

## ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ SR С ПОМОЩЬЮ СМОЛЫ SR RESIN

*Касьянова А. В., Киселева Д. В.*

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия  
[kasyanova.1996@list.ru](mailto:kasyanova.1996@list.ru), [kiseleva@igg.uran.ru](mailto:kiseleva@igg.uran.ru)

**Аннотация.** Рассмотрены аспекты разработки и аттестации методики хроматографического выделения Sr в образцах биогенного апатита для последующего определения изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  с использованием многоколлекторной ИСП-МС. Была описана процедура оптимизации разделения Sr от матричных элементов с использованием стандартных хроматографических колонок и смолы SR Resin. Изучено влияние матричных элементов, таких как Na, Mg, P, Ca, Fe, Rb, Pb, Zn, In, K, Mn, Al, Ba на измерение изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и оценены пределы их содержаний, при которых процедуру разделения необходимо осуществлять дважды.

**Ключевые слова:** методика, изотопный анализ, биогенный апатит, стронций, ИСП-МС, хроматография.

## THE OPTIMIZATION OF THE SR CHROMATOGRAPHIC SEPARATION USING SR RESIN

*Kasyanova A., Kiseleva D.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
[kasyanova.1996@list.ru](mailto:kasyanova.1996@list.ru), [kiseleva@igg.uran.ru](mailto:kiseleva@igg.uran.ru)

**Abstract.** The aspects of the development and certification of the chromatographic strontium separation method in biogenic apatite samples for the subsequent  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio determination using multicollector inductively coupled plasma mass-spectroscopy are considered. The procedure for optimizing the Sr separation from matrix elements using standard chromatographic columns and SR Resin was described. The influence of matrix elements such as Na, Mg, P, Ca, Fe, Rb, Pb, Zn, In, K, Mn, Al, Ba on the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio measurement was studied and the limits of their contents at which the separation procedure should be performed twice were estimated.

**Key words** method, isotope analysis, biogenic apatite, strontium, ICP-MS, chromatography.

Несмотря на то, что изотопный состав элементов в природе в первом приближении принято считать постоянным, вариации все же имеют место. Пристальное внимание исследователей привлекают изотопы стронция, которые переходят в окружающую биосферу из горных пород практически без фракционирования и, замещая кальций, фиксируются в зубах и костях животных и человека [1]. Значения вариаций изотопного состава Sr в различных природных объектах позволяют получать информацию о вероятном месте рождения человека и о маршрутах его миграций [2]. Помимо применения в науках о Земле, изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  используется для идентификации происхождения объектов окружающей среды [2] и выявления фальсификаций пищевых продуктов [3].

Методика определения соотношения изотопов Sr включает в себя следующие этапы: кислотное вскрытие образцов, разделение Sr от матрицы и измерение изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  методом многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МК ИСП-МС).

Для получения точных результатов изотопного анализа необходимо получение моноэлементной фракции Sr, свободной от матричных элементов. Поэтому целью работы являлась оптимизация методики хроматографического разделения Sr с использованием смолы SR Resin.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Все работы были выполнены в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН. Кислоты HF, HNO<sub>3</sub>, HCl (ОСЧ) были предварительно дважды очищены при температуре ниже температуры кипения в специальных установках (Savillex, США; Berghof, Германия). Деионизованная вода получена на установке Arrium®pro (Sartorius, Германия).

Для хроматографического выделения стронция использовали высокоселективную специфическую к Sr смолу SR Resin, загруженную в стандартные полипропиленовые колонки (Triskem inc., Франция). Калибровку хроматографических колонок проводили мультиэлементным стандартным раствором «Multi-element calibration Standart 2» (Perkin Elmer, США). Для исследования влияния матричных элементов были использованы стандартные моноэлементные растворы Na, Mg, P, Ca, Fe, Rb, Pb, Zn, In, K, Mn, Al и Ba (Inorganic Ventures, США). Для измерения содержания элементов и построения калибровочных зависимостей использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой NexIon 300S (Perkin Elmer, США).

Измерения изотопного состава Sr проводили методом бреккетинга с использованием стандартного раствора изотопного состава стронция SRM 987

(NIST, США) на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Fischer, Германия).

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Согласно работам [4,5] наилучшая эффективность разделения Sr от матрицы на смоле SR Resin достигается при использовании в качестве элюэтов 7 М и 0,05 М HNO<sub>3</sub>. За основу для проработки и оптимизации методики хроматографического разделения Sr в условиях ИГГ УрО РАН была выбрана работа [5]. Для калибровки приготовленных колонок высотой 3 см (что соответствует 1 г смолы) аликвоту мультиэлементного раствора, содержащую 10 мкг каждого элемента, выпаривали, растворяли в 0,5 мл 7М HNO<sub>3</sub>, центрифугировали при частоте 6000 тыс. об/мин в течение 15 мин и затем загружали на колонку, предварительно подготовленную 5 мл 7М HNO<sub>3</sub>. Далее последовательно на колонку вводилось 5 мл 7М HNO<sub>3</sub>, 7 мл 0,05М HNO<sub>3</sub>, 5 мл H<sub>2</sub>O, 20 мл 6М HCl. Элюенты загружали на колонку порциями по 1 мл, после чего выходящий из колонки элюат также собирали порциями по 1 мл. Собранные порции элюата выпаривали досуха и растворяли в 3 мл 1,5% раствора HNO<sub>3</sub> для последующего масс-спектрометрического определения содержаний элементов на спектрометре NexIon 300S.

На этапе калибровки были установлены элементы, которые вымываются со смолы в том же объеме элюэнта что и Sr. Поэтому далее в работе было исследовано влияние данных матричных элементов, а также Rb на чистоту стронциевой фракции и измеряемое изотопное отношение <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Для этого были приготовлены смеси стандартного раствора SRM 987 с моноэлементными стандартными растворами соответствующих металлов (М), в соотношениях Sr:М: 1:0, 1:1, 1:10 и 1:100. Приготовленные растворы подвергали хроматографическому разделению по описанной выше схеме. Собранный Sr элюат (с 8-го по 10-го мл 0,05 М HNO<sub>3</sub> включительно) выпаривали и растворяли в 3% HNO<sub>3</sub> для последующего измерения изотопного отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr на масс-спектрометре Neptune Plus.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**

В результате калибровки было установлено, что большая часть элементов, среди которых Ba, Na, Mg, Zn, Mn, Co, Rb и другие вымываются сразу после загрузки в колонку раствора 7М HNO<sub>3</sub>, не задерживаясь на смоле (рисунок 1). Это связано с тем, что коэффициент массового распределения смолы для данных элементов мал при использовании азотной кислоты с высокой концентрацией [5]. Поэтому при пропускании через колонку раствора 7М HNO<sub>3</sub>

достигается практически полное избавление от большинства элементов, сорбированных на смоле. Стронций полностью адсорбируется смолой и удерживается на ней всё время промывания раствором 7М HNO<sub>3</sub>. При снижении концентрации HNO<sub>3</sub> до 0,05 М происходит 100-кратное снижение коэффициента распределения Sr смолой SR Resin, что приводит к тому, что Sr вымывается элюэтом из колонки.

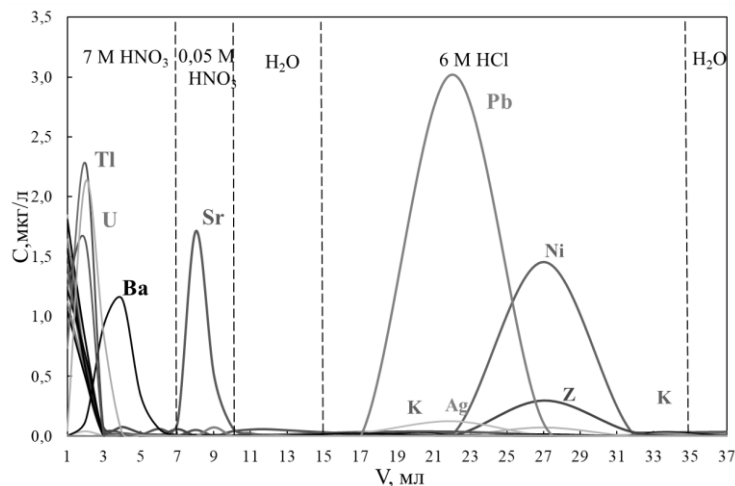


Рисунок 1 – Кривые элюирования мультиэлементного раствора на колонке со смолой SR Resin

В результате проведенного эксперимента по получению калибровочных зависимостей были определены матричные элементы, доля которых в собираемой фракции стронция составляет 0,5 % от массы стронция (Na, Mg, Ca, Fe, Pb, Zn, In, K, Al, Ba, Mn, P). При наличии ионов данных элементов в плазме разряда могут возникать ошибки при измерении изотопного отношения, поэтому далее было исследовано влияние данных матричных компонентов в разных концентрациях на чистоту стронциевой фракции и измеряемое отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Zn, K, Mg, Fe, Al, Mn являются компонентами большинства геологических и биологических образцов, поэтому их присутствие в матрице образца не вызывает сомнений. Однако анализ модельных растворов Sr с данными элементами в разных пропорциях показал, что влиянием даже стократного избытка таких элементов можно пренебречь.

В отличие от ранее рассмотренных элементов наличие Na в пробе в количестве большем количества Sr необходимо учитывать, так как изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образце Sr:Na=1:10 выходит за пределы допустимых значений, что создает ошибку при измерении.

Фосфор вместе с кальцием способен создавать полиатомный ион  $^{40}\text{Ca}^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ , имеющий соотношение m/z равное соотношению m/z для изотопа  $^{87}\text{Sr}$ . Однако ввиду большого потенциала ионизации количество ионов фосфора

в плазме незначительно, образование таких полиатомных помех маловероятно. Согласно проведенному эксперименту даже стократное превышение содержания Р над Sr в пробе не влияет на измеряемое  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для пробы Sr:P=1:100 находится вблизи верхней границы допустимых значений, поэтому для больших содержаний Р в пробе требуется повторная стадия хроматографического разделения.

Химический элемент индий не входит в элементный состав исследуемых образцов, однако он может попасть в пробу из используемых реагентов и посуды. В результате анализа модельных растворов было обнаружено, что даже для пробы, в которой присутствует стократный избыток In над Sr, интенсивности массовых пиков изотопов In незначительны по сравнению с интенсивностями пиков изотопов Sr. При этом изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в пробе с таким содержанием индия находится на верхней границе допустимого диапазона значений (рисунок 2). Наблюдаемая закономерность может быть обусловлена эффектом дискриминации масс, при котором наличие в ионном пучке ионов индия с большей массой приводит к выталкиванию из пучка более легких ионов стронция. Следовательно, при больших концентрациях индия в пробе необходимо учитывать влияние данного элемента на измеряемое отношение.

В соответствии с представленными ранее кривыми элюирования Ba имеет широкую полосу элюирования и его пик на хроматограмме частично перекрывается с пиком Sr. Используя результаты, полученные с помощью нелегированного раствора изотопного состава Sr, в качестве базовых показателей точности и прецизионности, был определен порог концентрации Ba, выше которого точность и точность измерений изотопов Sr снижается. Согласно проведенному эксперименту, для всех модельных растворов Sr:Ba характерно увеличение изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  относительно стандартизированного значения для NIST SRM 987. Основопологающей причиной такого эффекта может являться эффект дискриминации масс.

Для исключения возможного влияния Ba в пробе на отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для проб с содержанием Ba равным или превышающим содержание Sr необходимо проводить двукратное хроматографическое разделение.

Свинец удерживается смолой даже сильнее, чем стронций, в широком диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  [5]. Содержание Pb в приготовленных модельных растворах практически не изменилось и находилось на уровне предела обнаружения, что свидетельствует о высокой эффективности разделения Sr и Pb. Последующий изотопный анализ приготовленных модельных смесей стандартного раствора NIST SRM 987 с раствором Pb в различных

концентрациях показал, что влиянием даже стократного избытка этого элемента можно пренебречь.

Анализ модельных растворов Sr:Ca показал, что используемая процедура хроматографического разделения позволяет эффективно разделить Sr от Ca при его содержании в пробе в сто раз превышающее количество Sr. Это приводит к тому, что содержание Ca в плазме будет незначительно, и оно не будет обеспечивать появление достаточного количества аргидных полиатомных ионов, способных влиять на точность измерения изотопного отношения. Однако при содержании кальция в пробе выше  $Ca:Sr > 100$  необходимо учитывать возможное влияние данного элемента и осуществлять повторную процедуру хроматографии.

Поскольку основной спектральной помехой на сигнал  $^{87}Sr$  является сигнал от  $^{87}Rb$ , необходимо исследовать его влияние на измеряемое изотопное отношение. При больших концентрациях Rb в пробе «хвост» от его пика на хроматограмме может накладываться на пик Sr и, следовательно, дополнительно загрязнять собираемую фракцию.

В результате эксперимента было установлено, что при исходном содержании в смеси Rb в количестве в 10 раз превышающем содержание Sr, измеряемое значение  $^{87}Sr/^{86}Sr$ , полученные после хроматографического измерения, лежат на верхней границе допустимых значений. Следовательно, для образцов с содержанием Rb, превышающим содержание Sr, процедуру хроматографического разделения Sr целесообразно осуществлять дважды.

Таким образом, основываясь на данных предварительного элементного ИСП-МС анализа исследуемого образца, можно сделать вывод о необходимости двукратной процедуры хроматографического выделения Sr. А именно, в случаях содержания в пробе Ba, In, Na и Rb превышающем содержание стронция в 10 и более раз, повторное хроматографическое выделение стронция обосновано.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ericson J.E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // *J Hum Evol.* 1985. Vol. 14. P.503–514.
2. Comar C.L. Strontium-calcium movement from soil to man/ C.L. Comar, R.S. Russell, R.H. Wasserman // *Science*, 1957. – Vol. 126. – P.485–492.
3. Determination of the  $^{87}Sr/^{86}Sr$  isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collector ICP-mass spectrometry / L. Balcaen [et al.] // *International Journal of Mass Spectrometry.* 2005. Vol. 242. P. 251 – 255.

4. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M. A. A novel strontium-selective extraction chromatographic Resin// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1992. Vol. 10. № 2. P. 313–336.
5. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions / E.P. Horwitz [et al.] // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 310. № 63. P. 254 – 267.