

УДК 543.426

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И РТУТИ В ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА В РЕЖИМЕ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОМ СОРБЕНТЕ

К.В. Осолок, О.В. Моногарова, Н.В. Алов

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

Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения кобальта и ртути в воде с предварительным статическим и динамическим концентрированием в виде тиоцианатных и иодидных комплексов на пенополиуретановых сорбентах на основе простых эфиров. Рассмотрена возможность измерения рентгенофлуоресцентного сигнала аналитов в режиме полного внешнего отражения как в элюате, так и непосредственно в фазе сорбента. Предложенный подход позволяет повысить чувствительность определения кобальта и ртути в воде на 2–4 порядка по сравнению с классическими сорбционно-рентгенофлуоресцентными методиками.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, пенополиуретановые сорбенты, тиоцианатные комплексы кобальта, иодидные комплексы ртути.

Для повышения чувствительности определения тяжелых металлов в воде широко используют гибридные сорбционно-спектрометрические методики. Измерение аналитического сигнала осуществляют чаще всего с помощью методов оптической атомной или рентгеновской спектроскопии, а также масс-спектральных методов. В зависимости от селективности выбранного метода определения сорбенты используют для избирательного или группового извлечения и концентрирования ионов металлов обычно в виде комплексных соединений [1–4]. В общем случае гибридная методика определения включает три стадии: сорбционное концентрирование в статическом или динамическом режиме, десорбирование определяемых компонентов по возможности небольшим объемом подходящего элюента и измерение аналитического сигнала в фазе элюента. К сожалению, разбавление аналита при элюировании с сорбента может в значительной степени нивелировать прирост чувствительности гибридной сорбционно-атомно-абсорбционной (эмиссионной) методики определения [5, 6]. Кроме того, введение дополнительной стадии элюирования увеличивает продолжительность анализа и снижает точность результатов определения. Очевидными недостатками метода атомно-абсорбционной спектроскопии являются невозможность одновременного определения нескольких элементов и очень узкие диапазоны

линейности градуировочных зависимостей. Существенный недостаток метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой – большой расход высококачественного аргона.

Рентгенофлуоресцентный (РФ) метод анализа не имеет перечисленных выше ограничений. Преимуществом двухстадийных сорбционно-рентгенофлуоресцентных (СРФ) методик является прямое определение металлов непосредственно в фазе сорбента [7]. Однако сравнительно невысокая чувствительность существенно ограничивает аналитические возможности классического варианта РФ-метода. Измерение РФ-сигнала в режиме полного внешнего отражения (ПВО) первичного монохроматического рентгеновского излучения позволяет существенно (на 2–4 порядка) увеличить чувствительность анализа [8]. Поэтому рассмотрение принципиальной возможности создания гибридных СРФ ПВО-методик определения тяжелых металлов в воде весьма актуально.

Цель настоящего исследования – разработка способа РФ ПВО-определения кобальта и ртути в воде с предварительным концентрированием на пенополиуретановых (ППУ) сорбентах. Для использования в гибридных методиках ППУ-сорбенты являются одними из наиболее перспективных. К их достоинствам следует отнести низкую стоимость, универсальность, значительную механическую и

химическую устойчивость и, самое главное, высокие (до 10^4 – 10^5) коэффициенты распределения ионов металлов в виде комплексных соединений в системе ППУ–вода. Сочетание концентрирования на ППУ-сорбентах с последующим РФ ПВО-определением в элюате или фазе сорбента может обеспечить чувствительность, сопоставимую с чувствительностью атомно-абсорбционного метода с электротермической атомизацией [9].

Экспериментальная часть

В работе для концентрирования металлов использовали ППУ-сорбент на основе простых эфиров. Ионы кобальта и ртути извлекали в виде соответственно тиоцианатных и иодидных комплексов из кислых растворов объемом 25 мл на таблетках сорбента размером $5 \times 5 \times 0,7$ мм. Методики очистки ППУ-сорбента и сорбционного концентрирования ионов указанных металлов в статическом и динамическом режимах подробно описаны в работах [7, 10]. Для элюирования концентрата сорбент помещали в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1 мм, через который с помощью шприца прокачивали ацетон (250 мкл). Элюат собирали в пластиковую пробирку объемом 1,5 мл, добавляли внутренний стандарт – 2 мкл стандартного раствора (10 мкг/мл) ионов галлия – и в течение 15 с встряхивали содержимое закрытой пробирки на вибромешалке. Затем 2 мкл полученного раствора помещали на кварцевую подложку-отражатель диаметром 30 мм.

Пробы для измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции были приготовлены также непосредственно в фазе сорбента. Для этого частицы тщательно измельченных ППУ-таблеток с концентратом фиксировали на поверхности акриловой подложки-отражателя с помощью вакуумной смазки.

РФ-спектры сорбента и элюата (после испарения ацетона) измеряли на РФ ПВО-спектрометре «S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение MoK_{α} . Рабочее напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 600 мкА. Прибор укомплектован модулем высокой эффективности для увеличения чувствительности определения и кремниевым дрейфовым детектором XFlash® с термоэлектрическим охлаждением (энергетическое разрешение по линии MnK_{α} менее 150 эВ). Время накопления спектра 600 с. Расчет содержания кобальта и ртути проводили по линиям CoK_{α} (6,9 кэВ) и HgL_{α} (10,0 кэВ) способом внутреннего стандарта с ис-

пользованием программного пакета *Spectra 7* фирмы «Bruker».

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе использована методика концентрирования ионов кобальта и ртути в виде тиоцианатных и иодидных комплексов с помощью сорбента ППУ на основе простых эфиров из кислых (рН 1–2) и слабокислых (рН 5–6) растворов роданида и иодида калия соответственно. Наиболее вероятный механизм сорбции – катион-хелатный. Полиэфирные участки макромолекулярной цепи ППУ изогнуты в спираль и могут захватывать ионы калия из водной фазы, как краун-эфиры. В качестве противоионов из раствора извлекаются крупные анионы $[Co(SCN)_4]^{2-}$ и $[HgI_4]^{2-}$. Сорбцию проводили как в статическом, так и динамическом режимах. В условиях проведения эксперимента степень извлечения близка к 100% [7]. Очевидными достоинствами данной методики являются простота выполнения, доступность и низкая стоимость сорбента и необходимых реактивов, возможность проведения концентрирования без использования органических реагентов.

В таблице сопоставлены метрологические характеристики гибридных методик определения ионов кобальта и ртути в воде с измерением интенсивности рентгеновской флуоресценции анализов в классическом варианте непосредственно в фазе сорбента и в режиме ПВО после испарения элюента на поверхности кварцевой подложки-отражателя. Чувствительность РФ-определения кобальта в воде сопоставима с чувствительностью РФ ПВО-определения без концентрирования на ППУ-сорбенте. Эффект концентрирования приводит к увеличению чувствительности РФ ПВО-определения кобальта на два порядка. Чувствительность РФ-определения ртути в воде на порядок ниже чувствительности РФ ПВО-определения без концентрирования на ППУ-сорбенте. Чувствительность РФ ПВО-определения ртути на три порядка выше, чем без предварительного концентрирования. Заметно больший прирост чувствительности определения ртути обусловлен, очевидно, существенно меньшим уровнем фонового сигнала в окрестности линии HgL_{α} при возбуждении рентгеновской флуоресценции не смешанным, а только характеристическим излучением материала анода рентгеновской трубки. Близкие значения коэффициентов поглощения излучения MoK_{α} и выходов флуоресценции

Метрологические характеристики методик рентгенофлуоресцентного определения кобальта и ртути в воде с использованием пенополиуретанового сорбента ($P = 0,95; f = 10$)

Элемент	Метод определения	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	$c_{\text{мин}}$, мкг/л	S_r
Co	РФА [7]	2,8–480	0,8	0,04
	РФА ПВО	0,027–480	0,008	0,09
Hg	РФА [10]	28– 000	8,0	0,09
	РФА ПВО	0,023–1000	0,007	0,12

K-серии кобальта

$$\tau_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Co}} = 42,9 \text{ см}^2/\text{Г}; \omega_K^{\text{Co}} = 0,366; S_K^{\text{Co}} = 8,13$$

и *L*-серии ртути

$$\tau_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Hg}} = 120 \text{ см}^2/\text{Г}; \omega_L^{\text{Hg}} = 0,40; S_{L_{III}}^{\text{Hg}} = 2,5$$

обуславливают сопоставимую чувствительность РФ ПВО-определения указанных элементов. Действительно,

$$\frac{c_{\text{мин}}^{\text{Co}}}{c_{\text{мин}}^{\text{Hg}}} \approx \frac{\tau_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Co}}}{\tau_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Hg}}} \cdot \frac{S_K^{\text{Co}} - 1}{S_{L_{III}}^{\text{Hg}} - 1} \cdot \frac{S_{L_{III}}^{\text{Hg}}}{S_K^{\text{Co}}} \cdot \frac{\omega_K^{\text{Co}}}{\omega_L^{\text{Hg}}} \approx 0,5,$$

где *S* – скачок поглощения. Верхняя граница диапазона определяемых концентраций обусловлена границей линейного участка изотермы сорбции на ППУ комплексов кобальта и ртути. Следует подчеркнуть, что чувствительность РФ ПВО-определения может быть дополнительно увеличена на 1–2 порядка за счет нанесения большего количества элюата (до 20 мкл) на подложку-отражатель, а также за счет проведения сорбции из большего (до 200 мл) объема водного рас-

твора. Если для определения кобальта на уровне ПДК для питьевых вод достаточно использования гибридной РФ-методики, то для определения ртути необходима РФ ПВО-методика. Согласно предварительным результатам, между интенсивностью РФ-линий определяемых элементов на сорбенте, измеренной в режиме ПВО, и их содержанием наблюдается линейная корреляция. В перспективе это даст возможность прямого РФ ПВО-определения тяжелых металлов непосредственно в фазе ППУ-сорбента. Чтобы снижение чувствительности трехстадийной методики определения (вследствие разбавления концентрата при элюировании) не было существенным, следует минимизировать объем элюента, тем более что объем жидкой пробы в РФА ПВО составляет всего несколько микролитров. Использование устройств для проточно-инжекционного концентрирования в комплекте с микроколонками, заполненными сорбентом для группового извлечения ионов металлов, позволяет менее чем за 1 ч выполнить РФА ПВО воды, причем чувствительность такого анализа на 3–4 порядка выше, чем анализа, проведенного без концентрирования.

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**. N 7A. P. 437.
4. Chow A., Ginsberg S.L. // *Talanta*. 1983. **30**. N 8. P. 620.
5. Arpadyan S., Vuchkova L., Kostadinova E. // *Analyst*. 1997. **122**. N 3. P. 243.
6. Atanasova D., Stefanova V., Russeva E. // *Talanta*. 1998. **45**. N 5. P. 857.
7. Осолок К.В., Моногарова О.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. **52**. № 3. С. 214.
8. Алов Н.В. // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2010. **76**. № 1. С. 4.
9. Ревенко А.Г., Пашкова Г.В. // *Аналитика и контроль*. 2013. **17**. № 1. С. 10.
10. Осолок К.В., Моногарова О.В., Девяткина Е.Д. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2012. **53**. № 2. С. 115.

Поступила в редакцию 20.06.13

TXRF DETERMINATION OF COBALT AND MERCURY IN WATER WITH PRECONCENTRATION ON POLYURETHANE FOAM SORBENT

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova, N.V. Alov

(Division of Analytical Chemistry)

Technique of X-ray fluorescence determination of cobalt and mercury in water with static and dynamic preconcentration in the form of thiocyanate and iodide complexes on polyurethane foam sorbents on the basis of ethers was proposed. The possibility of measurement of total-reflection X-ray fluorescence signal of analyts in eluate and sorbent phase was studied. The proposed approach allows increasing sensitivity of cobalt and mercury determination in water up to 2-4 order in comparison with classic sorption – X-ray fluorescence techniques.

Key words: total-reflection X-ray fluorescence analysis, polyurethane foam sorbents, thiocyanate complexes of cobalt, iodide complexes of mercury.

Сведения об авторах: *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); *Моногарова Оксана Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o_monogarova@mail.ru); *Алов Николай Викторович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук, доцент (alov@analyt.chem.msu.ru).