

УДК 543.426

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТОВ

К.В. Осолок, О.В. Моногарова

(кафедра аналитической химии; e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru,
o_monogarova@mail.ru)

Изучены условия формирования аналитического сигнала при прямом рентгенофлуоресцентном и дуговом атомно-эмиссионном определении металлов на пенополиуретановых сорбентах. Предложен способ сорбционно-спектроскопического определения кобальта в воде с предварительным концентрированием в виде тиоцианатных комплексов на пенополиуретановом сорбенте на основе простых эфиров. Диапазон линейности градуировочной зависимости составляет два порядка. При концентрировании кобальта из 25 мл воды в статическом режиме нижняя граница определяемых содержаний составляет 3 и 9 мкг/л для рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного метода соответственно.

Ключевые слова: тиоцианатные комплексы кобальта, пенополиуретановые сорбенты, рентгенофлуоресцентный анализ, дуговой атомно-эмиссионный анализ.

Гибридные сорбционно-спектроскопические методики широко используют при определении тяжелых металлов в водах. Применение таких методик позволяет либо заметно повысить чувствительность, либо снизить стоимость анализа [1]. Особый интерес представляет сочетание стадии группового сорбционного концентрирования металлов с последующим одновременным определением высокоселективным методом, например, рентгенофлуоресцентным (РФ) или атомно-эмиссионным (АЭ). По совокупности характеристик наиболее перспективны для создания гибридных методик пенополиуретановые (ППУ) сорбенты [1, 2]. Между тем методики РФ- и АЭ-определения тяжелых металлов в водах с предварительным концентрированием на ППУ-сорбентах до сих пор не востребованы на практике. Каковы же причины?

Во всех публикациях, посвященных разработке сорбционно-РФ методик, авторы уделяют пристальное внимание стадии сорбции, а РФ-окончание присутствует лишь номинально. Массивный образец ППУ с сорбатом помещают либо в штатную кювету РФ-спектрометра, либо сжимают между двумя майларовыми пленками и измеряют интенсивность рентгеновской флуоресценции [3–5]. В результате аналитические характеристики методик оказываются весьма скромными: нижняя граница определяемого содержания, как правило, выше 10 мкг металла на сорбенте,

а диапазон линейности градуировочной зависимости обычно не превышает одного порядка [6]. Однако, принимая во внимание довольно высокое относительное содержание аналита на ППУ-сорбенте (10^{-2} – 10^{-1} мас.%), можно утверждать, что ресурс сорбционного РФ-подхода далеко не исчерпан.

Во всех работах по сорбционному АЭ-определению металлов в водах с использованием ППУ-сорбентов для атомизации и возбуждения пробы используют индуктивно-связанную аргоновую плазму [7, 8]. Применение такого источника обуславливает необходимость использования трехстадийной схемы анализа: 1) сорбция, 2) элюирование сорбата небольшим объемом органического растворителя и 3) определение. К сожалению, стадия десорбции (и разбавления) аналита практически сводит на нет преимущество от использования ППУ-сорбента. Коэффициент концентрирования не превышает одного порядка [7]. Исключение стадии десорбции и переход к двухстадийной схеме анализа подразумевает прямое определение металлов в фазе сорбента, а соответственно атомизацию и возбуждение пробы в дуговом или искровом разряде. Однако использование плазмы электрического разряда осложняется низкой электропроводностью, а также интенсивным горением ППУ на воздухе, что может не лучшим образом отразиться на воспроизводимости результатов анализа.

Цель работы – изучение и оптимизация условий измерения аналитического сигнала при прямом РФ- и дуговом АЭ-определении металлов на ППУ-сорбентах для улучшения метрологических характеристик сорбционно-спектроскопических методик анализа вод.

Экспериментальная часть

Аналитические возможности указанных гибридных сорбционно-спектроскопических методик анализа воды рассмотрены на примере прямого РФ- и дугового АЭ-определения кобальта на ППУ-сорбентах на основе простых эфиров. Для изготовления образцов были вырезаны ППУ-таблетки, имеющие форму цилиндра ($\varnothing 15 \times h 6$ мм) и параллелепипеда толщиной 0,7 мм для проведения РФ-измерений как в штатной кювете для сыпучих материалов, так и в специально изготовленных кюветах. Для изучения влияния размеров образца на величину аналитического сигнала и уровень рассеянного рентгеновского излучения ширину таблеток ППУ в форме параллелепипеда варьировали от 5 до 20 мм. Поскольку ППУ содержит технологическую примесь металлов (прежде всего цинка), приготовленные таблетки промывали сначала в 1 М растворе HCl в течение 1 ч, а затем дистиллированной водой до pH 5–6. Степень очистки контролировали РФ-методом. Кобальт сорбировали на ППУ в виде тиоцианатных комплексов из водных растворов объемом 25 мл, содержащих 0,5 М KNCS, 0,04 М H₂SO₄ и 0,04 М NaF (для маскирования железа). Подкисленный раствор KNCS предварительно очищали от примеси железа встряхиванием с избыточным количеством ППУ-сорбента на вибромешалке в течение 1 ч. Содержание кобальта в растворе варьировали от 0,01 до 500 мкг. Для повышения равномерности распределения кобальта по объему сорбента из ППУ-таблеток, помещенных в водный раствор, были удалены пузырьки воздуха. Концентрирование проводили в статическом режиме, встряхивая приготовленные растворы с ППУ-сорбентом на вибромешалке в течение 30 мин. После промывания дистиллированной водой ППУ-таблетки были высушены между листами фильтровальной бумаги. Степень извлечения контролировали фотометрически по изменению оптической плотности приготовленных растворов до и после сорбции при длине волны 620 нм, а также косвенно по изменению интенсивности линии CoK_{α} в зависимости от времени сорбции (рис. 1). По данной методике (но без добавления NaF) была приготовлена

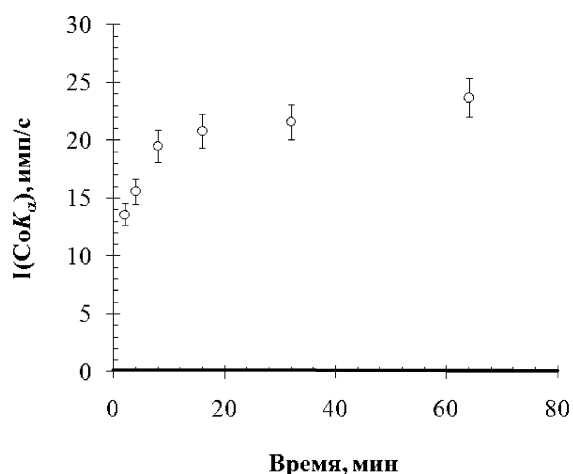


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии CoK_{α} в рентгенофлуоресцентном спектре пенополиуретанового сорбента от времени сорбции из водного раствора с концентрацией 4 мкг/л

также серия образцов ППУ-сорбента, содержащих переменное количество кобальта и 2 мкг железа (внутренний стандарт). Использованная в работе методика концентрирования кобальта разработана в группе проф. С.Г. Дмитриенко (кафедра аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) [9, 10].

РФ-измерения приготовленных образцов проводили с использованием последовательного РФ-спектрометра с волновой дисперсией “Спектроскан Макс-G” фирмы “Спектрон” (Россия). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) острофокусной рентгеновской трубкой трансмиссионного типа с тонкопленочным Мо-анодом. Рабочее напряжение 40 кВ. Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр реализовано по схеме Иоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF (200) ($2d = 402,8$ пм). Для детектирования рентгеновских квантов спектрометр укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком, заполненным ксенон-метановой смесью. Для каждого образца ППУ-сорбента было измерено амплитудное распределение интенсивности линии CoK_{α} в интервале 179 ± 5 пм. Время экспозиции 60 с. В качестве аналитического сигнала использована интенсивность указанной линии кобальта за вычетом фонового сигнала.

АЭ-измерения приготовленных образцов проводили с использованием дифракционного эмиссионного спектрометра высокого разрешения “ДФС-458С” (Рос-

сия). Прибор укомплектован многоканальным анализатором эмиссионных спектров “МАЭС” и универсальным генератором электрического разряда “Шаровая молния” фирмы “ВМК-Оптоэлектроника” (Россия). Атомизацию и возбуждение пробы осуществляли в дуге переменного тока. Частота разрядного контура 200 Гц. Сила тока 3 А. Для каждого образца ППУ-сорбента измерена серия из 12 АЭ-спектров (время экспозиции 5 с) при непрерывном горении дугового разряда в течение 1 мин. В качестве аналитического сигнала использована сумма относительной интенсивности линии кобальта (345,3511 нм) и линии сравнения железа (302,0639 нм).

Результаты и их обсуждение

РФ-определение кобальта. Серьезной проблемой прямого РФ-определения металлов на ППУ-сорбентах является малое абсолютное количество аналита, дающего сигнал, даже при достижении сорбционной емкости (для тиоцианатных комплексов кобальта 11 мг/г [3]). Поэтому для повышения чувствительности обычно используют таблетки ППУ-сорбента массой 100–200 мг [3–5]. Поскольку кажущаяся плотность ППУ очень низка (около 0,03 г/см³), линейный размер таблетки составляет 1,5–2 см. При выполнении измерений на РФ-спектрометрах, укомплектованных мощными трубками с большим диаметром пучка рентгеновского излучения, применение крупных ППУ-таблеток представляется оправданным. Однако вследствие ограничений, связанных с геометрией прибора, значительная доля сорбированного элемента (особенно расположенного в более глубоких слоях образца) не дает вклада в аналитический сигнал. В работе [5] толщину массивного образца ППУ уменьшали при сжатии между двумя майларовыми пленками. При использовании острофокусных рентгеновских трубок количество определяемого элемента, дающего вклад в аналитический сигнал, еще меньше. По этой причине на первом этапе были использованы две кюветы. Первая (штатная, для сыпучих материалов) позволяет работать с цилиндрическими образцами ППУ (Ø15×h 6 мм). Вторая кювета, изготовленная из жесткого мелкопористого ППУ, позволяет уменьшить толщину этих образцов в два раза, а диаметр – в три раза, и поместить весь сорбент под зонд. Однако предварительные испытания показали, что рост интенсивности РФ-линии определяемого элемента при сжатии ППУ-таблетки сопровож-

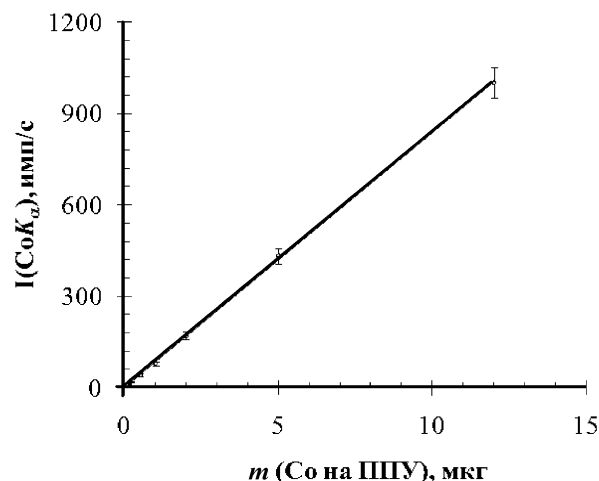


Рис. 2. Градуировочная зависимость для прямого рентгенофлуоресцентного определения кобальта на пенополиуретановом сорбенте

дается заметным повышением фонового сигнала, что обусловлено увеличением рассеивания тормозного излучения рентгеновской трубки спрессованным ППУ. При этом отношение сигнал/шум в РФ-спектре, а соответственно и чувствительность определения возрастают несущественно. По указанной причине сжатие ППУ-таблетки между двумя майларовыми пленками под рентгеновским пучком не дает серьезных преимуществ. Помещение всего концентрата под зонд может иметь значимый аналитический эффект лишь в случае предварительной минерализации ППУ-сорбента, либо при измерении РФ-сигнала на непрессованных таблетках ППУ, размер которых не превышает диаметра пучка первичного рентгеновского излучения.

На следующем этапе работы для уменьшения величины фонового сигнала в РФ-спектре концентрирование кобальта выполняли на ППУ-таблетках, вырезанных в форме параллелепипеда шириной 5 и толщиной 0,6–0,7 мм. Для измерения этих образцов была изготовлена специальная кювета из жесткого мелкопористого ППУ с тонкими полимерными «иглами» для точного позиционирования образца ППУ под зондом. Главным преимуществом данной кюветы является малая интенсивность рассеянного излучения рентгеновской трубки (в 5–6 раз меньше, чем у штатной кюветы для сыпучих материалов). Измерение аналитического сигнала в указанных условиях позволяет понизить предел обнаружения до 20 нг кобальта на сорбенте и расширить диапазон линейности градуиро-

Метрологические характеристики прямого определения кобальта на ППУ ($f = 9, P = 0,95$)

Метод определения	Градуировочная зависимость	R^2	Диапазон линейности, мкг на ППУ сорбенте	$C_{p, \text{мин}}$, мкг	s_r
РФА	$y = 83,5x + 3,0$	0,9997	0,07–12	0,02	0,04
АЭС	$y = 10,8x + 0,6$	0,9983	0,2–20	0,07	0,09

вочной зависимости до 2 порядков (рис. 2 и таблица). Достигнутая чувствительность сорбционно-РФ-методики позволяет определить кобальт в воде на уровне 3 и 0,4 мкг/л при концентрировании из 25 и 200 мл воды соответственно. Этого вполне достаточно для анализа питьевой воды ($\text{ПДК}_{\text{Co}} = 10$ мкг/л). В случае необходимости нижнюю границу определяемого содержания можно дополнительно понизить при использовании более мощных рентгеновских трубок с медным или вольфрамовым анодом. Верхняя граница диапазона линейности градуировочной зависимости (12 мкг) лимитируется сорбционной емкостью ППУ-сорбента.

Дуговое АЭ-определение кобальта. На первом этапе работы для изучения динамики поступления аналита в плазму дугового электрического разряда ППУ-таблетка массой 30 мг с сорбатом была помещена в кратер нижнего графитового электрода глубиной 6 и диаметром 4 мм. В качестве верхнего электрода использован графитовый электрод, заточенный

на усеченный конус. В процессе «испарения» пробы можно выделить, по крайней мере, три стадии (рис. 3). На первой стадии наблюдается незначительная деструкция ППУ-сорбента, в том числе в результате непрямого термического воздействия плазмы через стенки нижнего угольного электрода. Эта стадия продолжается всего несколько секунд. Нагрев ППУ выше температуры воспламенения ведет к интенсивному горению на воздухе. При этом образуется яркий факел, диаметр которого превышает диаметр дугового столба в несколько раз. Мощный выброс аналита в плазму подтверждается интенсивным пиком на кривой испарения. Процесс горения продолжается 15–20 с. На последней стадии в течение нескольких минут происходит постепенное поступление расплавленных и обуглившихся остатков ППУ и сорбата в плазму в условиях установившегося градиента температур. Следует обратить внимание на два фактора, ограничивающих возможность прямого определения металлов. С одной стороны, горение ППУ сорбента ведет к нестабильному поступлению аналита в плазму и существенным флуктуациям аналитического сигнала. С другой стороны, присутствие органической матрицы способствует росту фонового сигнала в спектре, уменьшению отношения сигнал/шум и соответственно снижению чувствительности определения.

Для решения указанных проблем необходимо уменьшить размер факела, по крайней мере, до размера зоны возбуждения, а также снизить влияние компонентов пробы на параметры плазмы дугового электрического разряда при уменьшении скорости выгорания сорбента. В настоящей работе предложено выжигать малое количество ППУ-сорбента (не более 2–3 мг) из узкого (0,5–0,8 мм) канала в графитовом электроде. Для повышения воспроизводимости результатов определения можно измерять аналитический сигнал либо до начала, либо сразу по окончании

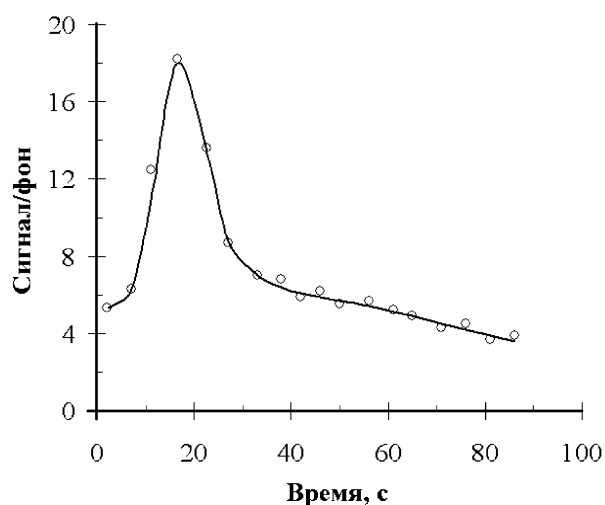


Рис. 3. Кривая испарения кобальта, измеренная при выгорании ППУ-сорбента из кратера нижнего графитового электрода в дуговом электрическом разряде на воздухе

интенсивного горения ППУ. Однако флуктуации скорости поступления определяемого элемента в газовую фазу оказывают не меньшее влияние на стабильность величины аналитического сигнала, чем флуктуации температуры плазмы. Об этом свидетельствует временная корреляция между интенсивностью спектральных линий и интенсивностью горения ППУ. Поэтому в качестве аналитического сигнала вместо логарифма отношения интенсивности гомологической пары спектральных линий (в данном случае Co и Fe) в указанные выше временные интервалы целесообразно использовать логарифм интеграла этого отношения по времени за весь период выгорания сорбента. На практике верхний предел интегрирования можно ограничить 1–2 мин в зависимости от диаметра канала в нижнем графитовом электроде и массы сорбента.

Для повышения воспроизводимости результатов анализа необходимо полностью исключить возможность возгорания ППУ в дуговом электрическом разряде на воздухе проведением предварительной минерализации сорбента. Однако, чтобы введение новой стадии в сорбционно-АЭ-методику не привело к обратному эффекту, разложение сорбента следует проводить непосредственно в канале нижнего графитового электрода. Принимая во внимание высокую устойчивость ППУ к действию кислот, щелочей и органических растворителей, а также очень малые количества сорбента, проведение химической минерализации представляется малоперспективным. Рентгенофлуо-

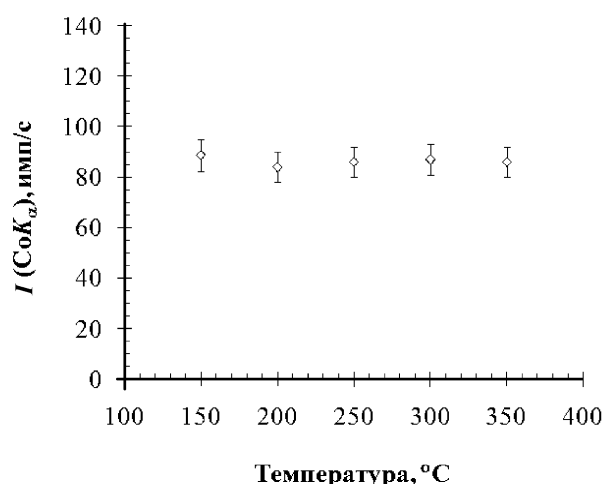


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии CoK_{α} в рентгенофлуоресцентном спектре пенополиуретанового сорбента от температуры. Сорбцию кобальта проводили из водного раствора с концентрацией 40 мкг/л

ресцентным методом мы установили, что заметных потерь кобальта, сорбированного в виде тиоцианатных комплексов, не происходит при нагревании образцов выше 300°C, т.е. даже после частичной термодеструкции ППУ на воздухе (рис. 4). Поэтому в настоящей работе было проведено термическое озонение градуировочных образцов в закрытых каналах графитовых электродов при температуре 400°C в течение 20 мин в муфельной печи. Следует отметить, что предварительное озонение ППУ-сорбента не приво-

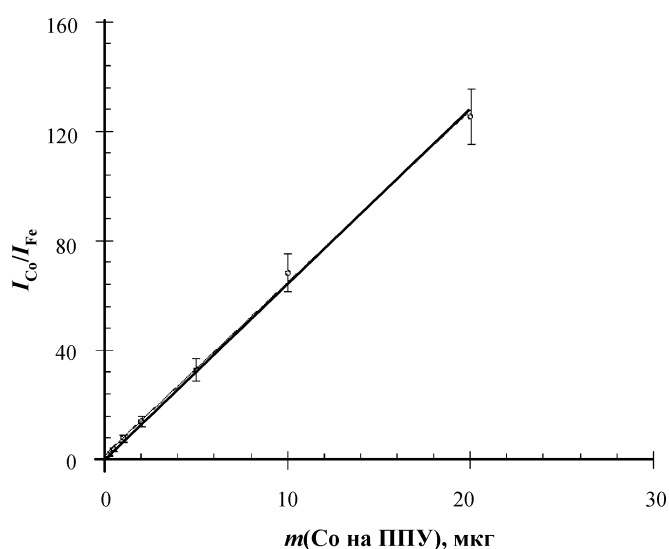


Рис. 5. Градуировочная зависимость для прямого атомно-эмиссионного определения кобальта на пенополиуретановом сорбенте

дит к заметному повышению чувствительности определения, однако способствует некоторому снижению относительного стандартного отклонения результатов анализа. Проведение АЭ-измерений в указанных условиях позволило достичь предела обнаружения 75 нг кобальта на ППУ-сорбенте, а диапазон линейности градуировочной зависимости превысил два порядка (рис. 5 и таблица).

Таким образом, в настоящей работе показано, что совершенствование стадии измерения аналитического сигнала позволяет заметно улучшить метрологические характеристики прямого РФ- и АЭ-определения кобальта на ППУ-сорбентах и позволяет создать надежную техническую основу для разработки новых сорбционно-спектрометрических методик определения тяжелых металлов в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М., 2007.
2. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М., 2009.
3. Chow A., Yamashita G.T., Hamon R.F. // *Talanta*. 1981. **28**. P. 437.
4. Chow A., Ginsberg S.L. // *Talanta*. 1983. **30**. P. 620.
5. Khan A.S., Chow A. // *Talanta*. 1984. **31**. P. 304.
6. Carvalho M.S. *et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. **253**. P. 253.
7. Arpadyan S., Vuchkova L., Kostadinova E. // *Analyst*. 1997. **122**. P. 243.
8. Atanasova D., Stefanova V., Russeva E. // *Talanta*. 1998. **45**. P. 857.
9. Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Паришина И.Н., Рунов В.К. // Способ определения кобальта. Авт. свид. СССР. № 1673922 // Б. И. 1991. № 32.
10. Dmitrienko S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Yu.A. // *Mendelev Comm.* 1991. P. 75.

Поступила в редакцию 18.03.2010.

X-RAY FLUORESCENCE AND ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF COBALT IN WATER WITH USE OF POLYURETHANE FOAM SORBENTS

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Analytical Chemistry Division)

Conditions of analytical signal formation during of direct X-ray fluorescence and arc atomic-emission determination of metals with use of polyurethane foam sorbents were studied. Sorption-spectroscopic techniques of cobalt determination in water with preconcentration in the form of thiocyanate complexes on polyurethane foam sorbents on the basis of ethers were developed. The linear range of calibration was 2 orders. During cobalt concentration from 25 ml water in static mode lower bound of contents being determined was 3 and 9 mg/l for X-ray fluorescence and atomic-emission methods, accordingly.

Key words: cobalt thiocyanate complexes, polyurethane foam sorbents, X-ray fluorescence analysis, arc atomic-emission analysis.

Сведения об авторах: Осколок Кирилл Владимирович – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); Моногарова Оксана Викторовна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o_monogarova@mail.ru)