

УДК: 543.51

**Петренко Д.Б.^{1,2}, Торопченко Е.С.³, Корсакова Н.В.³,
Сычкова В.А.², Кригман Л.В.³, Радугина О.Г.¹**

¹Московский государственный областной университет

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (г. Москва)

³Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ СОСТАВА ДОРОЖНОЙ ПЫЛИ BCR-723 МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИОНИЗАЦИЕЙ В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

**D. Petrenko^{1,2}, E. Toropchenova³, N. Korsakova³,
V. Sychkova², L. Krigman³, O. Radugina¹**

¹Moscow State Regional University

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy,
and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow

DETERMINATION OF RARE-EARTH ELEMENTS IN A CERTIFIED ROAD DUST SAMPLE (BCR-723) BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Аннотация. Предложены две методики определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в дорожной пыли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС). Первая основана на сухом озолении пробы в муфельной печи с последующей обработкой остатка смесью соляной и плавиковой кислот. Вторая предполагает разложение в условиях микроволнового нагрева с последовательной обработкой борфтористоводородной и азотной кислотами. В обеих методиках используется сорбционное выделение РЗЭ из растворов активных углем «БАУ», модифицированным миндальной кислотой, и последующая десорбция 3%-ной азотной кислотой. Приводятся новые данные по содержанию редкоземельных элементов в стандартном образце состава дорожной пыли BCR-723, полученные с использованием разработанных методик.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, редкоземельные элементы, дорожная пыль, BCR-723, пробоподготовка.

Abstract. We have proposed two methods for determining rare-earth elements (REEs) in road dust by ionizing the sample with inductively coupled plasma and then using mass spectrometry (ICP-MS) to separate and quantify the ions. The first method is based on dry ashing of samples in a muffle furnace followed by processing of the remainder with a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids. The second method involves the decomposition under microwave heating with the following sequential processing by fluoroboric and nitric acids. Both techniques employ sorption separation of REEs from the solutions on activated BAU carbon, modified by a mandelic acid, and subsequent desorption of 3% nitric acid. We present new data on the content of rare-earth elements in standard samples of road dust, BCR-723, obtained with the use of the developed techniques.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, rare-earth elements, road dust, BCR-723, sample pre-treatment.

В связи с увеличением использования редкоземельных элементов (РЗЭ) в производстве специальных сплавов, керамики, каталитических нейтрализаторов автомобильных выхлопных газов, катализаторов в химической и нефтехимической промышленности и ряде других областей человеческой деятельности в последние годы наблюдается значительный интерес к изучению их техногенной миграции. Изменения природных соотношений концентраций РЗЭ в почвах, поверхностных водах и дорожной пыли являются весьма чувствительным индикатором загрязнения окружающей среды и его техногенных источников [4]. Так, например, соотношение La/Sm в образцах пыли может изменяться от характерного для земной коры $\approx 6:1$ до $20:1$ под влиянием выбросов нефтеперерабатывающих заводов [10]. Выявленная положительная гадолиниевая аномалия, отмеченная в поверхностных природных водах во Франции, Германии и Японии, связывается с попаданием в окружающую среду комплексного соединения гадолиния с диэтилендиамминпентауксусной кислотой, применяемого в магнитно-резонансной томографии, с больничными стоками [6; 7; 9]. В работе [8] показано, что аномально высокие концентрации Eu и Dy в почве, по сравнению с другими РЗЭ, являются индикатором попадания в нее угольной золы, как правило, содержащей значительные количества Cd, Hg, Mo, Cu, Zn и других тяжелых металлов.

Для определения следовых количеств редкоземельных элементов в объектах окружающей среды широкое применение нашел метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС). К настоящему моменту разработано большое число методик определения РЗЭ в рудах, горных породах, водах и других природных объектах при помощи этого метода. Вместе с тем серьезной методической проблемой является отсутствие стандартных образцов состава дорожной пыли, аттестованных на содержание РЗЭ, и унифицированных методик ее ана-

лиза методом ИСП-МС. В этой связи целью настоящей работы явилось получение новых данных по содержанию РЗЭ в стандартном образце состава дорожной пыли BCR-723, выпущенном Институтом стандартных материалов и измерений Европейского союза в 2002 г. и не аттестованном на содержание РЗЭ [11; 12].

Экспериментальная часть (оборудование и реагенты)

Разложение образцов проводили в микроволновой системе резонаторного типа MarsXpress (SEM Corp., США) с частотой работы магнетрона 2,45 ГГц и максимальной мощностью 1600 Вт. Для подготовки проб использовали специальные сосуды из фторполимерного материала емкостью 100 мл: *XP-1500Plus* (максимальные рабочие температура – 300°C и давление – 100 атм.) и *EasyPrep* (240°C, 50 атм.). Температуру контролировали погружаемым в реакционную смесь оптоволоконным зондом RTP-300 Plus и дистанционным ИК-датчиком, избыточное давление измеряли датчиком ESP-300 Plus.

Определение концентраций редкоземельных элементов в растворах проводили на квадрупольном масс-спектрометре X^{II} ICP-MS (Thermo Scientific, США). Для градуировки масс-спектрометра использовали многоэлементный стандартный раствор Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb в 5%-ной азотной кислоте фирмы “Perkin Elmer” № 9300232 с концентрацией по каждому элементу $10 \text{ мкг/см}^3 \pm 0,3\%$ при 20°C. Анализ вели по следующим изотопам: ⁸⁹Y, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷³Yb, ¹⁷⁵Lu. В качестве внутренних стандартов использовали ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl.

Для подготовки проб при определении РЗЭ использовали только специально очищенные реактивы: деионизованную воду (MilliQ, $R > 18,2 \text{ МО м/см}$), HCl, HF и HNO₃ осч., дополнительно очищенные изотермической перегонкой.

**Результаты и их обсуждение
(разложение стандартного образца
состава дорожной пыли BCR-723
к определению редкоземельных
элементов)**

Перевод в раствор проб объектов окружающей среды (почв, пылей, донных отложений) обычно осуществляется путем термического (сухого) или мокрого озоления органических компонентов пробы с последующим растворением зольного остатка в кислотах в условиях нагревания при атмосферном давлении. Термическое озоление проб в муфельной печи при температуре не выше 550 °С – быстрый и эффективный способ удаления органики, однако, из литературных данных известно, что некоторые элементы при такой подготовке проб могут быть потеряны [1]. При мокром озолении в открытых сосудах в условиях термического нагрева пробы со сложной матрицей растворяются достаточно медленно. Использование микроволновых (МВ) систем обеспечивает количественное разложение различных объектов при существенном сокращении времени обработки проб за счет повышения температуры кипения растворителя на 50-150 °С в условиях повышенного давления. Это дает возможность упростить состав реакционной смеси, заменив высококипящие кислоты более летучими, и использовать значительно меньшие объемы кислот, что позволяет снизить величину поправки контрольного опыта. Сравнивали три способа разложения образца BCR-723: мокрое озоление «царской водкой» в условиях термического нагрева при атмосферном давлении, сухое озоление в муфельной печи с последующей обработкой остатка смесью соляной и плавиковой кислот и разложение в условиях микроволнового нагрева.

Разложить пробу при помощи *мокрого озоления* «царской водкой» оказалось невозможно, поскольку оставалось заметное количество темного мелкодисперсного осадка, прилипающего к поверхности тефлонового стакана, в котором проводилось разложе-

ние. Поэтому количественно перенести этот осадок на фильтр оказалось невозможным. В дальнейшем от такого способа разложения отказались. *Сухое озоление* в муфельной печи при температуре 450 °С с последующей обработкой золы смесью соляной и плавиковой кислот проводили по следующей методике: навеску образца $0,2000 \pm 0,0002$ г помещали в фарфоровый тигель и озоляли в муфельной печи сначала при медленном повышении температуры, затем при 450 °С в течение 2 ч. Тигель охлаждали, его содержимое количественно переносили в тефлоновый стакан, при нагревании обрабатывали 20 см³ смеси конц. HCl:HF = 1:1 (по объему) и упаривали до влажных солей, такую обработку повторяли дважды. Затем приливали 20 см³ конц. HCl и вновь упаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 1М HCl и **отфильтровывали** раствор. Фильтрат переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³. Фильтр озоляли при 500°С в корундовом тигле, затем к его содержимому добавляли ≈ 100 мг смеси $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1:1$ и сплавляли при 550°С в течение 40 минут. Тигель охлаждали, плав выщелачивали 1М HCl и переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³.

Для разложения силикатной матрицы в условиях микроволнового нагрева использовали подход, предложенный в работе [3], состоящий в обработке пробы борфтористоводородной кислотой – одним из наиболее сильных реагентов для разложения силикатов. Для получения HBF_4 в реакционный сосуд помещали борную кислоту и добавляли концентрированную плавиковую и соляную кислоты. Использование HBF_4 вместо HF позволяет избежать выпадения в осадок фторидов кальция, магния, алюминия и редкоземельных элементов [5]. На второй стадии для окисления органической составляющей образца добавляли азотную кислоту. Разложение проводили по следующей методике: на первой стадии навеску образца $0,2000 \pm 0,0002$ г помещали в сосуд для разложения и перемешивали с 2 г H_3BO_3 , добавляли по 5 см³ концентрированных HCl и HF. Герметично

закрывали сосуд и помещали его в микроволновую систему. К контрольному сосуду подключали датчики температуры и давления. Проводили разложение при 200 °С в течение 20 мин., задавая 10 мин. на набор температуры. Устанавливали мощность МВ излучения (300 – для 1-2 или 600 Вт – для 3-5 проб). Охлаждали автоклав до 30 °С. На второй стадии добавляли 5 см³ азотной кислоты и проводили МВ разложение в том же режиме, что и на первом этапе. По окончании разложения охлаждали автоклав до 30 °С, открывали и переносили его содержимое в тefлоновый стакан и упаривали до влажных солей. Затем приливали 20 см³ конц. HCl и вновь упаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 1М HCl и отфильтровывали раствор. Фильтрат переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доплавление нерастворимого остатка проводили так же, как и после сухого озонения пробы. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³.

В ходе как сухого озонения, так и микроволнового разложения, готовили холостые пробы. Из полученных растворов РЗЭ выделяли сорбцией углем БАУ, модифициро-

ванным миндальной кислотой. РЗЭ десорбировали 3% азотной кислотой. Результаты определения РЗЭ приведены (см. табл. и рис.) в нормализованном на Постархейский австралийский сланец (РАAS) виде [2]. Выбор РАAS для нормализации обусловлен тем, что обсуждении поведения РЗЭ в гипергенных процессах принято нормировать их состав на состав сланцев, а большинство литературных данных по распределению РЗЭ в атмосферных осадках приводятся также в нормализованном виде именно на этот сланец. Из табл. видно, что как при сухом озонении в муфельной печи с последующей обработкой остатка смесью соляной и плавиковой кислот, так и при разложении в условиях микроволнового нагрева необходимой стадией разложения является доплавление нерастворимого остатка, поскольку он содержит от 10 до 65% аналитов. Результаты ИСП-МС определения элементов, полученные после разложения проб указанными способами, практически совпадают.

Таким образом, получены новые данные по редкоземельных элементов в стандартном образце дорожной пыли BCR-723. Предложе-

Таблица

Результаты определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в СО BCR-723 (n = 6; P = 0,95) (г/г)

Элемент	После микроволнового разложения			После сухого озонения		
	Раствор	Доплав	Суммарно	Раствор	Доплав	Суммарно
Y	7,47 ± 0,34	14,54 ± 2,29	22,0 ± 2,0	6,53 ± 0,10	13,6 ± 0,2	20,2 ± 0,3
La	10,4 ± 0,7	2,12 ± 0,84	12,6 ± 0,2	11,9 ± 0,5	0,22 ± 0,06	12,1 ± 0,5
Ce	22,9 ± 1,3	3,46 ± 1,19	26,3 ± 0,1	26,0 ± 1,3	0,99 ± 0,02	27,0 ± 1,2
Pr	2,61 ± 0,21	0,32 ± 0,14	2,93 ± 0,08	2,81 ± 0,06	0,19 ± 0,02	3,01 ± 0,05
Nd	10,1 ± 0,4	1,20 ± 0,46	11,3 ± 0,1	11,1 ± 0,5	0,05 ± 0,03	11,2 ± 0,1
Sm	1,97 ± 0,09	0,24 ± 0,08	2,21 ± 0,04	2,18 ± 0,07	0,06 ± 0,02	2,24 ± 0,46
Eu	0,44 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,51 ± 0,02
Gd	1,99 ± 0,09	0,29 ± 0,08	2,28 ± 0,03	2,07 ± 0,09	0,09 ± 0,04	2,16 ± 0,09
Tb	0,27 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,34 ± 0,03
Dy	1,55 ± 0,06	0,42 ± 0,05	1,97 ± 0,03	1,59 ± 0,07	0,33 ± 0,09	1,92 ± 0,03
Ho	0,30 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,38 ± 0,03
Er	0,85 ± 0,03	0,29 ± 0,02	1,14 ± 0,02	0,84 ± 0,02	0,27 ± 0,03	1,10 ± 0,04
Tm	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Yb	0,77 ± 0,02	0,33 ± 0,02	1,10 ± 0,03	0,73 ± 0,01	0,30 ± 0,01	1,03 ± 0,01
Lu	0,11 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,18 ± 0,01

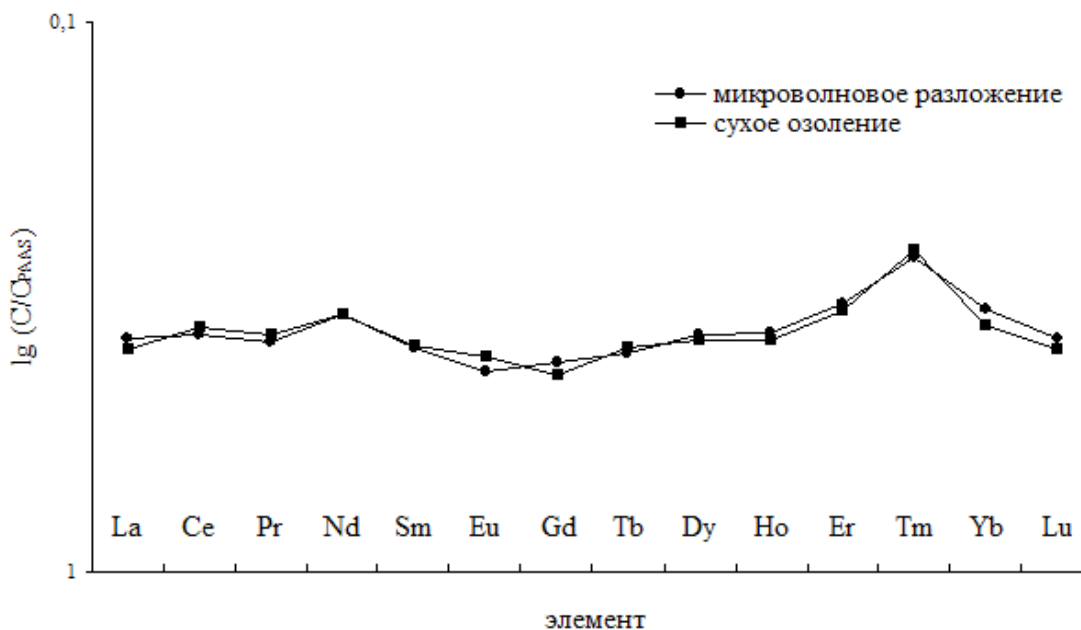


Рис. Результаты определения редкоземельных элементов методом МС-ИСП в СО BCR-723, нормализованные на Постархейский австралийский сланец (PAAS)

ны два способа пробоподготовки образцов дорожной пыли к определению редкоземельных элементов методом МС-ИСП. Первая методика основана на сухом озолении пробы в муфельной печи с последующей обработкой остатка смесью соляной и плавиковой кислот. Вторая предполагает двухстадийное разложение в условиях микроволнового нагрева. На первой стадии проба обрабатывается борфтористоводородной кислотой, что позволяет разрушить силикатную составляющую образца, на второй стадии для окисления органической составляющей образца применяется азотная кислота.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
2. Интерпретация геохимических данных: учеб. пособие / Е.В. Скляров и др.; под ред. Е.В. Склярова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
3. Корсакова Н.В. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Н.В. Корсакова, Е.С. Торопченова, Л.В. Кригман и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 4. – С. 23-27.
4. Петренко Д.Б., Радугина О.Г., Корсакова Н.В. Редкоземельные элементы как индикаторы природных и антропогенных процессов // Связь времен и поколений: наука, образование и искусство. Сборник материалов научной конференции преподавателей, аспирантов и молодых ученых Московской области, посвященной 300-летию М.В. Ломоносова и 80-летию МГОУ, 1-2 декабря 2011 г. – М.: Изд-во МГОУ, 2011. – 258 с.
5. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / пер. с англ., под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
6. Bau M., Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters // Earth Planet Sci. Lett. – 1996. – V. 143. – P. 245–255.
7. Elbaz-Poulichet F., Seidel J.-L., Othoniel C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France // Water Research. – 2002. – V. 36. – P. 1102-1105.
8. Mattigod S. V. Rare earth elements in fly ashes as potential indicators of anthropogenic soil contamination // Chemistry of trace elements in fly ash: papers presented as a pan of the Sixth International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements, held at the University of Guelph, Ontario, Canada, from July 29-August 2, 2001. – P. 155-164.
9. Nozaki Y., Lerche D., Alibo D., Tsutsumi M. Dissolved indium and rare earth elements in three Jap-

- anese rivers and Tokyo Bay (evidence for anthropogenic Gd and In.) // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2000. – V. 64. – P. 3975-3982.
10. Olmez I., Gordon G. E. Rare Earths: Atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries // *Science*. – 1985. – V. 229, № 4717. – P. 966-968.
11. Zischka M. A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723 / M.Zischka, P.Schramel, H.Muntau e.a. // *Trends in analytical chemistry*. – 2002. – V. 21. – P. 851-868.
12. Zischka M. The certification at the contents (mass fractions) of palladium, platinum and rhodium in road dust / M.Zischka, P.Schramel, H.Muntau e.a. // *BCR information*. – Brussels: European Commission Standards Measurement and Testing, 2002.