

УДК 543

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ДЭТАТА-ФИЛЬТРОВ

Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин

(кафедра аналитической химии; e-mail: tsisin@analyt.chem/msu/ru)

Исследована сорбция некоторых редкоземельных элементов на фильтрах с привитыми ДЭТАТА-группировками. Показано, что эти элементы количественно извлекаются из растворов при pH 3,5–5,5 и скорости пропускания раствора 1–8 мл/мин из растворов объемом 20–500 мл. Для извлечения аналитов из растворов, содержащих железо, предложено использовать маскирующие реагенты – сульфосалициловую кислоту и 1,10-фенантролин. Элементы в концентратах определяли рентгенофлуоресцентным методом. Показано, что в интервале содержаний РЗЭ 2–100 мкг/фильтр градуировочные характеристики линейны. Пределы обнаружения La, Ce, Pr и Nd, рассчитанные по 3 σ -критерию, при концентрировании из 100 мл раствора составили 0,03; 0,03; 0,01 и 0,01 мкг/мл соответственно.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, сорбционные фильтры, определение, рентгенофлуоресцентный метод, технологические растворы.

Контроль за содержанием редкоземельных элементов (РЗЭ) в технологических растворах, получаемых в процессе добычи урана способом подземного выщелачивания, требует разработки простых и экспрессных методик, позволяющих проводить анализ с высокой чувствительностью [1]. Низкие концентрации РЗЭ и сложный состав таких растворов затрудняют прямое определение и обуславливают применение комбинированных методов анализа, включающих стадию концентрирования [2]. Чаще других для определения РЗЭ в концентратах используют атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой [3, 4], рентгенофлуоресцентный [5–7] и нейтронно-активационный методы [8, 9]. Большинство этих методов предусматривает перевод сконцентрированных элементов в раствор разложением концентратов или десорбцией элементов с поверхности сорбентов. Однако введение дополнительной стадии обработки концентрата увеличивает погрешность определений из-за возможных потерь элементов или загрязнения пробы, а также ведет к нежелательному разбавлению. Избежать этого можно, определяя элементы непосредственно в фазе сорбентов-концентратов, например, рентгенофлуоресцентным и нейтронно-активационными методами или с использованием спектроскопии диффузного отражения. К недостаткам нейтронно-активационного метода следу-

ет отнести необходимость работы с радиоактивным материалом и высокую стоимость анализа, а к недостаткам метода спектроскопии диффузного отражения – невозможность одновременного многоэлементного определения.

Высокая чувствительность рентгенофлуоресцентного определения элементов достигается при анализе концентратов на тонкослойных органополимерных фильтрах, так как малая толщина и низкая плотность этих материалов минимизируют поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучений [10]. В связи с этим представляется перспективным применение комбинированного сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода для определения РЗЭ в объектах сложного состава, включающего динамическое концентрирование элементов на тонкослойных целлюлозных фильтрах. Из-за низкого противодавления легко достигается большая скорость потока через фильтры, что позволяет быстро достигать высоких коэффициентов концентрирования элементов [11].

Для концентрирования РЗЭ использовали фильтры с привитыми группировками [12, 13] и фильтры с «механически» закрепленными сорбентами [14]. Предложен также подход к созданию сорбентов (в том числе фильтров) повышенной эффективности, заключающийся в увеличении конформационной подвижности привитого ком-

плексообразующего лиганда на поверхности целлюлозной матрицы [15–17].

В природных объектах лантаноиды находятся в соотношении (La, Ce, Pr, Nd):(Pm, Eu, Sm, Gd):(Tb, Yb, Lu, Ho, Er, Tm) = 100:10:1, и об их суммарном содержании часто судят, определяя содержание «легких» РЗЭ. Цель настоящей работы - выбор условий концентрирования La, Ce, Pr и Nd на целлюлозных фильтрах с конформационно подвижными диэтилентриаминтетраацетатными группировками (ДЭТАТА) и определение этих элементов рентгенофлуоресцентным методом.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Исходные растворы (5 мг/мл) La, Ce, Pr и Nd готовили растворением точных навесок соответствующих солей в бидистиллированной воде. Растворы элементов меньшей концентрации готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед использованием.

Необходимые значения pH раствора создавали с помощью 0,1 М HCl, 0,1 М CH₃COOH и 0,1 М NaOH. Растворы NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ («ч.д.а.») готовили растворением точной навески соответствующей соли в бидистиллированной воде, раствор FeCl₃ – растворением навески FeCl₃·6H₂O («ч.д.а.») в 0,1 М HCl. Сорбцию РЗЭ исследовали на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах толщиной 0,15 мм, диаметром 25 мм, емкостью по функциональным группам 0,8 мм/г.

Для маскирования железа готовили 0,1 М растворы сульфосалициловой кислоты и фенантролина («ч.д.а.»). Модельный технологический раствор содержал H₂SO₄ (10 г/л), нитрат-ион (50 мг/л), железо(III) (100 мг/л), кальций (40 мг/л) [1].

Аппаратура. Величину pH контролировали рН-метром «Эксперт-001» с комбинированным электродом. РЗЭ сорбировали в динамическом режиме, прокачивая раствор через ДЭТАТА-фильтр, помещенный в ячейку-держатель «Миллипор» (США), с помощью перистальтического насоса («ЛКВ», Швеция). Для определения элементов на фильтре использовали волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «СПЕКТРОСКАН-GV» (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург) (Pd-анод, напряжение на трубке 40 кВ, анодный ток 4,0 мА, кристалл-анализатор LiF 200). Из-за наложения характеристических линий при определении лантана и церия выбраны наиболее чувствительные линии L_α-серии, при определении празеодима и неодима возможно использование только линий L_β-серии. На линии L_β-серии празеодима и неодима накла-

дываются линии L_α-серии тербия и диспрозия, содержание которых в природных объектах на два порядка меньше, чем празеодима и неодима, поэтому таким наложением пренебрегали.

Время экспозиции для всех элементов составляло 60 с. Содержание РЗЭ в фазе фильтра-концентрата определяли, используя две серии образцов сравнения. На первом этапе исследований образцы сравнения готовили «накапыванием» аликвотной части раствора, содержащего смесь РЗЭ (2–100 мкг каждого элемента), на целлюлозный фильтр. После выбора условий сорбции образцы сравнения получали извлечением известных количеств РЗЭ из растворов в динамическом режиме.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что координационные свойства большинства комплексообразующих сорбентов выражены тем сильнее, чем больше кислотных групп находятся в депротонированной форме [18], сорбция РЗЭ на ДЭТАТА-сорбенте, очевидно, сильно зависит от кислотности раствора. Исследована зависимость степени извлечения La, Ce, Pr и Nd от pH раствора.

Ранее показано, что ДЭТАТА-фильтры эффективно извлекают большое число элементов при pH 3–8 из природных вод различного типа [16, 19, 20]. Как следует из полученных данных (рис. 1), La, Ce, Pr и Nd количественно извлекаются при значениях pH 3,5–5,5. Снижение сорбции при pH < 3 очевидно вызвано протонированием азота функциональных групп, а при pH > 6 – образованием гидроксокомплексов РЗЭ [21, 22]. Дальнейшие исследования проводили при pH 4,9 в среде ацетатно-аммиачного буфера. В отличие от обычных сорбентов использование сорбентов с конформационно подвижными группами обеспечивает количественное извлечение РЗЭ при

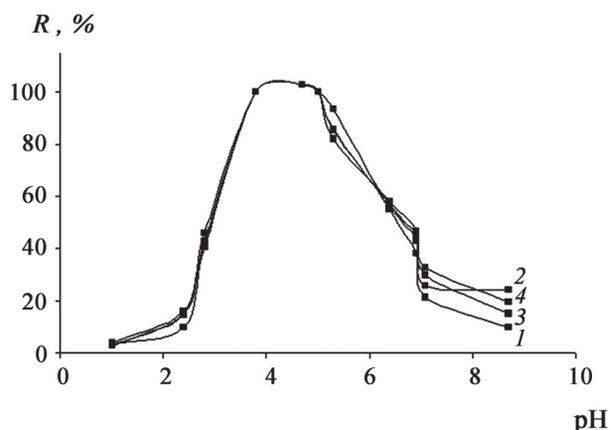


Рис. 1. Зависимость степени извлечения La (1), Ce (2), Pr (3) и Nd (4) на ДЭТАТА-фильтрах от pH раствора ($C_{\text{мг}} = 40$ мкг; pH 4,9; $v = 4$ мл/мин; $V = 25$ мл)

более высокой скорости пропускания раствора по причине конформационной подвижности донорных атомов функциональных групп сорбентов, приводящей к уменьшению стерических препятствий при образовании оптимальной для данного элемента координационной сферы [23]. Экспериментально установлено, что увеличение скорости пропускания раствора до 8 мл/мин не приводит к снижению степени извлечения РЗЭ. При увеличении объема пробы от 20 до 500 мл

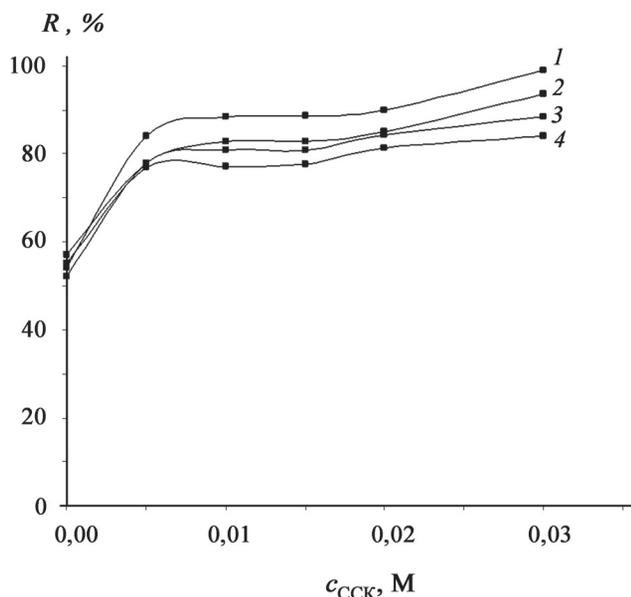


Рис. 2. Зависимость степени извлечения La (1), Ce (2), Pr (3) и Nd (4) на ДЭТАТА фильтрах в присутствии железа(III) от концентрации сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{Me}} = 40$ мкг; pH 4,9; $v = 4$ мл/мин; $V = 25$ мл, $c_{\text{Fe(III)}} = 0,1$ М)

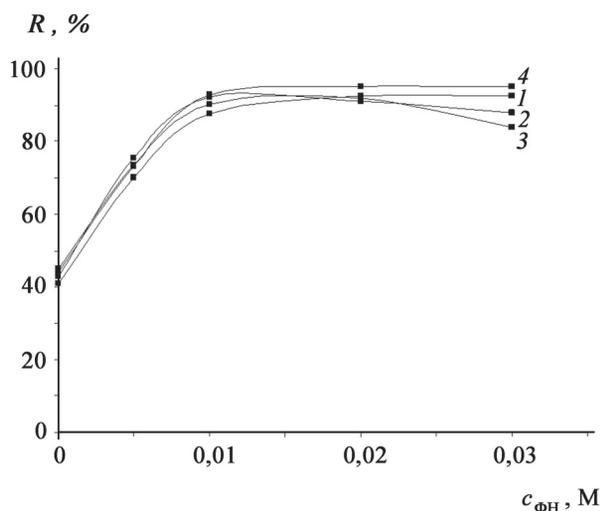


Рис. 3. Зависимость степени извлечения La (1), Ce (2), Pr (3) и Nd (4) на ДЭТАТА фильтрах от концентрации фенантролина ($C_{\text{Me}} = 40$ мкг; pH 4,9; $v = 4$ мл/мин; $V = 25$ мл, $c_{\text{Fe(III)}} = 0,1$ М)

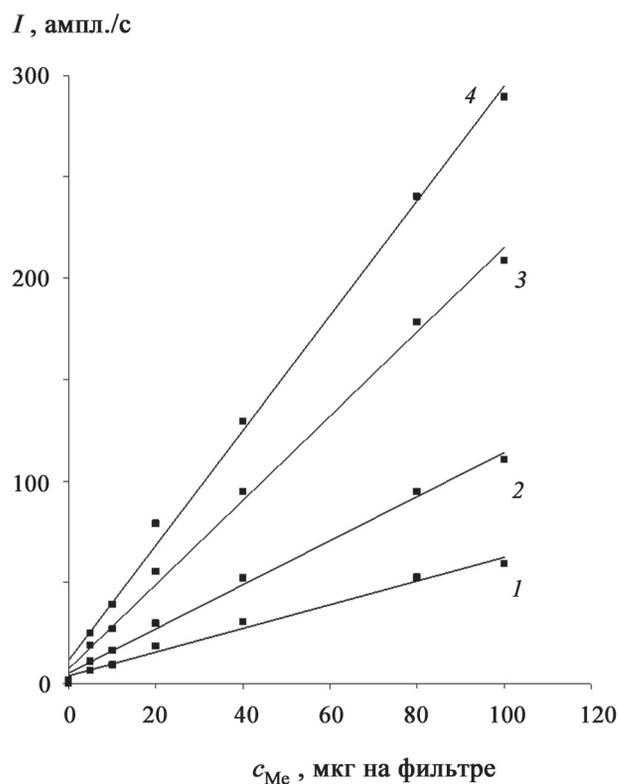


Рис. 4. Зависимость аналитических сигналов от содержания La (1), Ce (2), Pr (3) и Nd (4) на фильтре (pH 4,9; $v = 4$ мл/мин; $V = 25$ мл, $c_{\text{Fe(III)}} = 0,1$ М; $c_{\text{ССК}} = 0,03$ М)

извлечение остается количественным. Максимальный коэффициент концентрирования составил $1,25 \times 10^4$.

В целях выбора условий концентрирования исследовано влияние ионной силы и основных неорганических макрокомпонентов технологических растворов на степень извлечения РЗЭ. Элементы количественно извлекаются из растворов с ионной силой, не превышающей 1,5 М (по NaCl). Сульфат натрия и щелочноземельные элементы не влияют на степень извлечения РЗЭ до концентрации 0,2 М и 40 мг/л соответственно.

Круг элементов, эффективно извлекаемых ДЭТАТА-фильтрами в динамических условиях, достаточно широк [11], поэтому возможно влияние одних элементов на сорбцию других. Так, экспериментально установлено, что присутствие в технологических растворах 0,1 М железа(III) снижает степень извлечения РЗЭ до 50%. В связи с этим для повышения селективности сорбента применяли маскирующие реагенты [24]. Для подавления сорбции железа(III) выбраны сульфосалициловая кислота (ССК) и 1,10-фенантролин (ФН), образующие устойчивые комплексы со многими элементами, сопутствующими РЗЭ в растворах [25]. Ранее эффективность использования ССК в качестве

Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в модельном растворе ($P = 0,95; n = 4$)

Элемент	Введено, мкг	Найдено, мкг на фильтре	
		в присутствии ССК	в присутствии ФН
La	20	22 ± 2	24 ± 7
Ce	20	20 ± 2	20 ± 4
Pr	20	20 ± 2	22 ± 4
Nd	20	19 ± 2	21 ± 5
La	40	40 ± 5	39 ± 3
Ce	40	38 ± 4	38 ± 4
Pr	40	37 ± 6	37 ± 5
Nd	40	38 ± 4	36 ± 5

маскирующего реагента при концентрировании РЗЭ на полистирольном ДЭТАТА-сорбенте была показана в [22].

Проведенные исследования позволили заключить, что оба реагента эффективно маскируют железо(III), а при их концентрации 0,03 М (ССК) и 0,02 М (ФН) происходит количественное извлечение РЗЭ (рис. 2, 3). В найденных условиях построены зависимости аналитических сигналов (I , имп/с) от содержания элементов на фильтре (рис. 4). Зависимости линейны при содержании элементов в диапазоне 2–100 мкг. Коэффициенты корреляции находятся в диапазоне

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-23-00012).

0,990–0,991. Пределы обнаружения La, Ce, Pr и Nd, рассчитанные по 3s-критерию, при концентрировании из 100 мл раствора составили 0,03, 0,03, 0,01 и 0,01 мкг/мл соответственно. Высокую воспроизводимость сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов в растворе ($s_r < 0,1$) наблюдали во всем интервале линейности градуировочного графика. В присутствии маскирующих агентов проведен анализ модельной смеси, соответствующей составу технологического раствора (таблица). Правильность определения РЗЭ в таких растворах подтверждена методом «введено-найдено».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добыча урана методом подземного выщелачивания / Под ред. В.А. Мамилова. М., 1980. 248 с.
2. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия РЗЭ и иттрия. М., 1966. 380 с.
3. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. С. 975.
4. Willie S.N., Sturgeon R.E. // Spectrochim. Acta. B. 2001. Vol. 56. P. 1707.
5. De Vito I.E., Masi A.N., Olsina R.A. // Talanta. 1999. Vol. 49. P. 929.
6. Masi A.N., Olsina R.A. // Talanta. 1993. Vol. 40. P. 931.
7. Kayasht S.R., Desai H.B., Sundaresan M. // Anal. Chim. Acta. 1989. Vol. 219. P. 313.
8. Samakhin L.A., Merkhrysheva L.I., Filippova N.V., Miglina N.V., Sinitsyna T.S. // Nucl. Chem. Lett. 1991. Vol. 154. P. 293.
9. Irma E. De Vito, Adriana N. Masi, Roberto A. Olsina. // Talanta. 1999. Vol. 49. P. 929.
10. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. // Заводская лаборатория. 1996. Т. 64. № 2. С. 16.
11. Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. С. 1014.
12. Sasaoka N., Morishige K., Shigematsu T., Nishikawa Y., Matsumoto T. // Bunseki Kagaku. 1987. Vol. 36. P. 261.
13. Bei Wen, Xiao-quan Shan, Shu-quang Xu. // Analyst. 1999. Vol. 124. P. 621.
14. Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Никашина В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. С. 448.
15. Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 10. С. 1.
16. Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Pavlutsкая V.I. Starshinova N.P., Formanovsky A.A., Seregina I.F., Shilnikov A.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1994. Vol. 57. P. 107.
17. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Формановский А.А., Мухура И.В., Евтикова Г.А., Беляева В.К., Маров И.Н. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. С. 1113.
18. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980. 336 с.
19. Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Шильников А.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. С. 166.

20. Лаштабега О.О., Темердашев З.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2006. № 4. С. 82.
21. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., 1971. 279 с.
22. Кузьмин Н.М., Гребнева О.Н., Пуховская В.М., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. С. 184.
23. Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И. / Сб. Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. трудов. Вып. 23. Воронеж, 1998. С. 24.
24. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М., 1990. 221 с.
25. Inczedy J. Analytical application of complex equilibria. Budapest, 1976. 415 p.

Поступила в редакцию 23.04.15

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF LANTHANUM, CERIUM, PRASEODYMIUM AND NEODYMIUM IN TECHNOLOGICAL SOLUTIONS AFTER PRECONCENTRATION USING CELLULOSE DETATA-FILTERS

N.M. Sorokina, G.I. Tsysin

(Division of Analytical Chemistry)

Sorption of some rare earth elements was studied on filters with bound DETATA-groups. It was shown that these elements are quantitatively recovered from solutions at pH 3.5–5.5 and sample flow rate 1–8 ml/min from 20–500 ml of sample. For recovery of elements from solutions containing iron, we have proposed to use masking reagents – sulfosalicylic acid and 1,10-phenantroline. Elements were determined directly on filters by X-ray fluorescence spectroscopy. Calibration dependencies are linear in concentration range 2–100 µg/filter of each REE. Limits of detection for La, Ce, Pr and Nd, calculated according 3s-criterion, were 0,03; 0,03; 0,01 and 0,01 µg/ml respectively when extraction was performed from 100 ml of sample.

Key words: rare earth elements, filters-sorbents, determination, X-ray fluorescence method, technological solutions.

Сведения об авторах: Сорокина Надежда Михайловна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Цизин Григорий Ильич – гл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, профессор, докт. хим. наук (tsisin@analyt.chem.msu.ru).