

УДК 543.063:054:427.4:064:33

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ СООСАЖДЕНИЕМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КОЛЛЕКТОРАМИ И ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

© 2024 г. В. В. Кузнецов\*, Ю. Р. Прокопенко\*\*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия*

*\*E-mail: kuzn@muctr.ru*

*\*\*E-mail: prokopenko.i.r@muctr.ru*

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 31.07.2023 г.

Исследовано концентрирование стронция и бария в виде комплексов с 11 органическими реагентами соосаждением с органическими соосаждителями с целью их последующего определения рентгенофлуоресцентным методом. Наиболее эффективными оказались системы, включающие реагенты из числа бисазозамещенных хромотроповой кислоты – нитхромазо и хлорфосфоназо III. Комплексы этих металлов практически количественно соосаждаются в виде ассоциатов с катионами красителя бриллиантового зеленого, когда коллектором является ассоциат избытка аналитического реагента с катионами этого красителя. Показано, что дополнительное использование в качестве индифферентного соосаждителя поливинилбутираля позволяет не только практически полностью извлекать эти элементы из растворов, но и готовить концентраты-излучатели, пригодные для рентгенофлуоресцентных измерений с использованием приема стандарта-фона. Высокая эффективность позволяет при оптимальных условиях достигать весьма низких пределов обнаружения (ИЮПАК): 0.03 мкг/мл Sr и 0.19 мкг/мл Ba даже при работе из малых по объему проб.

**Ключевые слова:** концентрирование, соосаждение, органические реагенты, стронций, барий, рентгенофлуоресцентный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224050087 EDN: usxaxj

Тяжелые последствия, возникающие при длительном поступлении стронция и бария в организм человека, делают необходимыми мониторинг содержания этих элементов в объектах окружающей среды и внедрение новейших аналитических методов исследования различных типов вод, таких как морские и речные [1–5]. В связи с низким содержанием элементов в этих объектах [6, 7] необходимо не только использование наиболее чувствительных методов, но и сочетание их с предварительным избирательным концентрированием. Дополнительными мотивами могут служить данные о биогеохимических провинциях по стронцию и барью [8] и о новом “Манхэттенском проекте” [9].

Известными и чувствительными методами определения стронция и бария являются эмиссионная фотометрия пламени [10], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной

плазмой [1, 3, 4, 11–13], в том числе и с концентрированием на селективном сорбенте [14], рентгенофлуоресцентный метод анализа с предварительным концентрированием [15] и другие, более новые методы, например ионная хроматография [16] и ионометрия [17]. Хорошо известны особенности и ограничения этих методов при определении малых количеств элементов в различных водах. Так, в эмиссионной фотометрии пламени это – ионизация элементов при малых концентрациях, анионные помехи, в том числе и для алюминия, образующего в пламенах трудно диссоциирующие алюминаты, что затрудняет использование резонансных линий [10], в случае стронция совпадающих с циановыми полосами. Лучших эффектов можно добиться, сочетая более избирательный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с процедурами концентрирования. Среди последних наибольшее внимание уделя-

ется сорбционному концентрированию, однако достигаемый эффект не всегда оказывается удачным именно для стронция и бария [15]. Для решения других задач привлекает внимание сочетание РФА с концентрированием соосаждением, когда при высокой избирательности улучшение чувствительности может быть более эффективным, чем в других способах [15]. Однако неорганические соосаждители в отношении стронция оказываются неэффективными – стронций не избирательно соосаждается с гидроксидом железа(III) всего на 20% [18], хотя стандартизованные процедуры подобного соосаждения из очень больших объемов и применяют в радиохимии [19].

Существенно более эффективными и аналитически разнообразными являются варианты соосаждения с органическими реагентами, принципы и примеры которого изложены в монографии [20], а возможности обсуждены и оценены в монографии [21]. В настоящей работе этот способ распространен на сочетание его с существенно более избирательным РФА. При концентрировании соосаждением особенно интересным становится перевод малых и ультрамалых количеств определяемых элементов из жидкой фазы в компактную твердую. Это гарантирует высокие коэффициенты концентрирования, хорошо сочетается с особенностями РФА при подготовке концентратов-излучателей и ранее совместно с этим приемом концентрирования не использовалось. Новизна и эффективность предложенного способа концентрирования в РФА, позволяющего концентрировать элементы в виде хелатов с использованием индифферентного соосаждителя, поддержана патентом [22]. Совокупность описанных приемов позволяет гибко подбирать наиболее подходящую для решения практической задачи реакцию с органическим аналитическим реагентом, а также органический коллектор и после количественного отделения осадка фильтрованием готовить тонкие, механически прочные и компактные пленки концентратов-излучателей на фильтрах, удобные для их исследования РФА. Возможность использования концентрирования стронция и бария соосаждением из индивидуальных растворов с некоторыми бисазозамещенными хромotropовой кислоты оценена нами ранее в работе [23].

Цель работы состояла в исследовании сочетания высокоэффективного концентрирования стронция и бария соосаждением их комплексов с органическими аналитическими реагентами с использованием органических соосаждителей-коллекторов, позволяющего получать компактные концентраты-излучатели, пригодные для чувствительного и избирательного определения малых количеств этих элементов рентгенофлуоресцентным методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Растворы и реагенты.** В качестве комплексобразующих реагентов использовали органические аналитические реагенты (ОР) с различными функционально-аналитическими группировками, дающие наиболее избирательные реакции с ионами стронция и бария: реагенты группы бисазозамещенных хромotropовой кислоты – арсеназо III, карбоксиарсеназо, нитхромазо, хлорфосфоназо III [24]; ксиленоловый оранжевый; реагенты-осаждители, представленные бриллиантовым желтым и родизонатом натрия [25]. Рабочую схему соосаждения по рекомендациям [20] выбирали, исходя из природы комплексов и аналитических форм.

Для осаждения избытков реагентов с сульфогруппами как коллекторов в «солевом» по данным [20] механизме соосаждения и ионных ассоциатов комплексов реагентов с ионами стронция и бария в качестве катионов-осаждителей использовали красители акридиновый оранжевый, родамин 6Ж и бриллиантовый зеленый. В качестве стимулирующего осаждение и соосаждение индифферентного соосаждителя использовали поливинилбутираль в виде этанольного раствора [22]. Подчеркнем цементирующую роль этого компонента при приготовлении в процессе фильтрования концентрата-излучателя для РФА. Для обеспечения агрегативной и кинетической устойчивости гетерогенной системы перед концентрированием к исследуемому раствору добавляли 1%-ный раствор желатина, что обеспечивало равномерное распределение концентрата по поверхности фильтра.

Чистоту всех исходных реагентов и препаратов в твердом виде контролировали методом РФА, что позволило рассматривать их как «чистые для РФА». При выборе наиболее эффективного соосаждителя придерживались сформулированных в монографии [20] требований и алгоритмов, ориентируясь на специфику рентгенофлуоресцентного окончания. Во избежание потерь при концентрировании использовали ОР, образующие наиболее устойчивые комплексы, и возможное маскирование. При выполнении концентрирования предусматривали достаточно малую скорость осаждения, возможность созревания осадков концентрата и оптимизацию всей процедуры концентрирования. Постоянные значения pH поддерживали буферными растворами: pH ≈ 5 – 0.05 М ацетатный, pH ≈ 9 – тартратный, pH ≈ 12 0.01 М раствор NaOH. Значения pH контролировали стандартным pH-метром со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

**Оборудование.** РФА-измерения выполняли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX3600 (Skycray, США). Параметры: напряжение 40 кВ, ток 1000 мА, время

экспозиции 40 с. Работали с наиболее чувствительными спектральными линиями элементов К-серии для стронция и L-серии для бария [26].

Элемент	Линия	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Интенсивность, %
Sr	$K\alpha_1$	0.0875	0.702	100
Ba	$L\alpha_1$	0.2776	0.093	100

**Методика приготовления концентратов-излучателей.** К 30 мл исследуемого раствора, содержащего 0.3–2 мкг/мл определяемых элементов, приливали 10 мл буферного раствора с необходимым значением pH. Далее при реализации соосаждения комплексов элементов с водорастворимыми реагентами вводили при постоянном перемешивании последовательно 2 мл 0.1%-ного раствора ОР, 3 мл 1%-ного раствора желатина, 2 мл 2%-ного раствора катионного красителя и 0.36 мл 15%-ного этанольного раствора поливинилбутирала (ПВБ). Получившуюся микрогетерогенную систему после 15 мин выдержки отфильтровывали при разрежении водоструйного насоса через фильтр “синяя лента” диаметром ~ 20 мм, предварительно кондиционированный землем ПВБ в воде [22], который помещали в воронку с фильтром Шотта № 2. Далее фильтр с концентратом извлекали из воронки, подсушивали в сушильном шкафу при температуре до 100°C в течение 20 мин и выравняли в кляссере. Изготовленный концентрат-излучатель использовали для рентгенофлуоресцентных измерений.

В случае применения реагентов, образующих малорастворимые в воде соединения с ионами металлов (родизонат натрия, бриллиантовый желтый) к 30 мл исследуемого раствора, содержащего 0.3–2 мкг/мл исследуемых элементов, приливали последовательно 10 мл буферного раствора с необходимым значением pH, раствор реагента-осадителя и далее действовали, как описано выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование ОР различных классов при оптимальных условиях выполнения аналитических реакций требовало применения соответствующих схем соосаждения [20], адаптированных для наилучшего качестваготавливаемых концентратов-излучателей.

**Выбор схемы концентрирования с органическими реагентами для последующего рентгенофлуоресцентного анализа.** В случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты и ксиленолового оранжевого для соосаждения анионных комплексов стронция и бария использовали образо-

вание ими малорастворимых в воде ассоциатов с катионами красителей. Коллектором в этом случае являлся ассоциат ~ 20-кратного избытка анионного реагента с избытком катионного красителя. В случае реагентов-осадителей родизонат-ионов и бриллиантового желтого [25] соосаждение стимулировали введением индифферентного соосадителя ПВБ. Отметим, что ввиду одновременно и цементирующей роли этого компонента его введение оказалось принципиально важным во всех вариантах концентрирования.

Эффективность различных ОР при соосаждении с учетом особенностей соответствующих систем концентрирования сопоставлена в табл. 1. Видно, что в случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты эффективность различных поставщиков катионов оказалась неодинаковой, что подтверждает и рис. 1. Наиболее удачными оказались системы соосаждения нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH ≈ 5 и хлорфосфоназо III–родамин 6Ж, pH ≈ 12. По-видимому, это можно связать с количеством свободных анионных групп в комплексах ОР с ионами стронция и бария и в свободных реагентах, доступных для образования малорастворимых в воде ассоциатов. При этом обе системы при прочих равных условиях сходны по их влиянию на фон при соответствующих энергиях линий стронция и бария, что подтверждает рис. 2. Исходя из данных [27], сравниваемые на рис. 2 спектры фона можно связать с проявлением мертвого времени полупроводникового детектора энергодисперсионного спектрометра за счет наложения считываемых импульсов (пики сумм). При выбранном токе рентгеновской трубки, как видно из рис. 1, это явление слабо зависит от собственно природы коллектора, хотя и определяется пробой. Интенсивность рассеянного излучения, конечно, связана с количеством легких атомов, углерода и других, в коллекторе и в индифферентном соосадителе.

Тем не менее данные табл. 2 и достигаемые пределы обнаружения позволяют сделать более четкие выводы об оптимальных для РФА системах, к которым можно отнести: нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH ≈ 5, хлорфосфоназо III–родамин 6Ж, pH ≈ 12. При выборе предпочтительной системы в каждом конкретном случае следует учитывать и химико-аналитические особенности ОР. Например, при анализе проб морской воды, предпочтительно использование системы нитхромазо (лучшая избирательность)–бриллиантовый зеленый, pH ≈ 5.

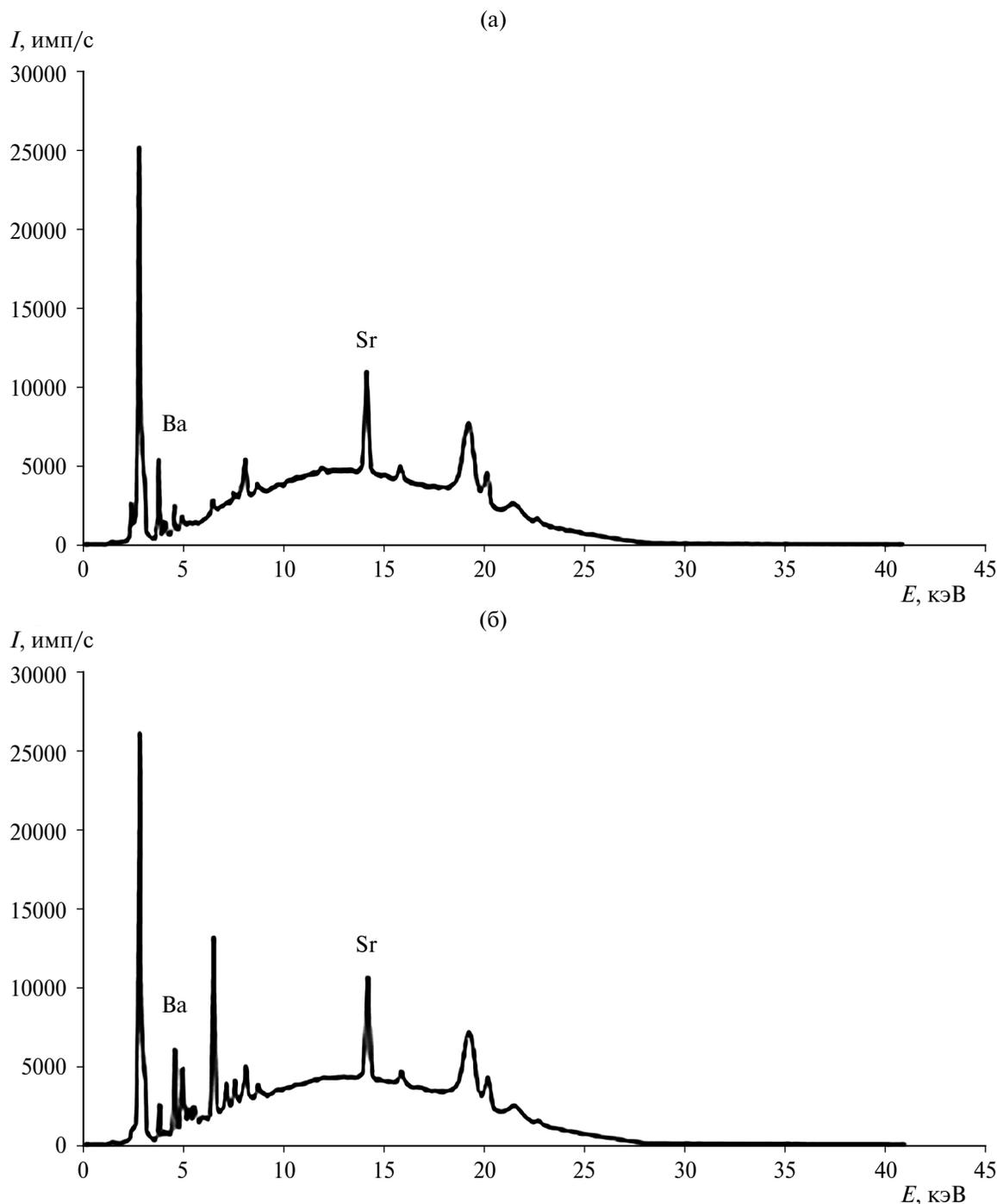
**Химизм соосаждения.** Известно, что процесс соосаждения протекает по сложному многофакторному механизму, особенно с участием индифферентного соосадителя ПВБ [15, 18, 20]. Обра-

**Таблица 1.** Эффективность соосаждения стронция и бария в различных системах в терминах рентгенофлуоресцентного анализа

Реагент	ОР-катион	pH	Элемент	$I^*$	$I_{\Phi}$	$I - I_{\Phi}$	$I / I_{\Phi}$
Арсеназо III	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	3805	3802	3	0.00079
			Ba	893	844	49	0.058
Карбоксиарсеназо	Акридиновый оранжевый	5	Sr	4477	4569	92	0.021
			Ba	869	831	38	0.046
	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	4228	4190	38	0.0091
			Ba	937	911	26	0.029
	Родамин 6Ж	9	Sr	4539	4462	77	0.017
			Ba	842	836	6	0.0072
	Родамин 6Ж	12	Sr	4493	4481	12	0.0027
			Ba	867	863	4	0.0046
Нитхромазо	Акридиновый оранжевый	5	Sr	3094	3072	22	0.0072
			Ba	1035	993	42	0.042
	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	10410	4954	5456	2.1
			Ba	2594	632	1962	3.1
	Родамин 6Ж	9	Sr	2253	2212	41	0.019
			Ba	1964	1752	212	0.12
	Родамин 6Ж	12	Sr	5750	5534	216	0.039
			Ba	2470	2136	334	0.16
Хлорфосфоназо III	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	5793	5371	422	0.079
			Ba	4353	3282	1371	0.42
	Родамин 6Ж	12	Sr	10712	4537	6175	1.4
			Ba	6203	987	5216	5.3
Ксиленоловый оранжевый	Родамин 6Ж	9	Sr	2303	2194	109	0.050
			Ba	1974	1721	253	0.15
	Родамин 6Ж	12	Sr	3129	3002	127	0.042
			Ba	1926	1705	221	0.13
Бриллиантовый желтый	—	5	Sr	4660	4607	53	0.012
			Ba	891	862	29	0.033
Родизонат натрия	—	5	Sr	4502	4491	11	0.0024
			Ba	888	857	31	0.036

\*имп/с.

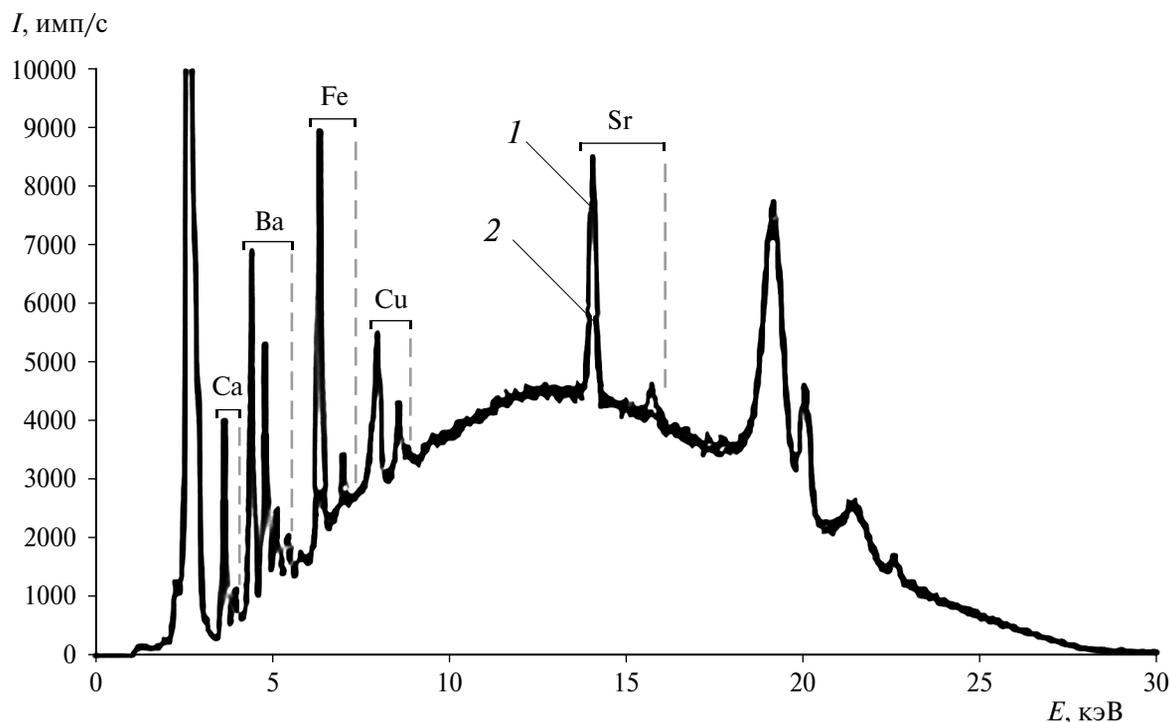
Условия: Sr ( $\lambda = 0.0875$  нм), 1.7 мкг/мл; Ba ( $\lambda = 0.2776$  нм), 1.7 мкг/мл; концентрация реагентов 0.1%, ОР-катионов 1%; объем пробы 30 мл; диаметр фильтра ~ 20 мм.



**Рис. 1.** Спектры рентгеновской флуоресценции концентратов стронция и бария с некоторыми реагентами. (а) – Sr(II), Ba(II) (10 мкг/мл, 5 мл)–нитхромазо (0.1%; 2 мл)–катион бриллиантового зеленого (1%, 2 мл), pH ~ 5; (б) – Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> (10 мкг/мл, 5 мл)–хлорфосфоназо(III) (0.1%, 2 мл)–катион родамина 6Ж (1%, 2 мл), pH ~ 12.

зововавшиеся комплексы с применявшимися ОР в зависимости от типа исследуемой системы соосаждения увлекаются в осадок с образующимся коллектором. В случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты и ксиленолового оранжевого это – малорастворимые в воде ассоциаты избытков реагентов с катионами основных красителей (по классификации [20] – «солевой» механизм), который точнее можно было бы назвать ионно-ас-

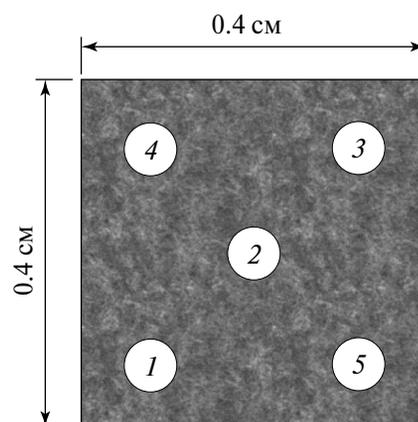
социативным. Благоприятствующим фактором здесь можно считать формальное сходство структуры ассоциатов комплексов металлов и свободных анионов реагентов с катионами основных красителей. В случае реагентов, образующих малорастворимые нейтральные соединения с ионами стронция и бария – бриллиантового желтого и родизонат-ионов – требуется применение промотирующих осадителей (по классификации [19] ин-



**Рис. 2.** Сравнение интенсивности фона при использовании катиона бриллиантового зеленого и катиона родамина 6Ж. Комплексообразующий реагент хлорфосфозабо III, pH ~ 5,  $c(\text{Sr}^{2+}) = 1.7$  мкг/мл,  $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.7$  мкг/мл, объем пробы 30 мл. 1 – бриллиантовый зеленый, 2 – родамин 6Ж.

дифферентных). Их эффективность обеспечивает факт образования мелкой дисперсии ПВБ, высаживающейся при введении небольшого количества этанольного раствора этого полимера в пробу на завершающей стадии соосаждения. Отметим и обеспечение этим определенной агрегативной и кинетической устойчивости образующейся гетерогенной системы за счет добавки к пробе в качестве стабилизатора раствора желатина.

**Качество концентрата-излучателя.** Применение предложенной методики концентрирования дает возможность получать концентраты-излучатели с практически равномерным распределением сконцентрированных элементов в тонком слое по поверхности фильтра, что иллюстрирует рис. 3. Кондиционирование поверхности фильтра тончайшим слоем ПВБ перед фильтрованием гарантирует практически полное отделение осадка концентрата от маточного раствора. Повторное контрольное выполнение всех процедур концентрирования с маточным раствором показало отсутствие линий определяемых элементов на вновь приготовленных «вторичных» концентратах-излучателях. Это свидетельствует о практически полном извлечении элементов соосаждением и оценивается как критерий надежности исследуемого приема концентрирования, гарантирующего высокие степени извлечения элементов и, соответственно, коэффициенты концентрирования.



**Рис. 3.** Равномерность распределения стронция по поверхности концентрата.  $c(\text{Sr}^{2+}) = 1.7$  мкг/мл, система соосаждения нитрохромазо-бриллиантовый зеленый, pH ~ 5. Sr, K $\alpha$  (имп/с): 1 – 10410, 2 – 10391, 3 – 10385, 4 – 10403, 5 – 10399.

**Аналитические особенности различных систем соосаждения.** Из анализа градуировочных зависимостей в табл. 2 и метрологических оценок в табл. 3 для различных систем соосаждения следует, что лучшими являются варианты, представленные ОР и катионными красителями. При этом фон, по-видимому, обусловлен не только химическим составом тонкослойного излучате-

**Таблица 2.** Градуировочные зависимости для определения стронция и бария (метод стандарта-фона)

Система соосаждения	Элемент	Градуировочная зависимость (сигнал – концентрация)	r	ПрО (ИЮПАК), мкг/мл
Арсеназо III / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.0050 x - 0.00001$	0.998	0.90
	Ba	$y = 0.28 x - 0.0027$	0.999	0.71
Карбоксиарсеназо / акридиновый оранжевый, pH 5	Sr	$y = 0.037 x - 0.00001$	0.999	1.20
	Ba	$y = 0.19 x - 0.0022$	0.997	1.20
Карбоксиарсеназо / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.045 x - 0.0002$	0.998	0.91
	Ba	$y = 0.23 x + 0.00061$	0.998	0.89
Карбоксиарсеназо / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.10 x + 0.0013$	0.999	0.90
	Ba	$y = 0.14 x - 0.00064$	0.998	1.40
Карбоксиарсеназо / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.0043 x + 0.00008$	0.998	0.87
	Ba	$y = 0.039 x + 0.0025$	0.998	1.50
Ксиленоловый оранжевый / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.0080 x - 0.0004$	0.998	0.61
	Ba	$y = 0.018 x + 0.000081$	0.998	0.57
Ксиленоловый оранжевый / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.030 x + 0.00011$	0.999	0.42
	Ba	$y = 0.41 x - 0.062$	0.999	0.61
Нитхромазо / акридиновый оранжевый, pH 5	Sr	$y = 0.0078 x + 0.0055$	0.999	1.40
	Ba	$y = 0.42 x - 0.014$	0.994	0.70
Нитхромазо / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.65 x - 0.010$	0.999	0.17
	Ba	$y = 0.041 x - 0.00048$	0.997	0.99
Нитхромазо / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.0031 x - 0.00024$	0.997	0.96
	Ba	$y = 1.84 x - 0.068$	0.998	0.48
Нитхромазо / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.041 x + 0.00026$	0.996	0.73
	Ba	$y = 0.0014 x - 0.00011$	0.991	0.73
Хлорфосфоназо III / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.088 x - 0.0071$	0.998	0.18
	Ba	$y = 0.33 x - 0.00028$	0.998	0.56
Хлорфосфоназо III / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.83 x - 0.034$	0.997	0.03
	Ba	$y = 0.012 x + 0.000054$	0.997	0.19
Бриллиантовый желтый / ПВБ, pH 5	Sr	$y = 0.062 x - 0.00004$	0.997	1.30
	Ba	$y = 0.42 x - 0.0034$	0.999	1.23
Родизонат натрия / ПВБ, pH 5	Sr	$y = 0.010 x + 0.000059$	0.998	1.40
	Ba	$y = 3.1 x - 0.099$	0.994	0.71

Таблица 3. Воспроизводимость концентрирования и определения стронция и бария ( $n = 5, P = 0.95$ )

Элемент	Введено, мкг/мл				
Sr	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Ba	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Найдено, $\bar{c}$ (мкг/мл) / $s_r$				
Арсенazo III – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.19 / 0.080	0.40 / 0.05	0.60 / 0.047	0.81 / 0.033	0.99 / 0.029
Ba	0.19 / 0.027	0.41 / 0.075	0.61 / 0.033	0.82 / 0.032	0.99 / 0.025
Бриллиантовый желтый – поливинилбутираль, pH 5					
Sr	0.18 / 0.085	0.39 / 0.044	0.58 / 0.051	0.81 / 0.04	0.99 / 0.033
Ba	0.19 / 0.018	0.39 / 0.079	0.59 / 0.042	0.80 / 0.019	0.98 / 0.041
Карбоксиарсенazo – акридиновый оранжевый, pH 5					
Sr	0.19 / 0.030	0.40 / 0.029	0.62 / 0.052	0.81 / 0.025	1.0 / 0.021
Ba	0.19 / 0.061	0.41 / 0.053	0.62 / 0.019	0.80 / 0.027	1.0 / 0.039
Карбоксиарсенazo – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.38 / 0.055	0.57 / 0.047	0.78 / 0.027	0.94 / 0.034
Ba	0.21 / 0.048	0.39 / 0.072	0.56 / 0.027	0.76 / 0.041	0.97 / 0.027
Карбоксиарсенazo – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.20 / 0.095	0.42 / 0.050	0.62 / 0.056	0.82 / 0.046	1.0 / 0.040
Ba	0.21 / 0.023	0.40 / 0.086	0.62 / 0.056	0.81 / 0.032	1.0 / 0.043
Карбоксиарсенazo – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.19 / 0.030	0.38 / 0.015	0.58 / 0.027	0.79 / 0.015	0.98 / 0.066
Ba	0.18 / 0.055	0.39 / 0.055	0.56 / 0.039	0.79 / 0.044	0.99 / 0.032
Ксиленоловый оранжевый – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.22 / 0.045	0.42 / 0.041	0.61 / 0.016	0.80 / 0.013	0.99 / 0.046
Ba	0.22 / 0.052	0.41 / 0.073	0.60 / 0.018	0.81 / 0.027	0.99 / 0.015
Ксиленоловый оранжевый – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.20 / 0.022	0.39 / 0.053	0.56 / 0.057	0.76 / 0.047	0.98 / 0.043
Ba	0.19 / 0.033	0.38 / 0.061	0.56 / 0.052	0.79 / 0.021	0.97 / 0.024
Элемент	Введено, мкг/мл				
Нитхромазо – акридиновый оранжевый, pH 5					
Sr	0.18 / 0.056	0.38 / 0.026	0.57 / 0.027	0.77 / 0.007	0.97 / 0.076
Ba	0.19 / 0.031	0.39 / 0.036	0.59 / 0.025	0.77 / 0.024	0.98 / 0.038
Нитхромазо – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.39 / 0.030	0.60 / 0.019	0.79 / 0.007	1.0 / 0.038
Ba	0.20 / 0.076	0.39 / 0.053	0.61 / 0.037	0.78 / 0.037	1.0 / 0.021
Нитхромазо – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.23 / 0.066	0.43 / 0.047	0.62 / 0.025	0.83 / 0.032	1.0 / 0.036
Ba	0.20 / 0.018	0.41 / 0.053	0.60 / 0.019	0.81 / 0.014	1.0 / 0.023
Нитхромазо – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.19 / 0.032	0.39 / 0.065	0.59 / 0.043	0.77 / 0.027	0.97 / 0.010
Ba	0.20 / 0.025	0.38 / 0.037	0.59 / 0.034	0.78 / 0.047	0.98 / 0.025
Родизонат натрия – поливинилбутираль, pH 5					
Sr	0.20 / 0.050	0.39 / 0.039	0.59 / 0.035	0.78 / 0.017	0.99 / 0.044
Ba	0.21 / 0.069	0.39 / 0.056	0.59 / 0.032	0.78 / 0.019	0.99 / 0.025
Родизонат натрия – тетраметиламмоний бромид, pH 5					
Sr	0.22 / 0.082	0.40 / 0.028	0.61 / 0.016	0.80 / 0.019	1.0 / 0.015
Ba	0.21 / 0.029	0.41 / 0.055	0.61 / 0.056	0.82 / 0.035	1.0 / 0.011
Родизонат натрия – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.17 / 0.018	0.38 / 0.068	0.57 / 0.062	0.76 / 0.046	0.98 / 0.026
Ba	0.17 / 0.085	0.37 / 0.059	0.56 / 0.032	0.78 / 0.042	0.98 / 0.016
Хлорфосфоназо(III) – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.40 / 0.028	0.60 / 0.011	0.78 / 0.007	1.0 / 0.036
Ba	0.21 / 0.081	0.42 / 0.051	0.61 / 0.037	0.79 / 0.049	1.0 / 0.021
Хлорфосфоназо(III) – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.22 / 0.027	0.43 / 0.063	0.58 / 0.043	0.79 / 0.035	1.0 / 0.032
Ba	0.20 / 0.043	0.42 / 0.026	0.59 / 0.039	0.78 / 0.041	1.0 / 0.022

ля на фильтре, но и взаимодействием первичного излучения с поверхностью концентрата-излучателя, а также особенностью детектирования сигналов спектрометром [27]. Условия эксперимента оказались хорошо соответствующими требованиям использования метода стандарта-фона, примеры градуировочных функций для которого приведены в табл. 2: малые концентрации элементов и практически постоянный состав матрицы в отношении легких элементов [28]. Можно отметить также пригодность приема для сравнения различных систем соосаждения, поскольку установленные зависимости можно отнести к некоему условному «стандартному состоянию сигналов». Приведенные уравнения градуировочных зависимостей дают сопоставимые оценки относительных стандартных отклонений, коэффициентов корреляции и пределов обнаружения элементов.

Таким образом, применение органических соосаждителей, обладающих хорошей аналитиче-

ской избирательностью, обеспечивает практически полное выделение элементов из растворов даже при очень низких концентрациях, что, как известно, составляет особенность органических соосаждителей [20]. В данном случае это позволяет распространить метод на определение малых количеств элементов в природных водах. Подчеркнем, что высокая избирательность определения стронция и бария обеспечивается сочетанием химической компоненты – ОР в системах соосаждения и рентгенофлуоресцентной спецификой сигналов – оптимальными длинами волн и возможностью использования приближения тонкого слоя.

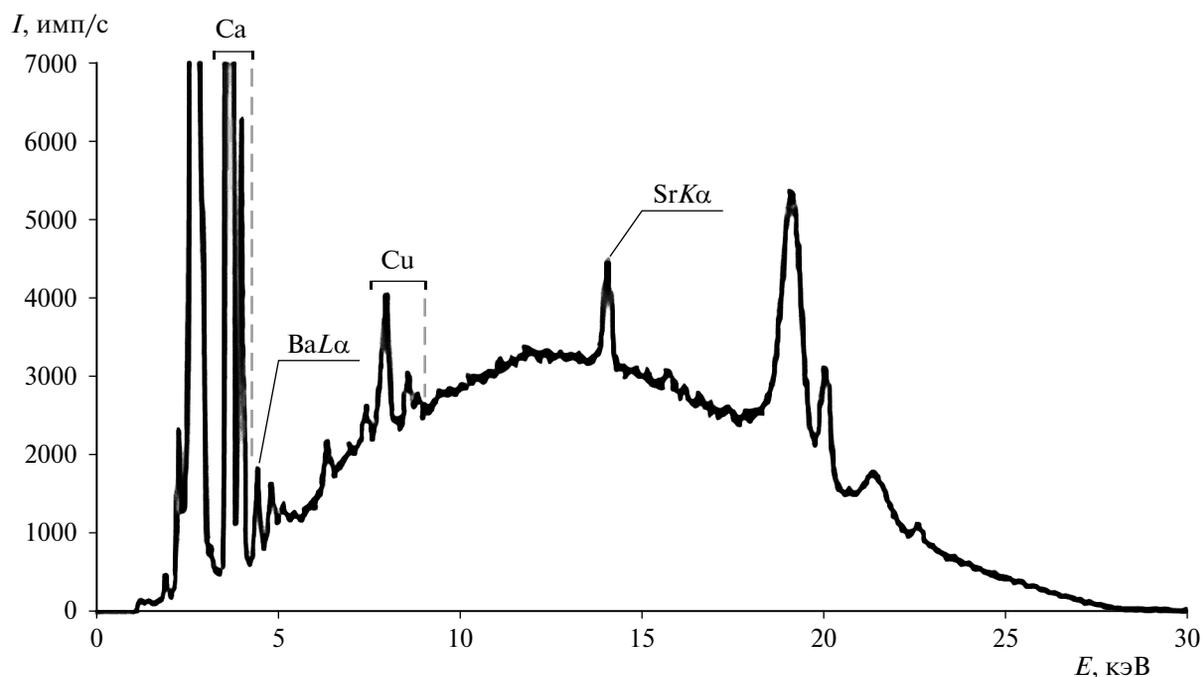
**Примеры практического применения.** Высокая эффективность концентрирования позволяет использовать разработанный способ для определения малых количеств стронция и бария в образцах природных вод. В табл. 4 приведен пример их концентрирования и определения в искусственной пробе морской воды без ка-

**Таблица 4.** Оценки содержания (мкг) стронция и бария в некоторых объектах ( $n = 5, P = 0.95$ )

Объект	Элемент	Метод учета фона			Метод стандарта-фона		
		введено	найдено	содержание	введено	найдено	содержание
Морская вода*	Sr(II)	40	$70 \pm 2$	$30 \pm 2$	40	$68 \pm 2$	$28 \pm 2$
	Ba(II)	40	$41 \pm 1$	$1 \pm 1$	40	$42 \pm 1$	$2 \pm 1$
Вытяжка из иловых отложений**	Sr(II)	–	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	–	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$
	Ba(II)	–	–	–	–	–	–

\*Морская соль «Дрога», Словения, 35%. Система нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH 5.

\*\*р. Москва, на выходе из г. Лыткарино. Объем вытяжки 3 мл, объем пробы 50 мл, система хлорфосфоназо III–бриллиантовый зеленый, pH 5, ООО «Радоника».



**Рис. 4.** Спектр концентрата экспериментального образца, приближенного по составу к морской воде. Система нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH 5, общий объем пробы 100 мл.

ких-либо предварительных обработок, кроме предусмотренных методикой. В качестве экспериментального образца использовали раствор, содержащий 35‰ морской соли, что соответствует приближенному значению солености морской воды. При сильном влиянии посторонних элементов возможно использование маскирования с нитрилотриуксусной кислотой в сочетании с использованием слабокислой среды и соответствующей системы концентрирования. Отметим, что большинство элементов, содержащихся в природных водах, не мешают определению стронция и бария в концентрациях-излучателях с помощью РФА вследствие отсутствия наложения характеристических линий. Например, кальций, содержание которого в природных водах существенно выше, чем стронция и бария, имеет наиболее интенсивные линии  $K\alpha$  3.684 кэВ и  $K\beta$  4.019 кэВ, в то время как определение бария проводят по наиболее интенсивной линии  $L\alpha$  4.472 кэВ и стронция по  $K\alpha$  14.143 кэВ.

Во избежание подавления соосаждения целевых ионов все реагенты следует брать в большом избытке, что позволяет концентрировать малые количества стронция и бария даже в присутствии других элементов в значительно более высоких концентрациях. Определенное влияние на соосаждение стронция и бария могут оказывать большие количества сульфат-ионов. Однако образуемые ими малоустойчивые внешнесферные ассоциаты с аква-ионами бария и особенно стронция слабо влияют на концентрирование этих элементов. При необходимости использование колонки с ионообменником АВ-17-8 в СI-форме на стадии пробоподготовки решает эту проблему.

Подчеркнем, что достоинства обсуждаемого приема концентрирования в сочетании с РФА позволяют использовать весьма малые объемы проб. Так, например, при определении элементов в вытяжках из донных иловых отложений достаточно всего 5 мл пробы, что иллюстрируют результаты, представленные в табл. 4 и на рис. 4. Результаты определения стронция и бария в модельном образце морской воды не противоречат данным о среднем содержании этих элементов в морской воде – 8 мкг/мл Sr и 0.02 мкг/мл Ba [6].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБОУ «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crompton Th.* Analysis of Oceanic Waters and Sediments. 1st Ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2016. P. 27.  
<https://doi.org/10.1201/b19088-4>
2. *Baker R.A.* The strontium and barium content of sea water // *Adv. Chem.* 1968. V. 73. P. 296.  
<https://doi.org/10.1021/ba-1968-0073.ch018>
3. *Tarun K.D., Sarin M.* Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2007 // *Geostand. Geoanal. Res.* 2007. V. 26. № 3. P. 301.  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00636.x>
4. *Prasada Rao T., Metilda P., Mary Gladis J.* Overview of analytical methodologies for sea water // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. V. 35. № 4. P. 247.  
<https://doi.org/10.1080/10408340500431272>
5. *Burton, J.H., Price, T.D.* The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources // *J. Archaeol. Sci.* 1990. V. 17. P. 547.  
[https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90035-4)
6. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Буренкова Э.К. М.: Недра, 1994. Кн. 1: s-Элементы. 304 с.
7. *Gaillardet J., Viers J., Dupré B.* Trace elements in river waters / *Treatise on Geochemistry.* 2nd Ed. 2014. V. 7. Ch. 7.7. P. 195.
8. *Виноградов А.П.* Т. 4. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / Под ред. Коробова Е.М. / Полное собрание трудов в 18 тт. / Под ред. Костицына Ю.А. М.: РАН, 2021. 298 с.
9. *Kirby P.K.* Aluminum, Barium and Strontium: the New Manhattan Project chemtrail sprays, 2015. <https://www.activistpost.com/2015/07/aluminum-barium-and-strontium-new.html> (дата обращения 07.12.2022).
10. *Chow T.J., Thompson T.* Flame photometric determination of strontium in sea water // *Anal. Chem.* 1955. V. 27. № 1. P. 18.  
<https://doi.org/10.1021/ac60097a006>
11. *Полужтков Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В.* Аналитическая химия стронция. М.: Наука, 1978. 223 с.
12. *Фрумина Н.С., Горюнова Н.Н., Еременко С.Н.* Аналитическая химия бария. М.: Наука, 1977. 199 с.
13. *Васильева М.А., Полякова Е.В.* Определение щелочных и щелочноземельных металлов в водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с добавлением стабилизирующего элемента // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 12. С. 1065.  
<https://doi.org/10.31857/S0044450222120179>

14. *Ying R.* Extraction and analysis of strontium in water sample using a Sr<sup>2+</sup> selective polymer as the absorbent phase // *Int. J. Anal. Chem.* 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/425084>
15. *Marguí E., Van Grieken R., Fontàs C., Hidalgo M., Queralt I.* Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. V. 45. № 3. P. 179. <https://doi.org/10.1080/05704920903584198>
16. *Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Paull B., Meléndez M., Corredor J.E.* Fast direct determination of strontium in seawater using high-performance chelation ion chromatography // *Microchem. J.* 2013. V. 111. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.09.003>
17. *Chandra, S., Sharma, K., Kumar, A.* Strontium(II) selective PVC membrane electrode based acetophenone semicarbazone (ACS) as an ionophore // *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. V. 18. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.002>
18. *Wilson I.D.* Encyclopedia of Separation Science. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 4396.
19. *Mundschenk H.* Procedure for determining strontium-89 and strontium-90 in surface water in cases of normal conditions / *Procedures Manual for Monitoring of Radioactive Substances in the Environment and of External Radiation*, 1994.
20. *Кузнецов В.И., Акимова Т.Г.* Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосаждителями / Под ред. Кузнецова В.И. М.: Атомиздат, 1968. 232 с.
21. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
22. *Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л.,* Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. Патент RU2623194C1 РФ. Заявка 2016125796 от 28.06.2016, опубл. 22.06.2017.
23. *Прокopenko Ю.Р., Кузнецов В.В.* Сравнение эффективности реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты при концентрировании стронция(II) и бария(II) соосаждением с целью их рентгенофлуоресцентного определения // *Успехи в химии и химической технологии.* 2020. Т. 34. № 7 (230). С. 11.
24. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 350 с.
25. *Саввин С.Б., Дедкова В.П., Акимова Т.Г.* Органические реагенты на Ва<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. М.: Наука, 1971. 192 с.
26. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 377 с.
27. *Мазурицкий М.И.* Физические основы и методы рентгеноспектральных исследований. [http://x-ray.sfedu.ru/Book\\_X-Ray\\_Tools.pdf](http://x-ray.sfedu.ru/Book_X-Ray_Tools.pdf) (дата обращения 08.05.2021).
28. *Бахтияров А.В., Савельев С.К.* Методика модифицированного способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 1. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S004445022001003X>

---

ORIGINAL ARTICLES

---

**CONCENTRATION OF STRONTIUM AND BARIUM BY CO-PRECIPI-TATION WITH ORGANIC COLLECTORS AND THEIR X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION**

**V. V. Kuznetsov\*, Y. R. Prokopenko\*\***

*<sup>a</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia*

*\*e-mail: kuzn@muctr.ru*

*\*\*e-mail: prokopenko.i.r@muctr.ru*

Submitted 5 June, 2023. Revised 28 July, 2023. Accepted 31 July, 2023

**Abstract.** The concentration of strontium and barium in the form of complexes with 11 organic reagents by co-precipitation with organic co-precipitants was studied for their subsequent determination by the X-ray fluorescence method. The most effective systems were those including reagents from the group of bisazo-substituted chromotropic acids—Nithchromazo and Chlorophosfonazo III. The complexes of these metals were almost quantitatively co-precipitated in the form of associates with the cations of the Brilliant Green dye when the collector was an associate of an excess of the analytical reagent with the cations of this dye. It was shown that the additional use of polyvinyl butyral as an indifferent co-precipitant allows not only the almost complete extraction of these elements from solutions but also the preparation of emitter concentrates suitable for X-ray fluorescence measurements using the background standard technique. The high efficiency allows reaching very low detection limits (IUPAC): 0.03 µg/mL for Sr and 0.19 µg/mL for Ba, even when working with small-volume samples.

**Keywords:** concentration, co-precipitation, organic reagents, strontium, barium, X-ray fluorescence analysis.