

ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ (III) ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Предложены способы снижения матричного влияния Fe(III) и Al(III) при определении редкоземельных элементов в горных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Удаление Fe(III) из раствора в форме тиронатных комплексов достигается методом ионного обмена на анионите АВ-17-8, Cl-ф. Установлены условия наибольшего поглощения Fe(III) в присутствии тирона на ионообменной колонке: pH 2; соотношение Fe : тирон = 1 : 3; скорость потока – 0,15 мл/мин. При этом концентрация железа в растворе снижается почти на порядок. Отделение Al(III) от других компонентов породы проведено в щелочной среде (pH 10–12) в виде гидроксокомплексов. Предложенная схема удаления матричных элементов из раствора отработана на модельном растворе и протестирована при анализе геологических стандартных образцов: Гбпг-1, BHVO-2, BCR-2.

Ключевые слова: тирон; ионный обмен; редкоземельные элементы; геологические породы; матричный эффект; пробоподготовка; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Определение содержания редкоземельных (РЗЭ) и рассеянных элементов в горных породах имеет фундаментальное значение для современных петрологических исследований происхождения изверженных, метаморфических и осадочных горных пород. Редкоземельные элементы являются одними из наименее подвижных элементов, поэтому их содержания наиболее корректно отражают состав первичных магматических или осадочных пород и степень плавления мантийного вещества [1, 2]. В этой связи актуально получение достоверной информации о концентрации РЗЭ в породах, так как они являются чувствительными индикаторами геологических процессов, по распределению которых можно судить о процессах формирования Земли.

Наиболее распространенными методами для определения РЗЭ долгое время являлись неdestructивные методы – рентгено-флуоресцентный (РФА) и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА). Эти аналитические методы широко применяются и имеют свои достоинства, однако не позволяют одновременно определять весь набор РЗЭ в геологических образцах, так как у них недостаточно низкие пределы обнаружения (РФА) или есть ограничения по набору определяемых элементов (ИНАА).

Появление высокочувствительного многоэлементного метода анализа – масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) обеспечило инструментальную возможность определения всех (14) РЗЭ в растворах на уровне до 10^{-15} г/мл [3]. Бурный прогресс в элементном анализе, связанный с применением нового метода, определил необходимость разработки новых методик химической пробоподготовки геологических образцов с целью увеличения полноты их «вскрытия» и обеспечения максимально возможного снижения уровня содержания основных компонентов, мешающих ИСП-МС определению. Для устранения их влияния чаще всего применяют разбавление, понижающее чувствительность на 2–3 порядка, и / или вводят в раствор дорогостоящие внутренние стандарты [4].

В центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета разработано и внедрено несколько способов анализа горных пород разной природы, позволяющих достоверно определять высо-

козарядные элементы [5]. Углеродистые горные породы являются одними из сложных объектов как для кислотного разложения, поскольку содержат высокое количество кремния, алюминия, железа, магния и углеродистого вещества, так и для определения в них микроконцентраций РЗЭ.

Концентрация РЗЭ в породах составляет от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-4}$ г/т, поэтому стоит задача уменьшения содержания основных компонентов без потери чувствительности определения микропримесей. К пороодообразующим элементам углеродистых геологических объектов, искажающих аналитический сигнал РЗЭ при их определении методом ИСП-МС, относятся кремний, железо, алюминий. Влияние кремния минимизируется в процессе пробоподготовки пород обработкой фтороводородной кислотой, в результате которой он отгоняется в виде тетрафторида. Для снижения количества железа (III) и алюминия (III) в анализируемом растворе после кислотного «вскрытия» породы предстояло выбрать метод, не усложняющий стадию пробоподготовки. Представляло интерес использовать возможности ионного обмена, позволяющего сделать данную стадию проточной посредством применения впоследствии ионообменных картриджей, что отвечает тенденциям современного анализа. Ионы Fe(III) и РЗЭ характеризуются близкими химическими свойствами, поэтому необходимо использование комплексообразующих реагентов, повышающих селективность их ионообменного разделения. Так, при определении РЗЭ в сталях и сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии задача выделения лантаноидов с целью их концентрирования и отделения от железа (III) была успешно решена методом ионообменной хроматографии в работе О.В. Чащиной и Л.А. Бобковой [6] с применением карбоксильных катионитов и тирона для связывания ионов Fe(III) в анионные комплексы. Впоследствии при изучении механизма реакций комплексообразования ионов Fe(III) и РЗЭ (на примере тербия (III)) с тайроном (тирон) методом ЯМР-релаксации казанскими учёными было установлено [7], что в кислой среде при pH = 2–3 ионы Fe(III) образуют с тайроном (L) монолигандные анионные комплексы ($\lg K_{FeL} = 20,8$), а ионы Tb(III) находятся в растворе в виде аквагидратированных катионов. Согласно данным [8], алюминий (III) тоже

образует прочные ($\lg K_{\text{Al}} = 17,02$) комплексы с тиронном. В этой связи в настоящей работе были исследованы возможности селективного поглощения отрицательно заряженных тиронатных комплексов железа (III) и алюминия (III) сильноосновным анионообменником АВ-17-8 с целью снижения их концентрации в анализируемом растворе. Минимизация содержания железа особенно актуальна в случае предельно низких концентраций РЗЭ в образце.

Поскольку большее искажение аналитического сигнала РЗЭ в методе ИСП-МС вызывает железо, с целью оптимизации условий ионообменного отделения в настоящей работе исследовано влияние ряда факторов (рН, скорость фильтрации, соотношение Fe : L) на степень поглощения Fe(III); предложена методика снижения количества породообразующих элементов (железо, алюминий) в растворе при определении РЗЭ, которая отработана на модельном растворе и протестирована на стандартных образцах.

Экспериментальная часть. Для приготовления растворов тирона, FeCl₃, AlCl₃, Арсеназо III (ТУ-6-0904151-75) использовали реактивы марки «чда»; PrCl₃, EuCl₃, SmCl₃, Yb(NO₃)₃, HClO₄ – реактивы марки «хч»; HCl – марки «осч» (ГОСТ 3118-77). Концентрацию исходных растворов (~0,05 М) РЗЭ, FeCl₃, AlCl₃ устанавливали методом комплексонометрического титрования. Разбавленные растворы (10^{-4} – 10^{-6} М) готовили в день проведения эксперимента, задавая рН 2–3 с помощью раствора HCl.

При разработке методики отделения Fe(III) и Al(III), оценки её правильности использовали стандартные образцы, полученные на основе реальных геохимических объектов: BHVO-2 (Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory), BCR-2 (Basalt, Columbia River), ГБПг-1 (стандартный образец состава гранат-биотитового плагиогнейса).

Ионообменное отделение Fe(III) изучали в динамических условиях на колонке 10×50 мм, заполненной анионитом АВ-17-8, Cl-ф. Для оптимизации условий разделения строили выходные кривые в координатах $c(\text{Fe}) - f(v)$ в зависимости от скорости фильтрации раствора, соотношения Fe : L. Из выходных кривых по «проскоку» железа (III) в фильтрат определяли рабочую ёмкость (E_p), а по насыщению колонки – полную динамическую обменную ёмкость (ПДОЕ) по следующим формулам:

$$E_p = c_o \cdot V_{\text{пр}} / m,$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем фильтрата до «проскока», мл; c_o – исходная концентрация раствора Fe(III), моль/л; m – навеска сухого ионита, г.

$$\text{ПДОЕ} = [c_o V_{\text{нас}} - \sum c_i V_i] / m,$$

где $V_{\text{нас}}$ – объем фильтрата при концентрации, равной c_o ; $c_i V_i$ – количество ммоль-экв иона Fe(III), не поглощенного сорбентом, в каждой порции фильтрата.

Концентрацию Fe(III) в растворе контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Thermo Scientific ICE 3300. Эффективность хроматографического процесса оценивали как отношение $E_p/\text{ПДОЕ}$. Концентрацию Fe(III) в модельных растворах задавали $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Al(III) – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, РЗЭ – 10^{-6} моль/л. Величину рН 1,8–3,5 создавали рас-

творами NaOH и HCl по рН-метру; скорость фильтрации – 0,15; 0,5; 1,5 мл/мин; тирон вводили в раствор, задавая соотношения Fe : L = 1 : 3; 1 : 5.

Методика построения выходных кривых. Через колонку фильтровали непрерывно раствор Fe(III) ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ М) с определённой скоростью. Фильтрат собирали в отдельные градуированные пробирки ёмкостью 10 мл и в каждой порции определяли концентрацию Fe(III) методом ААС. Фильтрование исследуемого раствора через колонку прекращали, когда концентрация иона Fe(III) в фильтрате становилась равной его исходной концентрации.

Состояние Fe(III) в растворе в присутствии тирона исследовали на UV/VIS спектрофотометре Evolution-600.

Концентрацию Fe(III), Al(III) и РЗЭ в модельном растворе после ионообменного отделения матричных элементов определяли методом ИСП-МС (Agilent 7500).

Методика пробоподготовки стандартных образцов (СО). К сухой навеске СО массой 0,1 г добавляли HF и помещали в микроволновую систему при температуре 210°C на 30–35 мин. Раствор выпаривали на плитке досуха при температуре 175°C. К полученному остатку добавляли HCl (конц.) и снова выпаривали при температуре 175°C. Затем в сухой остаток вносили HNO₃ (конц.), упаривали и остаток растворяли в HNO₃ (15%).

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость влияния различных концентраций железа на аналитический сигнал РЗЭ в методе ИСП-МС, при этом концентрация матричного элемента превышала концентрацию РЗЭ на 5–6 порядков. Очевидно, что при определении большинства РЗЭ в растворах, содержащих большие количества железа, наблюдается значительное снижение чувствительности масс-спектрометра к определяемым элементам. Это указывает на необходимость снижения содержания железа в анализируемом растворе.

Кислотность раствора может существенно влиять на состояние комплексообразователей и лигандов, а вследствие этого – на устойчивость образующихся комплексов, если катионы металлов склонны к образованию гидроксокомплексов, а лиганды – к протонированию. В связи с этим было изучено влияние рН раствора в интервале 1,8–3,5 на степень поглощения ионов Fe(III), Al(III) и некоторых РЗЭ анионообменником АВ-17-8, Cl-ф. в форме тиронатных комплексов.

Из данных табл. 1 видно, что при рН 2 наблюдается максимальное различие в сорбции ионов Fe(III) и остальных элементов. Причём степень поглощения Fe(III) достигает ~90%, но при этом происходит незначительная (15–20%) сорбция ионов Sm(III), Eu(III) и Yb(III). Ионообменное поведение Al(III) и ионов РЗЭ аналогично: при рН 2 его сорбция не превышает 30%, поэтому снижение концентрации Al(III) в растворе методом ионного обмена не представлялось возможным. Таким образом, на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. возможно удаление значительного количества железа из анализируемого раствора (рН ~2) в виде тиронатных комплексов.

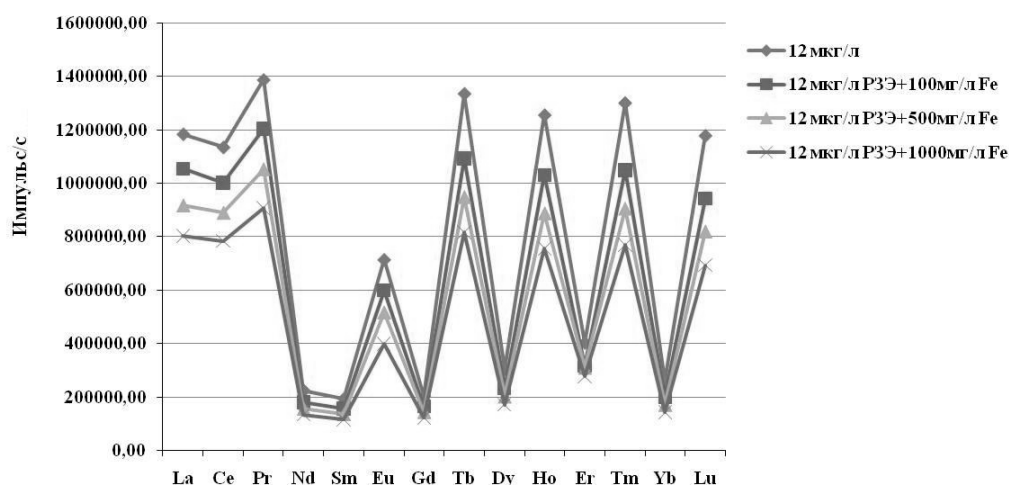


Рис. 1. Влияние различных количеств железа на интенсивность аналитического сигнала РЗЭ в методе ИСП-МС

Таблица 1

Влияние pH раствора на степень поглощения (%) ионов Fe(III), Al(III), Sm(III), Eu(III) и Yb(III) в форме тиронатных комплексов на анионите АВ-17-8, Cl-ф. ($c_{Fe} 3 \cdot 10^{-4} M$, $c_{Al} 2 \cdot 10^{-4} M$, $c_{РЗЭ} 10^{-6} M$; $n = 3$, $P = 0,95$)

Ион	pH				
	1,8	2,0	2,5	3,0	3,5
Fe(III)	67 ± 3	87 ± 4	65 ± 3	75 ± 4	70 ± 5
Al(III)	21,2 ± 1,7	26,3 ± 2,0	41,4 ± 2,5	69 ± 3	63 ± 3
Sm(III)	15,4 ± 1,6	21,6 ± 1,6	44,1 ± 2,7	69 ± 4	72 ± 5
Eu(III)	16,1 ± 0,9	15,7 ± 1,7	51,5 ± 2,9	67 ± 4	68 ± 4
Yb(III)	18,5 ± 1,8	20,0 ± 1,8	53,2 ± 2,3	71 ± 5	70 ± 6

Эффективность ионообменного разделения элементов в динамических условиях в значительной мере зависит от скорости потока. Кроме того, на состояние разделяемых ионов может влиять соотношение комплексообразователя и лиганда. На рис. 2 и 3 представлены выходные кривые тиронатных комплексов Fe(III) на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. в зависимости от скорости фильтрации раствора и соотношения

Fe : L. Из рис. 2 видно, что с уменьшением скорости потока наблюдается увеличение объема «проскока» железа (III), т.е. увеличение рабочей ёмкости, что может быть связано с формированием в колонке более острого хроматографического фронта. Расчет степени эффективности использования колонки (Е_р/ПДОЕ) также показывает (табл. 2), что при малых скоростях потока ($F = 0,15$ мл/мин) она достигает ~60%.

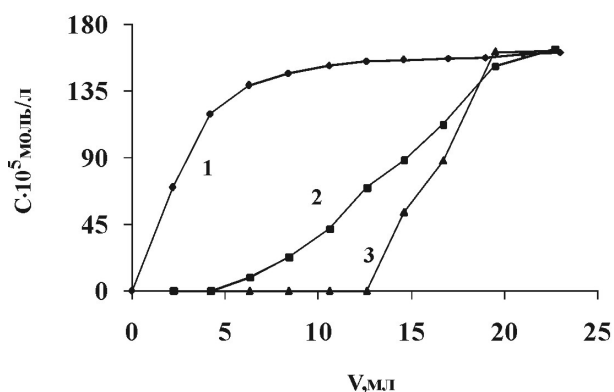


Рис. 2. Выходные кривые тиронатных комплексов Fe(III) на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. в зависимости от скорости фильтрации раствора (pH 2): 1 – 1,5; 2 – 0,5; 3 – 0,15 мл/мин

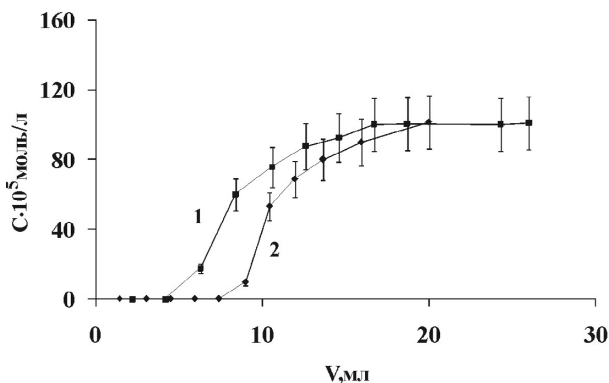


Рис. 3. Выходные кривые тиронатных комплексов Fe(III) на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. при соотношениях Fe:L (pH 2): 1 – 1 : 5; 2 – 1 : 3

Таблица 2

Результаты влияния скорости фильтрации раствора (F) на эффективность ионообменного поглощения тиронатных комплексов Fe(III) (ПДОЕ = $2,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль-экв/г)

F, мл/мин	Е _р ммоль-экв/г	Е _р /ПДОЕ
1,5	~0	~0
0,5	$3,72 \cdot 10^{-3}$	0,186
0,15	$1,188 \cdot 10^{-2}$	0,594

При условиях наименьшей скорости потока (0,15 мл/мин) и pH 2 было изучено влияние соотношения Fe : L на полноту сорбции тиронатных комплексов Fe(III) (рис. 4). Видно, что увеличение соотношения M : L от 1 : 3 до 1 : 5 приводит к уменьшению рабочей ёмкости. Поскольку полученные нами спектры поглощения тиронатных комплексов Fe(III) при pH 2 в УФ и видимой области идентичны независимо от соотношения Fe : L (рис. 4), это может быть обусловлено конкурирующим участием в ионном обмене самого лиганда, который тоже является анионом. В спектрах поглощения преобладает одна полоса в области 660 нм, которая соответствует, согласно [7], образованию моно-тиронатного комплекса железа (III). Таким образом, для удаления железа (III) из раствора в виде тиронат-

ных комплексов на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. оптимальными условиями являются: pH 2; соотношение Fe : L = 1 : 3; скорость потока – 0,15 мл/мин.

Методика ионообменного отделения Fe(III) в виде тиронатных комплексов от РЗЭ (Pr, Sm, Nd, Eu, Yb) опробована на модельном растворе. Результаты свидетельствуют (табл. 3) об уменьшении концентрации Fe(III) в растворе почти на порядок, что позволит снизить матричный эффект от его влияния и повысить чувствительность определения РЗЭ методом ИСП-МС. Данные количественной оценки содержания РЗЭ после отделения Fe(III) в пределах погрешности согласуются с их заданной концентрацией в модельном растворе, что указывает на правильность полученных результатов.

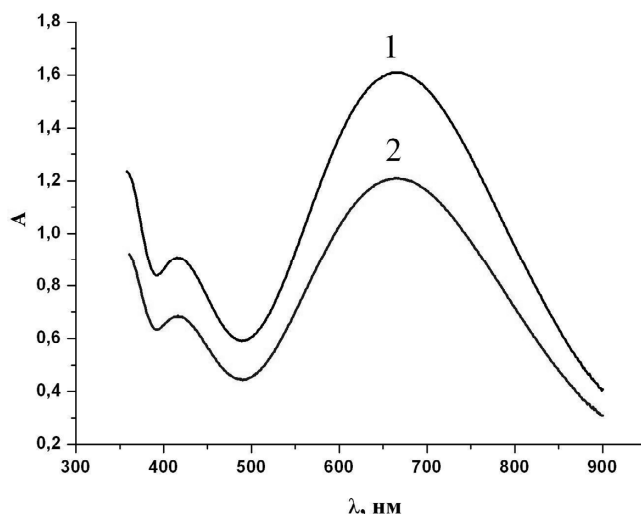


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов тиронатных комплексов Fe(III) (pH 2) при соотношениях Fe : L: 1 – 1 : 3; 2 – 1 : 5

Таблица 3
Результаты отделения тиронатных комплексов Fe(III) из модельного раствора на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. и определения РЗЭ методом ИСП-МС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Элемент	Введено, М	Найдено, М
Fe(III)	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$(1,89 \pm 0,09)10^{-4}$
Pr(III)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,3)10^{-5}$
Sm(III)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,3)10^{-6}$
Eu(III)	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,7)10^{-5}$
Yb(III)	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$(9,4 \pm 1,0)10^{-6}$

Для понижения количества алюминия (III) в растворе использовали методику [9], широко применяемую в практике систематического химического анализа для отделения в щелочной среде (pH 10–12) катионов с амфотерными свойствами в виде растворимых гидроксокомплексов от других многозарядных катионов металлов в виде малорастворимых гидроксидов. Была исследована возможность применения этого метода для отделения Al(III) от ионов Fe(III) и РЗЭ на стандартном образце Гбпг-1 после кислотного разложения. Результаты, приведённые в табл. 4, свидетельствуют о практически полном (~ 99%) отделении алюминия.

В результате предложенная схема подготовки породы к анализу включала следующие стадии (рис. 5): удаление кремния в процессе кислотного «вскрытия» породы отгонкой в виде тетрафторида; отделение алюминия (III) действием 2М NaOH до щелочной реакции (pH 10–12) в

виде гидроксокомплексов от гидроксидов катионов металлов (Fe(III), РЗЭ и др.) фильтрованием через фильтр «синяя лента»; растворение гидроксидов на фильтре в 0,01 М HCl для создания pH 2, добавление в полученный раствор тирона для перевода Fe(III) в анионную форму $[FeL]^-$; отделение тиронатных комплексов железа $[FeL]^-$ на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф.; определение в фильтрате ионов РЗЭ методом ИСП-МС.

В табл. 4 приведены результаты определения РЗЭ в стандартном образце Гбпг-1 методом ИСП-МС после отделения железа (III) и алюминия (III) по предложенной схеме. Видно, что концентрация Fe(III) также уменьшается практически в 10 раз, а Al(III) – в 100 раз. В то же время концентрация некоторых РЗЭ оказалась существенно занижена, что может быть связано с их частичным поглощением анионитом. Это в большей степени проявилось для тяжёлых РЗЭ, склонных обра-

зовывать более прочные комплексы, в частности, с тионом. По разнице заявленного содержания элементов в стандартном образце и найденного экспериментально после ионообменного отделения Fe(III) была проведена оценка степени их поглощения (R, %). Степень сорбции ионов РЗЭ составляет 10–40% (табл. 4). Для учёта этих потерь были введены поправочные коэффициенты К*, рассчитанные как отношение заявленного и найденного результатов определения (табл. 4).

При анализе стандартных образцов BHVO-2 и BCR-2, содержащих большее количество железа, для оценки концентраций РЗЭ были использованы поправочные коэффициенты, учитывающие возможные потери лантаноидов в процессе ионообменного отделения Fe(III). Из табл. 5 следует, что умножение полученного результата анализа на коэффициент К* позволяет полностью исключить систематическую погрешность и получить правильные данные.

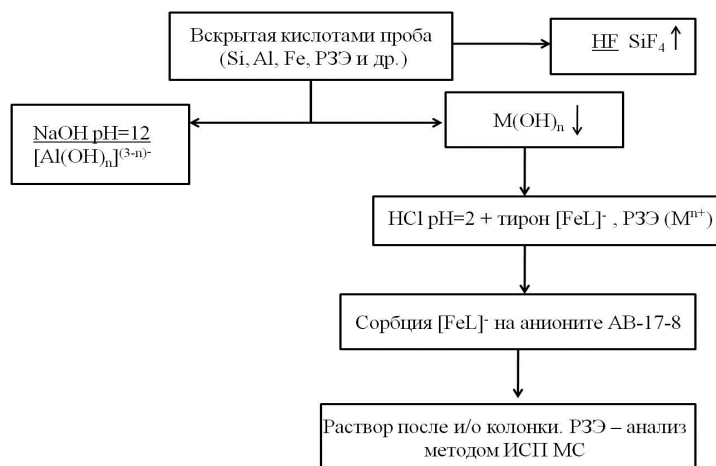


Рис. 5. Схема подготовки породы к анализу на содержание РЗЭ методом ИСП-МС

Таблица 4

Результаты определения РЗЭ в стандартном образце Гбпг-1 методом ИСП-МС после ионообменного отделения Fe(III)
(с, мкг/г; n = 10, P = 0,95)

Элемент	$c \pm 2\sigma$ [10]	$c \pm 2\sigma$ [11]	R, %	К*
Fe	42 386	4 489 ± 98	89,4	–
Al	82 820	655 ± 19	99,2	–
La	53±8	46 ± 6	13,2	1,15
Ce	104±11	70 ± 8	32,6	1,48
Pr	11,5±1,9	9,5 ± 0,7	23,5	1,21
Nd	44 ± 7	33 ± 9	27,3	1,33
Sm	6,9 ± 0,7	5,7 ± 0,5	17,4	1,22
Eu	1,8 ± 0,3	1,4 ± 0,2	22,2	1,24
Gd	4,7 ± 0,6	3,7 ± 0,7	21,3	1,28
Tb	0,61 ± 0,10	0,42 ± 0,08	31,1	1,43
Dy	3,3 ± 0,5	2,5 ± 0,3	24,2	1,32
Ho	0,69 ± 0,10	0,51 ± 0,04	23,0	1,35
Er	2,1 ± 0,3	1,7 ± 0,2	19,0	1,23
Tm	0,33 ± 0,05	0,19 ± 0,04	42,4	1,74
Yb	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,3	30,5	1,45
Lu	0,31 ± 0,05	0,21 ± 0,06	32,2	1,48

* Заявленное содержание РЗЭ в стандартном образце.

Таблица 5

Результаты определения РЗЭ в стандартных образцах BHVO-2 и BCR-2 методом ИСП-МС после ионообменного отделения Fe(III)
(с, мкг/г; n = 5–10, P = 0,95)

Элемент	BHVO-2			BCR-2		
	$c \pm 2\sigma$	$c \pm 2\sigma$ [12]	$c \cdot K^*$	$c \pm 2\sigma$	$c \pm 2\sigma$ [12]	$c \cdot K^*$
Fe	9170	86300		9939	93800	
La	12,1 ± 1,7	15 ± 1	13,9	20 ± 3	25 ± 1	23
Ce	26 ± 7	38±2	38,5	37 ± 7	53 ± 2	55
Pr	–	–		5,6 ± 0,4	6,8 ± 0,3	6,8
Nd	19 ± 8	25±1,8	26,0	22 ± 3	28 ± 2	29
Sm	5,2 ± 0,7	6,2±0,4	6,3	5,6 ± 0,12	6,7 ± 0,3	6,8
Eu	–	–		1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,0
Gd	5 ± 1	6,3±0,2	6,4	5,3 ± 0,2	6,8 ± 0,3	6,8
Tb	0,54 ± 0,17	0,90±0,14	0,77	0,70 ± 0,18	1,07 ± 0,04	1,0
Ho	0,78 ± 0,22	1,04±0,04	1,05	0,98 ± 0,09	1,33 ± 0,06	1,32
Tm	–	–		0,31 ± 0,02	(0,54)	0,54
Yb	1,5 ± 0,4	2,1±0,2	2,2	2,3 ± 0,4	3,5 ± 0,2	3,3
Lu	–	0,28±0,01		0,37 ± 0,05	0,51 ± 0,02	0,54

* В скобках для Tm представлены ориентировочные данные.

Выводы:

1. Предложена методика снижения содержания породообразующих элементов (железо, алюминий) в растворе после кислотного разложения пород с целью устранения матричного эффекта при определении РЗЭ методом ИСП-МС.

2. Установлено, что методом ионного обмена на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. поглощается ~90% железа (III) в виде тиронатных комплексов. Установлены оптимальные условия отделения железа (III): pH 2; соотношение Fe : тирон = 1 : 3; скорость потока – 0,15 мл/мин.

3. Показано, что при действии NaOH в области pH 10–12 достигается практически полное отделение алюминия (III) в виде растворимых гидроксокомплексов от гидроксидов железа (III), РЗЭ.

4. Для учёта потерь РЗЭ вследствие их частичной сорбции на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl-ф. при их количественном определении методом ИСП-МС введены поправочные коэффициенты ($K = 1,15\text{--}1,50$).

5. Правильность разработанной методики доказана методом математической статистики при анализе геологических стандартных образцов BHVO-2 (Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory) и BCR-2 (Basalt, Columbia River).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall G.E.M., Plant J. Analytical errors in the determination of high field strength elements and their implications in tectonic interpretation studies // Chemical Geology. 1992. Vol. 95. P. 141–156.
2. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // Spectrochim. Acta Part B. 2003. Vol. 58, № 2. P. 341–350.
3. Пуньшев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УРО РАН, 2006. 340 с.
4. Бойшов М.А., Карандашев В.К., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 564–581.
5. Аношкина Ю.В., Никитина Е.И. Масс-спектральное (с индуктивно-связанной плазмой) определение редкоземельных элементов, циркония, гафния, ниобия и тантала в геологических образцах с применением микроволнового разложения // Петрология магматических и метаморфических комплексов : материалы Всерос. науч. конф. Томск, 2009. Вып. 7. С. 9–12.
6. Чащина О.В., Бобкова Л.А., Отмахова З.И. Выделение и концентрирование ионов редкоземельных элементов на макросетчатых карбоксильных катионитах // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1990. Вып. 6. С. 45–49.
7. Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Ученые записки КазГУ. 2007. Т. 149, кн. 4. С. 37–44.
8. Kiss T., Sovago I., Martin R.B. Complexes of 3,4 – dihydroxyphenyl derivatives Al^{3+} binding to Catecholamines and Tiron // J. Am. Chem. Soc. 1989. 111. P. 3611–3614.
9. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учеб. пособие для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. М. : Высш. шк., 2001. 463 с.
10. Петров Л.Л. Каталог – Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Иркутск, 2006. 54 с.
11. Подпругин А.С., Аношкина Ю.В., Скворцова Л.Н. Ионообменное отделение железа (III) в форме тиронатных комплексов от ионов РЗЭ при анализе геохимических объектов методом ИСП-МС // Сборник материалов IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 8–13.10.2012.
12. Racsek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIS-SSMS // Geostandards Newsletter. 2001. Vol. 25. P. 77–86.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 18 марта 2014 г.

ON ELIMINATING MATRIX INFLUENCE ON RARE-EARTH ELEMENTS DETERMINATION IN GEOCHEMICAL SPECIES BY MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY CONNECTED PLASMA

Tomsk State University Journal. No. 382 (2014), 234–240. DOI: 10.17223/15617793/382/39

Skvortsova Lidia N., Podprugin Aleksei S. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnskvorcova@inbox.ru, podprugin17@gmail.com

Keywords: tiron; ion exchange; rare-earth elements; geological formations.

The urgency of the reliable determination of rare-earth elements (REE) trace quantities in the geological species is caused by the fact that they are sensitive geochemical markers, they accompany the elements of the platinum group. The appearance of a highly sensitive method of analysis, mass spectrometry with the inductively connected plasma (ISP MS), ensured the determination of all fourteen rare-earth elements at the level of 10^{-15} g/ml; however, for eliminating the influence of matrix background dilution is used which reduces sensitivity by 2–3 orders, and/or the expensive internal standards are added into the solution. The basic rock-forming elements of geological objects are silicon, iron, and aluminum. The influence of silicon is minimized in the process of sample preparation by treatment with hydrofluoric acid, as a result of which it is driven off in the form of tetra fluoride. A reduction of the iron content in the analyzed solution is especially urgent in the case of lowest possible rare-earth elements concentrations in the sample. In the present work for decreasing the content of iron (III) in the solution its selective absorption on the AV-17-8 anionite (Cl-f.) is proposed. Iron absorbs from the acid media in the form of anionic complexes with Tiron (4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt). Fe (III) ions and rare-earth elements have close chemical properties; therefore the conditions for complete Fe (III) absorption in the presence of Tiron and some lanthanide (Pr, Sm, Nd, Eu, Yb) on the ion-exchange column with AV-17-8 (Cl-f.) were established experimentally. These are: Fe/Tiron ratio is 1/3; flow – 0.15 ml/min, pH=2. In this case iron concentration in the solution is reduced by an order. For the quantitative assessment of heavy rare-earth elements the correction factors of 1.15–1.22 were introduced which consider their insignificant absorption (20–25)% calculated as the relation of the declared and obtained result of analysis. Separation of Al(III) from other components of species is carried out in the alkaline medium in the form of soluble HO-complexes. The proposed procedure of sample treatment includes stages: the removal of silicon in the process of the acidic "opening" of species by distillation in the form of tetrafluoride; separation of Al(III) in the alkaline medium (pH 10–12) in the form of HO-complexes from other hydroxides by filtration through the Blue Ribbon Filter. The sediment of metal hydroxides on the filter (iron, rare-earth elements and other) was dissolved with 0.01 M of HCl (pH=2), then Tiron was added and Fe (III) in the form of anionic complexes was retarded on the column packed with AV-17-8 anionite (Cl-f.); REE content in the eluate was analyzed by ICP-MS. The developed procedure of the matrix elements removal is worked out in

the model solution and is tested thoroughly with the analysis of the geological standard models: Gbpg-1, BHVO-2, BCR-2. Its correctness is proven by the method of mathematical statistics.

REFERENCES

1. Hall G.E.M., Plant J. Analytical errors in the determination of high field strength elements and their implications in tectonic interpretation studies. *Chemical Geology*, 1992, vol. 95, pp. 141-156.
2. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P.. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 341-350.
3. Pupyshov A.A. *Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoy plazmoy. Obrazovanie ionov* [Mass spectrometry with inductively coupled plasma. The formation of ions]. Ekaterinburg: Ural Branch of RAS Publ., 2006. 340 p.
4. Bol'shov M.A., Karandashev V.K., Tsizin G.I., Zolotov Yu.A. Protochnye metody opredeleniya elementov v rastvorakh, osnovannye na sorbtionnom kontsentririrovani i mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy [Flow methods for determining elements in solutions based on the sorption concentration and mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 564-581.
5. Anoshkina Yu.V., Nikitina E.I. [Mass spectrometric (with inductively coupled plasma) determination of rare-earth elements, zirconium, hafnium, niobium and tantalum in geological samples using microwave decomposition]. *Petrologiya magmaticheskikh i metamorficheskikh kompleksov: Materialy Vseros. nauch. konf.* [Petrology of igneous and metamorphic complexes: Proc. of the All-Russian Scientific Conference]. Tomsk, 2009, Issue 7, pp. 9-12.
6. Chashchina O.V., Bobkova L.A., Otmakhova Z.I. Vydelenie i kontsentririrovanie ionov redkozemel'nykh elementov na makrosetchatykh karboksil'nykh kationitakh [Isolation and concentration of rare-earth ions on the carboxyl macroreticular cation exchangers]. *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk – Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Chemical Sciences*, 1990, Issue 6, pp. 45-49.
7. Amirov R.R., Mirsayzyanova S.A., Petrova A.A., Saprykova Z.A. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksoobrazovaniya zheleza(III) c tironom v vodnykh rastvorakh soley shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov [Spectrophotometric study of complexation of iron (III) with Tiron in aqueous solutions of alkali and alkaline earth metals]. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki – Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series*, 2007, vol. 149, book 4, pp. 37-44. (In Russian).
8. Kiss T., Sovago I., Martin R.B. Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl derivatives Al^{3+} binding to Catecholamines and Tiron. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, vol. 111, pp. 3611-3614.
9. Zolotov Yu.A. (ed.) *Osnovy analiticheskoy khimii. Prakticheskoe rukovodstvo* [Fundamentals of analytical chemistry. A Handbook]. Moscow: Vyssh. Shk. Publ., 2001. 463 p.
10. Petrov L.L. *Katalog – Standartnye obrabztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineral'nykh veshchestv* [A Catalogue. Standard samples of chemical composition of natural minerals]. Irkutsk, 2006. 54 p.
11. Podprugin A.S., Anoshkina Yu.V., Skvortsova L.N. [Ion-exchange separation of iron (III) in the form of tironate complexes from RE ions in the analysis of geochemical objects by ICP-MS]. *Sbornik materialov IX Nauchnoy konf. "Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka"* [Proc. of IX Scientific Conference "Analytics of Siberia and the Far East"]. Krasnoyarsk, 2012. (In Russian).
12. Raczek I., Stoll B., Hofmann A. W., Jochum K.P. High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIS-SSMS. *Geostandards Newsletter*, 2001, vol. 25, pp. 77-86.

Received: March 17, 2014