

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ РОССИИ:

идентификация географического происхождения
и выявление фактов фальсификации
по соотношению концентраций редкоземельных
элементов и стабильных изотопов свинца

Показана принципиальная возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для установления географического происхождения и выявления факта фальсификации природных минеральных вод по соотношению концентраций редкоземельных элементов и соотношению стабильных изотопов свинца.

Введение

Редкоземельные элементы (**РЗЭ**) – семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы, включающей Sc, Y, La и лантаноиды Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. РЗЭ подразделяются на иттриевую (Y, La, Gd-Lu) и цериевую (Ce-Eu) подгруппы, из них прометий (Pm) в природе не существует [1]. РЗЭ довольно широко распространены в природе, их можно найти в различных породах, минералах, морской воде, почве, растениях и животных. Исторически закрепившийся за элементами этой группы термин «редкие» можно применить только в геохимическом смысле, но в обычном он скорее характеризует степень их освоения, нежели действительную распространенность в природе [2]. Распределение иттриевых и цериевых подгрупп РЗЭ в разных группах минеральных вод зависит во многом и от соотношения минералов, включающих РЗЭ в составе выщелачиваемого субстрата [3]. Свинец имеет четыре стабильных изотопа: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb , из которых последние три образуются при радиоактивном распаде ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th [4]. Соответствующие пропорции этих изотопов, происходящих из генезиса горных пород и рудных месторождений, меняются в зависимости от геологи-

В.Г. Амелин*,
доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет

И.В. Подколзин,
аспирант, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет

А.И. Соловьев,
аспирант, ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет

А.В. Третьяков,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химического анализа, Федеральный центр охраны здоровья животных



ческих эпох и, следовательно, от географического расположения залегающих пород. Данный факт позволяет с большей степенью достоверности идентифицировать природные минеральные воды.

Цель данной работы заключалась в поиске маркеров идентификации географического происхождения природных минеральных вод по содержанию и соотношению в них редкоземельных элементов и стабильных изотопов свинца.

Материалы и методы исследования

Аппаратура. В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) «Elan 9000 DRC II» (Perkin-Elmer, США). Полученные данные обрабатывали с использованием программы «Elan ICP-MS Instrument Control ver. 3.4» (Perkin-Elmer, США).

* Адрес для корреспонденции: amelinvg@mail.ru

Реактивы. В качестве стандартов использовали сертифицированные 1 г/л моно- (К, Mg, Ca, Zn, Fe, Na) (Panreac, Испания) и 10 мг/л многоэлементные растворы (Ce, Dy, Er, Eu, Cd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Se, Sm, Th, Tm, Y, Yb) для МС-ИСП (Perkin-Elmer, США), для изотопного анализа использовали стандарт NIST SRM 981(США) с точно установленными значениями изотопных отношений. Разбавления стандартов проводили ультрачистой деионизованной водой (15-18 МОм. см², ТУ 2123-002-00213546-2004) в пластиковой посуде. Для подготовки образцов и холостых проб использовали концентрированную азотную кислоту «осч» (ГОСТ 11125-84). Градуировочные растворы готовили разбавлением соответствующих стандартов (табл. 1). Использовали водный аммиак (ГОСТ 3760-79), нитрат железа (III) (ISO 141297.1210), и аргон по ГОСТ 10157-79. Для обзорного анализа и идентификации минеральных вод использовали полуколичественный режим сбора данных «TotalQuant», преимущество которого заключается в определении полного элементного состава пробы за относительно короткое время измерения (2-3 мин). Для определения изотопных отношений использовали режим «Isotope Ratio». **Концентрирование РЗЭ.** Отбирали 500 мл анализируемой природной минеральной воды, подкисляли азотной кислотой до pH 1, добавляли 1 мл 5 %-ного раствора Fe(NO₃)₃, нагревали до 60-70 °С и перемешивали. Далее проводили осаждение гидроксида железа добавлением по каплям при интенсивном перемешивании раствора аммиака

Ключевые слова:
редкоземельные
элементы,
масс-спектрометрия
с индуктивно
связанной плазмой,
природные
минеральные воды,
географическое
происхождение,
изотопное
соотношение свинца

(1:1) до появления запаха. После отстаивания в течение 1 ч содержимое стакана фильтровали с помощью вакуумной системы Millipore через фильтр «синяя лента». Фильтр с осадком переносили в мерную пробирку вместимостью 50 мл и добавляли 5 %-ный раствор HNO₃ (50 мл). Центрифугировали и полученный раствор анализировали методом МС-ИСП. Одновременно проводили контрольный опыт, проводя все стадии анализа для деионизованной воды.

Результаты и их обсуждение

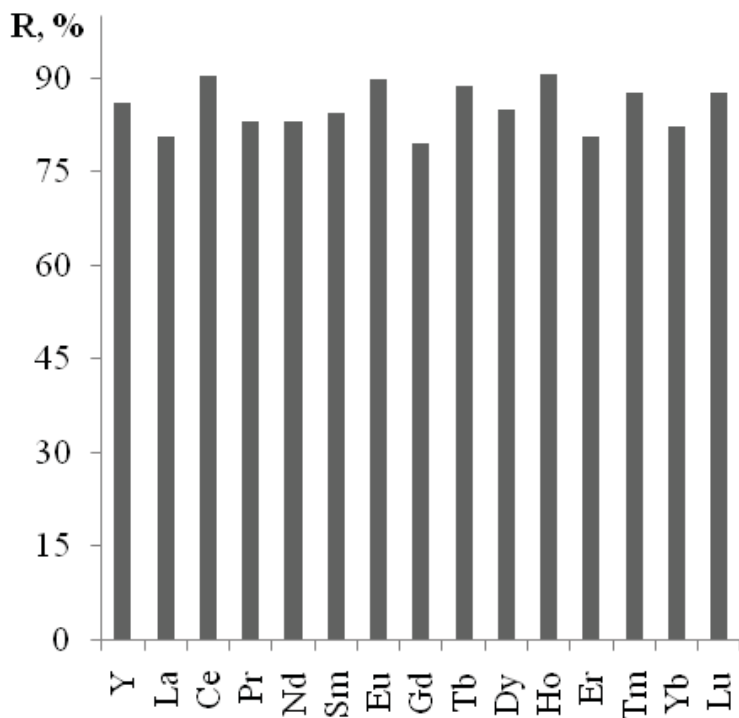
Содержание РЗЭ в природных минеральных водах невелико и в большинстве случаев даже чувствительность метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой недостаточна для их определения, поскольку при анализе минеральных вод высокой минерализации методом МС-ИСП необходимо разбавление проб в 10-20 раз (до концентрации солей не более 2 г/л, например для вод «Ессентуки», «Рычал-Су» и др.). В связи с этим использовали групповое концентрирование РЗЭ и удаление матрицы пробы, поскольку последняя влияет на правильность определения содержания РЗЭ. Рассматривали методы сорбционного концентрирования на ионообменных смолах, жидкостно-жидкостную экстракцию, однако по простоте выполнения и надежности полученных результатов выбор был остановлен на соосаждении РЗЭ на гидроксиде железа [2]. Степень извлечения РЗЭ при соосаж-



Таблица 1

Состав градуировочных растворов

Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л
Li	20	Zn	1020	Eu	10
Be	20	Ga	20	Gd	10
Mg	1020	Rb	20	Tb	10
Al	20	Sr	20	Dy	10
Na	10020	Y	10	Ho	10
K	5020	Cd	20	Er	10
Ca	10020	In	20	Tm	10
Sc	10	Cs	20	Yb	10
V	20	Ba	20	Lu	10
Mn	20	La	10	Tl	20
Fe	1020	Ce	10	Pb	20
Co	20	Pr	10	Bi	20
Ni	20	Nd	10	Th	10
Cu	20	Sm	10	U	20



← **Рис. 1.** Степени извлечения РЗЭ при соосаждении их на гидроксиде железа.

дении определяли по стандартным растворам с добавками 10 мкг/л РЗЭ. Как следует из *рис. 1* соосаждается более 80 % РЗЭ.

Проведено определение РЗЭ в 7 природных минеральных водах. Установлено, что минеральная вода «Лакинская» по сравнению с другими анализируемыми водам отличается высокой концентрацией иттрия (65 нг/л) и европия (45 нг/л), большим содержанием легкой, средней и тяжелой групп РЗЭ, а воды «Суздальские напитки», «Нарзан», «Липецкий бювет», наоборот, минимальным их содержанием. Следует отметить, что распределение РЗЭ в каждой из этих вод индивидуально (*рис. 2*). Так, вода «Нарзан» по содержанию иттрия (33 нг/л) уступает только «Лакинской» минеральной воде, но содержание всех остальных РЗЭ очень мало. «Суздальские напитки» по содержанию

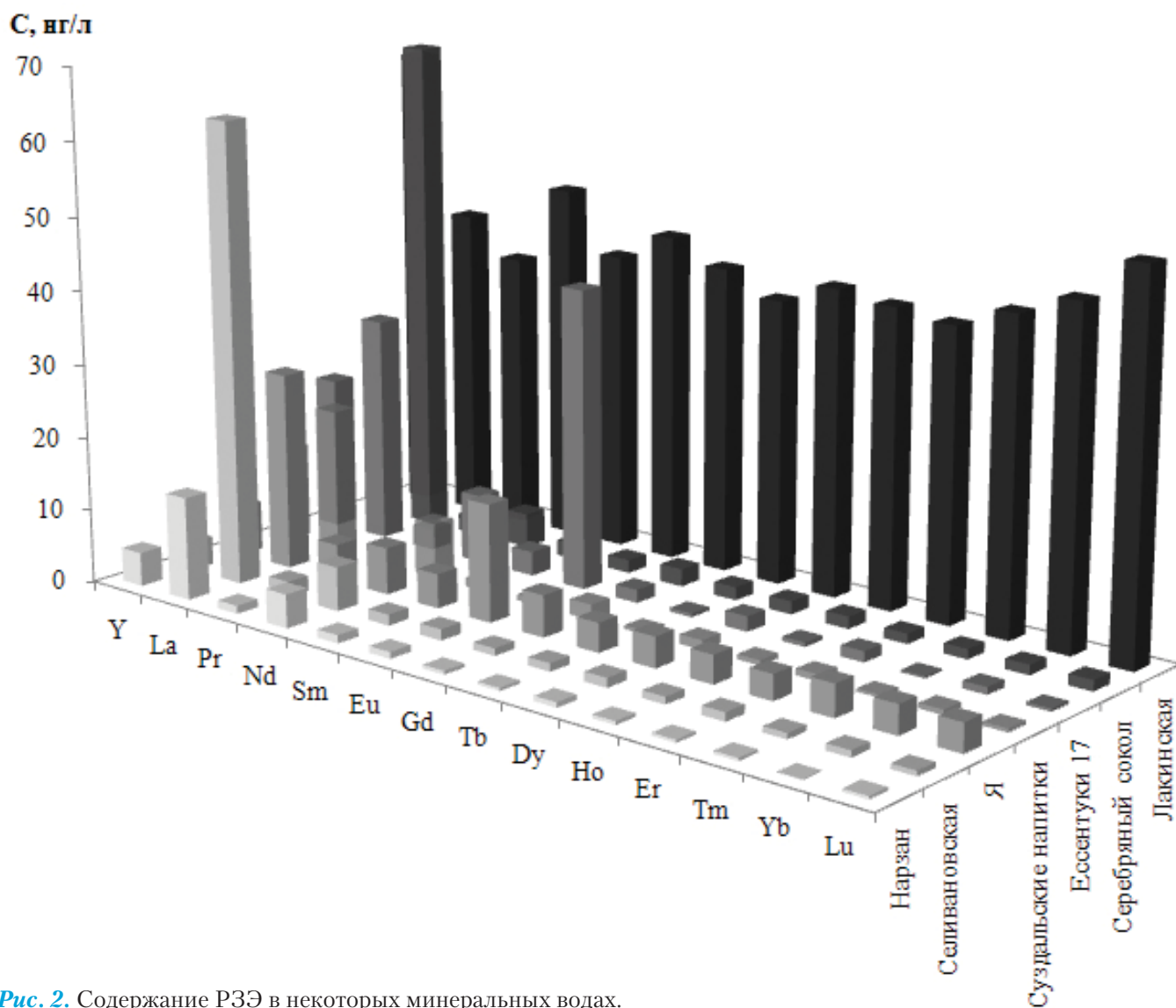


Рис. 2. Содержание РЗЭ в некоторых минеральных водах.

Соотношения концентраций РЗЭ в природных минеральных водах (n = 3, P = 0,95)

Соотношение	«Ессентуки 17»	«Ессентуки 4»	«Архыз»	«Нагутская 26»	«Я»	«Суздальские напитки»	«Лакинская»	«Серебряный сокол»	«Липецкий бювет»	«Нарзан»
La/Y	0,69±0,51	1,25±0,32	3,29±0,65	0,36±0,67	4,13±0,25	2,41±0,45	0,85±0,61	5,94±0,42	2,43±0,19	0,26±0,40
Ce/La	16,83±4,90	15,35±3,45	32,76±3,67	6,36±2,67	17,70±4,38	17,36±7,16	28,43±11,19	7,03±2,93	22,21±3,89	22,76±2,27
Ce/Y	11,64±4,91	10,35±4,65	32,76±1,45	65,35±5,67	73,01±4,37	41,90±7,15	24,05±11,19	41,76±2,90	3,91±0,05	2,27 ±0,01
La/Lu	19,70±0,29	8,36±0,56	48,36±3,25	40,35±4,52	16,75±0,25	50,15±0,41	1,16±0,52	52,95±0,41	3,83±0,06	3,27±0,05
La/Er	10,64±0,29	8,35±0,28	20,05±5,31	42,08±0,95	17,12±0,25	24,03±0,41	1,49±0,47	61,61±0,41	0,21±0,06	0,21±0,05
Nd/Yb	4,81±0,14	2,33±0,35	5,25±0,96	2,36±0,78	3,93±0,06	8,84±0,12	1,16±0,46	7,11±0,06	0,85±0,02	1,33±0,02
Ce/Eu	7,98±4,93	6,35±0,59	85,35±6,25	38,35±1,57	21,66±4,38	524,80±7,15	36,75±11,19	242,42±2,90	1,32±0,02	1,19±0,02
Ce/Nd	34,68±4,89	13,24±1,36	38,35±3,57	1,25±0,36	69,70±4,37	61,50±7,15	32,28 ± 11,19	48,41±2,90	0,26±0,02	0,09±0,02
Gd/Lu	2,78±0,04	1,26±0,67	0,96±0,10	3,26±0,98	1,94±0,03	3,93±0,03	0,84±0,44	2,31±0,02	2,08±0,01	5,81±0,01
Dy/Er	1,37±0,05	0,98±0,10	1,34±0,98	0,89±0,65	1,35±0,02	1,32±0,03	1,05±0,38	1,75±0,01	0,54±0,01	0,26±0,01
Sm/Lu	3,74±0,06	1,25±0,35	2,36±0,78	1,35±0,56	2,14±0,03	2,53±0,02	0,80±0,43	1,94±0,02	1,09±0,01	2,16±0,01
Pr/Tb	2,82±0,04	1,01±0,92	0,93±0,34	0,79±0,09	1,72±0,03	3,68±0,03	1,00±0,37	2,19±0,02	0,79±0,01	0,39±0,01
Ho/Tb	1,23±0,02	1,25±0,35	1,13±0,98	0,93±0,09	0,94±0,01	1,16±0,01	1,03±0,03	0,91±0,01	2,43±0,19	5,15±0,01

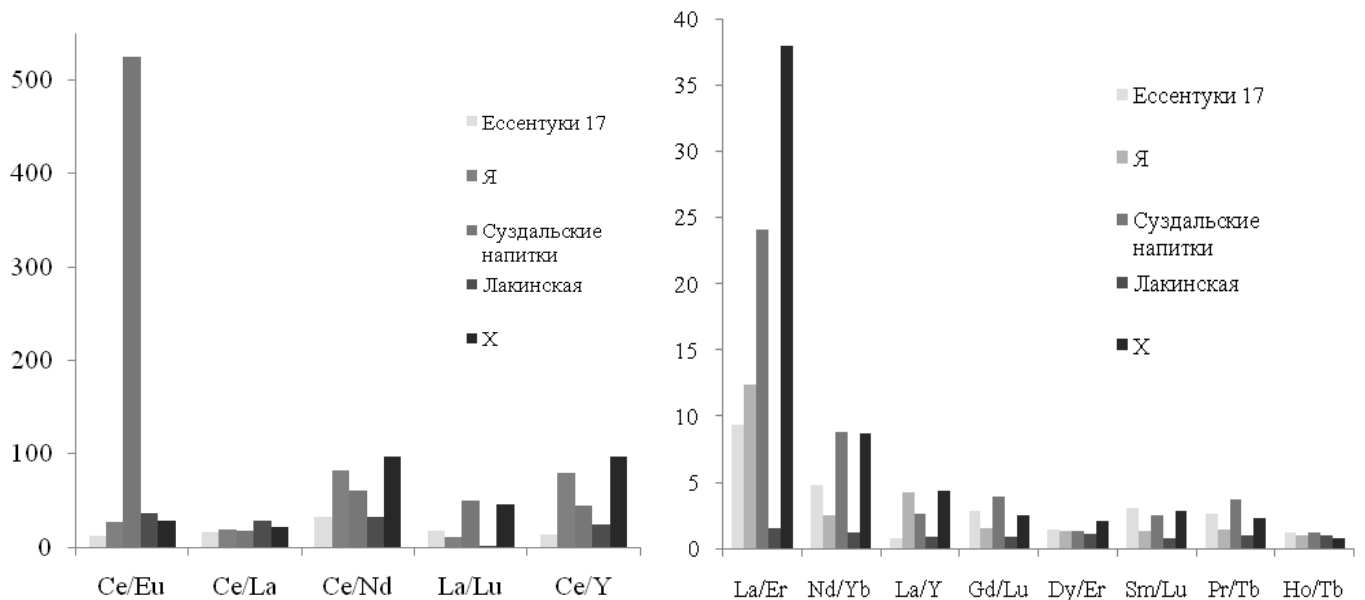


Рис. 3. Идентификация пробы «X» по соотношению концентраций РЗЭ.

церия (53 нг/л) уступают только воде «Эссендуки 17». В воде «Липецкий бювет» обнаружено наименьшее содержание всех РЗЭ. Воды «Серебряный сокол» и «Селивановская» выделяются большим содержанием лантана – 68 нг/л и 63 нг/л, соответственно, концентрации всех остальных РЗЭ в этих водах на уровне 1-2 нг/л. Вода «Эссендуки 17» имеет самое большое содержание церия – 626 нг/л.

Для уменьшения флуктуаций и нивелирования погрешностей определения идентификацию вод проводили не по содержанию РЗЭ, а по соотношению их концентраций. Для этого были выбраны определенные соотношения РЗЭ (табл. 2) как внутри цериевой и иттриевой подгрупп, так и между ними. На основании этих соотношений была создана база данных для идентификации анализируемых природных минеральных вод. Идентификацию проводили путем визуального сравнения гистограмм или с использованием программного продукта Microsoft Office Excel 2007.

В качестве примера на рис. 3 показан способ идентификации минеральной воды «X». Проба «X» по соотношению Ce/Eu, Gd/Lu, Pr/Tb аналогично минеральной воде «Я», отношение Nd/Yb ближе всего к «Суздальским напиткам», но по соотношению Ce/Nd, Ce/Y, La/Y можно с уверенностью сделать вывод, что анализируемая проба «X» является минеральной водой «Я».

Проведено измерение изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, полученные значения были использованы для идентификации природ-

ных минеральных вод. Установлено, что изотопные отношения свинца в исследуемых водах различны и это позволяет идентифицировать их по диаграммам рассеяния (рис. 4). С использованием дискриминантного анализа рассчитаны канонические переменные, по которым определены их области распределения (совокупности) для каждой группы (т.е. для каждой исследуемой воды) (рис. 5).

По найденным отношениям стабильных изотопов свинца методом дискриминантного анализа были идентифицированы все ана-

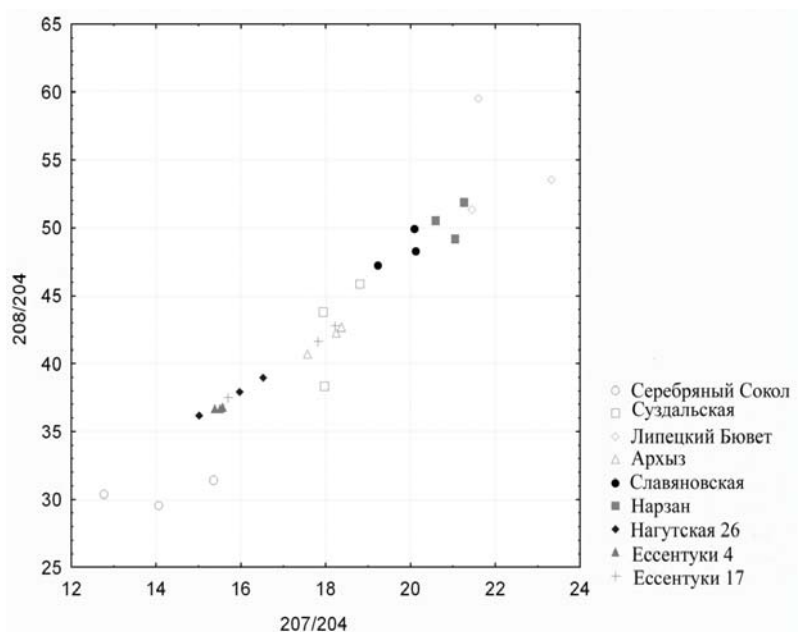


Рис. 4. Групповая диаграмма рассеяния изотопных отношений $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ к $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в минеральных водах.

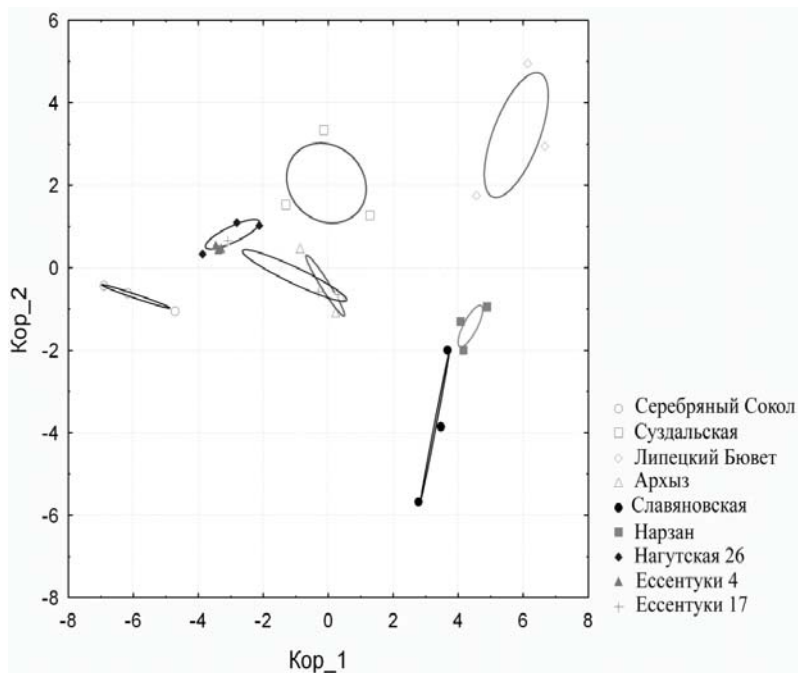


Рис. 5. Групповая диаграмма рассеяния канонических переменных стабильных изотопов свинца для природных минеральных вод.

лизируемые природные минеральные воды («Эссентуки», «Нарзан», «Архыз», «Серебряный сокол», «Суздальская», «Липецкий бювет», «Славяновская») (рис. 4, 5). Удалось также проследить родственную и географическую связь исследуемых минеральных вод. Так, воды «Эссентуки 4», «Эссентуки 17», «Нагутская 26» и «Архыз» имеют узкую область рассеяния канонических переменных, полученных в результате дискриминантного

анализа, что объясняется близостью месторождений данных вод. Однако они могут быть идентифицированы по соотношению РЗЭ (табл. 2)

Заключение

По результатам исследования было показано, что РЗЭ и изотопные отношения свинца могут быть использованы в качестве географических маркеров происхождения природных минеральных вод, по которым можно провести идентификацию происхождения и выявить факты фальсификации.

Литература

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 431-436.
2. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин М.: Наука, 1966. 379 с.
3. Чудаева В.А. Минеральные воды Дальнего Востока и их микроэлементный состав / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев // Вестник ДВО РАН, 2005. № 3. С. 66-75.
4. Lemos V.A. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS / Lemos V.A., Guarda M., Ferreira S.L. // Talanta, 2002. V. 58. № 3. P. 475-480.

V.G. Amelin, I.V. Podkolzin, A.I. Solov'ev, A.V. Tretyakov

RUSSIAN NATURAL MINERAL WATER: IDENTIFICATION OF THE GEOGRAPHICAL ORIGIN AND FINDING COUNTERFEITED LOTS THROUGH CORRELATION OF CONCENTRATION RARE EARTH ELEMENTS AND STABLE LEAD ISOTOPES

The principle was demonstrated to apply the method by inductively coupled plasma mass spectrometry to determine the geographical origin and revealing the fact of counterfeiting the bottled natural mineral water using the ratio of rare earth elements to stable lead isotopes.

Key words: rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry, Russian natural mineral water, geographical origin, isotope lead ratio