1 и № 2 соответственно (11,4 и 10,2 см по длине). Катионообменник перед заполнением колонки в течение недели выдерживали в 2 M HCl, затем тщательно промывали 6M HCl для более полного удаления примесей РЗЭ.

Объем фракций элюата фиксировали по числу вытекающих капель. Фракции отбирали вручную в бюксы. Объем капли для каждого элюента предварительно был измерен гравиметрическим методом.

**Методика.** Для получения кривых элюирования основных компонентов халькопирита [Fe(III) и Cu(II)] использовали растворы, содержащие: а) 41,8 мг Cu в 1 мл 2 M HCl; б) 17,6 мг Fe в 1 мл 2 M HCl. В колонку вводили 0,1 мл раствора изучаемого иона. Далее колонку промывали 2 M HCl. Пробы вытекающего из колонки элюата собирали фракциями по 0,5 мл и 1 мл. В каждой фракции определяли содержание изучаемых ионов. Cu(II) определяли методом ААС. Содержание Fe(III) определяли спектрофотометрически по реакции с феррозином [10]. Для получения кривых элюирования La и Lu наносили на ионообменник по 1 мл 2 M HCl раствора, содержащего 150 мкг La или Lu. Колонку промывали 2, 4 или 6 M растворами HCl или HNO<sub>3</sub>. В каждой фракции (объемом 1 мл) определяли содержание РЗЭ спектрофотометрически с арсеназом III [11].

### Результаты и их обсуждение

В литературе описан ряд методик концентрирования РЗЭ из различных матриц [12, 13]. Хотя они рассчитаны на разные методы окончания анализа, все в основном предназначены для отделения определяемых микроэлементов от мешающих макрокомпонентов или отделения основы.

Метод катионообменной хроматографии привлек наше внимание тем, что в нем кроме ионообменника используют в качестве реактивов только кислоты, методы очистки которых достаточно просты (перегонка). Индивидуальные параметры колонок, различия в качестве ионообменников требуют изучения свойств колонок на модельных растворах. На первом этапе было изучено поведение Cu(II) и Fe(III), являющихся основными катионами в природных сульфидах (пиритах, халькопиритах), с целью определения минимального количества кислоты, необходимого для полного удаления этих элементов из колонки.

**Элюирование основных компонентов.** Влияние кислот HCl и HNO<sub>3</sub> на поведение Fe(III), Cu(II) и РЗЭ должно быть различным, поскольку HNO<sub>3</sub> независимо от концентрации образует со всеми названными ионами катионные или молекулярные комплексы с небольшими константами устойчивости, вследствие чего эти ионы будут сорбироваться катионообменниками и элюироваться только HNO<sub>3</sub> высоких концентраций, что нежелательно из-за окислительной способности HNO<sub>3</sub>. Напротив, уже при концентрации ≥ 0,1 M HCl Fe(III) образует анионный комплекс FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cu(II) при концентрации ≥ 0,5M HCl образует анионные комплексы CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Поэтому в средах ≥ 0,5 M HCl Fe(III) и Cu(II) не должны сорбироваться катионообменниками. В то же время РЗЭ образуют даже при высоких концентрациях (2–4 M HCl) преимущественно катионные комплексы MeCl<sup>2+</sup> и MeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> и будут сорбироваться катионообменниками. Таким образом, применение HCl для разделения РЗЭ и основных компонентов предпочтительно.

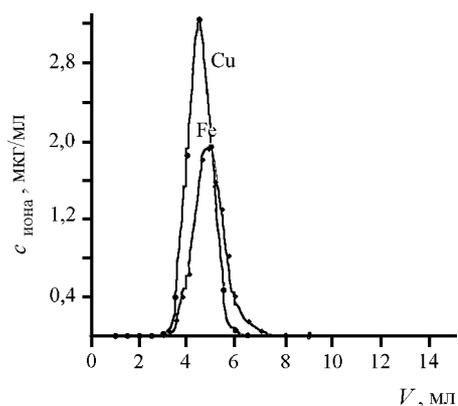


Рис. 1. Кривые элюирования ионов Cu(II) и Fe(III) 2 М HCl ( $d_{\text{ст}} = 0,5$  см,  $V_{\text{смоли}} = 2$  мл)

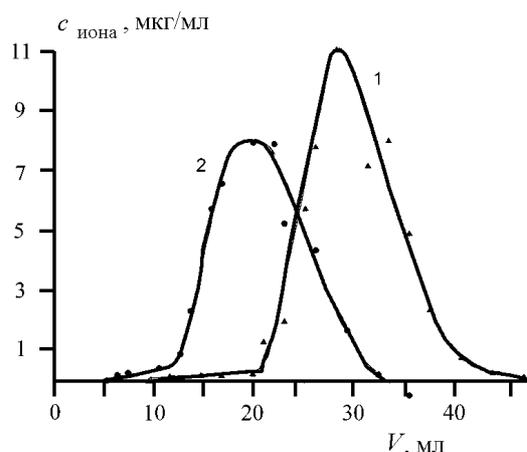


Рис. 2. Кривые элюирования La 4 М HCl (1) и 6 М HCl (2) ( $d_{\text{ст}} = 0,7$  см,  $V_{\text{смоли}} = 4$  мл)

Известно [14], что в 2М HCl ионы Fe, Cu и РЗЭ имеют оптимальное соотношение коэффициентов распределения для отделения макроионов на сульфированном полистироле. Таким образом, при сорбции РЗЭ на ионообменнике остается минимальное количество компонентов матрицы. Полученные кривые элюирования Fe(III) и Cu(II) приведены на рис. 1. Степень извлечения варьирует от 96 до 102%, из чего следует, что элементы матрицы практически полностью отделяются от фракции РЗЭ на сорбенте раствором 2М HCl.

**Элюирование РЗЭ.** Для полного элюирования РЗЭ необходимо определить концентрацию кислоты и ее минимальное количество. Известно [12, 14], что для элюирования РЗЭ с катионообменника приемлемым объемом кислоты необходимо использовать кислоты с концентрацией 4 М и выше. Нами изучено поведение La(III) в средах 2, 4 и 6 М HCl. В связи с тем, что в работе использовали только перегнанные кислоты, максимальная концентрация HCl составляла около 6 М. Результаты приведены на рис. 2. Использование 6 М HCl приводит к более эффективному выделению группы РЗЭ меньшим количеством кислоты по сравнению с 4 М HCl. При элюировании La 2

М HCl через колонку было пропущено 60 мл кислоты, однако La в элюате не был обнаружен.

Несмотря на такие преимущества спектрофотометрического метода, как простота и доступность, его чувствительность недостаточна для определения РЗЭ при концентрациях, близких к определяемым в геологических образцах. Метод невозможно использовать для изучения поведения индивидуальных РЗЭ в их сумме.

С целью определения поведения индивидуальных РЗЭ в их сумме в ходе элюирования анализ элюата проводили методом ИСП-МС.

Был приготовлен смешанный раствор индивидуальных РЗЭ (кроме Gd и Yb) в 2 М HCl. Соотношения между РЗЭ были близки к природным в сланце (NASC) [9]. РЗЭ элюировали 6 М HCl, фракции элюата отбирали по 1 мл. В результате был определен необходимый объем 6 М HCl для количественного извлечения РЗЭ. Помимо получения кривых элюирования индивидуальных РЗЭ (рис. 3), была рассчитана степень количественного извлечения РЗЭ при элюировании (таблица). Как можно видеть из таблицы, выход для всех РЗЭ колеблется от 92 до 105%, в среднем составляя  $97 \pm 4\%$ . Подобный анализ фракции 2 М HCl, пропущенной через колонку после внесения в нее РЗЭ, не выявил РЗЭ в элюате.

На основе проведенных экспериментов была предложена методика концентрирования РЗЭ для колонки с параметрами  $10 \times 0,5$  см при объеме смолы 2 мл.

Навеску (1 г) образца природного сульфида (пирит, халькопирит, сфалерит) разлагают смесью 10 мл 6 М HCl и 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$  при нагревании ( $130^\circ$ ) на песчаной бане. Время разложения около 3 ч. При разложении может образоваться некоторое количество серы, которая в зависимости от образца может либо полностью раствориться, либо образовать небольшой осадок. Раствор упаривают до  $\sim 20$  мл и фильтруют через фильтр  $0,45 \mu\text{м}$  для удаления серы и нерастворимого несulfидного остатка. Фильтрат упаривают почти досуха, и растворяют остаток в  $\sim 5$  мл воды. Раствор наносят на ионообменник в колонке. Колонку промывают 13 мл 2М HCl для удаления

#### Степень извлечения РЗЭ на колонке №1

Элемент	Введено, нг	Найдено, нг	% извлечения
La	1734	1675	97
Ce	3992	3729	93
Pr	3676	3381	92
Nd	1722	1603	93
Sm	1786	1631	91
Eu	47,1	45,8	97
Tb	19,46	19,6	101
Dy	1990	1923	97
Ho	999	989	99
Er	1984	1864	94
Tm	19,9	21,0	105
Lu	20,1	20,6	102

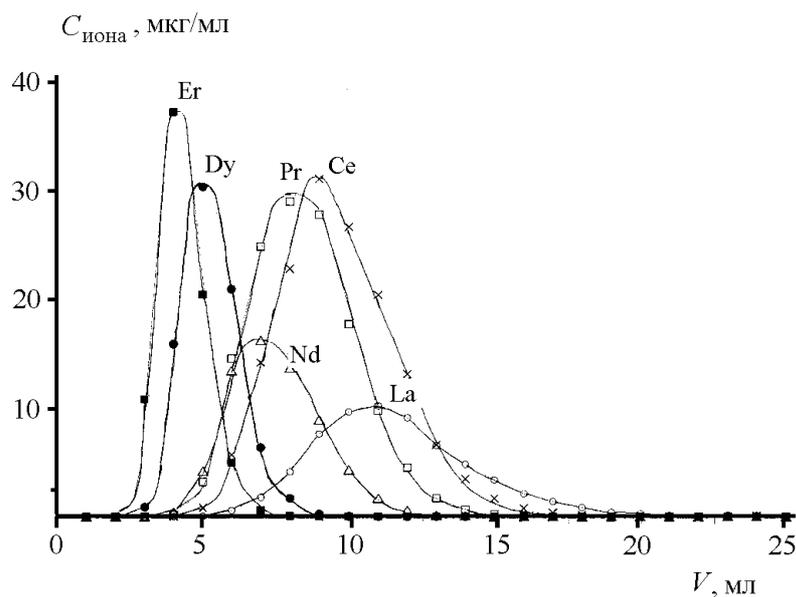


Рис. 3. Кривые элюирования La, Ce, Pr, Nd, Dy, Er 6 М НСl ( $d_{\text{вн}} = 0,5$  см,  $V = 2$  мл)

основной массы Fe(III), Cu(II) и других макроионов. РЗЭ элюируют 25 мл 6 М НСl. Элюат упаривают досуха и растворяют в 5 мл 5%-й  $\text{HNO}_3$ , добавляют 0,1 мл раствора

внутреннего стандарта (In-Re) и анализируют методом ИСП-МС. Разработанная методика позволяет определять до  $10^{-8}$  % индивидуальных РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00-05-64276) и ведущих научных школ (00-15-98591).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray A.L. Inorganic Mass Spectrometry. N.Y., 1988.
2. Sen Gupta J.G., Bertrand N.B. // Talanta. 1995. **42**. P. 1595.
3. Rautiainen I., Hagel-Brunnstrom M.-L., Heiskanen L., Kallio E. // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. **355**. P. 393.
4. Дубинин А.В. // Геохимия. 1993. №11. С. 1605.
5. Shabani M.B., Akagi T., Shimizu H., Masuda A. // Anal. Chem. 1990. **62**. P. 2709.
6. Ефремова Л.Б., Сорокина Н.А. // ЖАХ. 1991. **46**. С. 2259.
7. Roelandts I., Duyskaerts G., Brunfelt A.O. // Anal. chim. acta. 1974. **73**. P. 141.
8. Остроумов Э.А., Волков И.И. Применение коричной кислоты в аналитической химии. М., 1969.
9. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. // Geochim. cosmochim. acta. 1984. **48**. P. 2469.
10. Stookey L.L. // Anal. Chem. 1970. **42**. P. 779.
11. Саввин С.Б. Арсеназо III. М., 1966.
12. Watkins P.J., Nolan J. // Chem. Geol. 1992. **95**. P. 131.
13. Strelow F.W.E., Jackson P.F.S. // Anal. Chem. 1974. **46**. P. 1481.
14. Strelow F.W.E. // Anal. Chem. 1960. **32**. P. 1185.

Поступила в редакцию 06.03.01