

УДК 543.427.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ(II) В ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

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

(кафедра аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова; *e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)

Разработан гибридный высокоселективный способ определения ртути(II) в питьевой воде на уровне $n \cdot (10^{-2}-10^0)$ мкг/л методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. Процедура предварительного концентрирования ионов ртути(II) включает жидкостно-жидкостную микроэкстракцию бензолом в виде иодидного молекулярного комплекса. Для отделения органического микроэкстракта от водной фазы использована техника «суспендированной капли». Предложенный способ определения характеризуется высокой чувствительностью и воспроизводимостью – $c_{\text{мин}} = 8$ нг/л, $s_r = 0,12$ (100 нг/л). Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено-найдено».

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, жидкостно-жидкостная микроэкстракция, способ суспендированной капли, ртуть(II), питьевая вода.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) является одним из наиболее эффективных для одновременного определения ионов тяжелых металлов в водах. К числу достоинств метода следует отнести высокую чувствительность и селективность, возможность определять содержание в широком диапазоне, экспрессность и простую технику анализа жидких проб [1, 2]. Однако чувствительности метода РФА ПВО недостаточно для прямого определения наиболее токсичных металлов и, прежде всего, ртути в различных водах на уровне ПДК¹. При разработке гибридных методик РФА ПВО наилучшим образом сочетается с экстракцией, поскольку концентрат изначально находится в жидкой и обычно легкокипящей фазе. Как правило, ионы ртути(II) извлекают экстракцией из водных растворов в виде комплексных соединений с органическими реагентами, например дитизоном [3].

В работе [4] предложен гибридный способ определения ртути(II) с ее предварительным извлечением из воды метилизобутилкетонем в виде пирролидиндитиокарбамината. Сравнительно высокая чувствительность разработанного способа (от 200 нг/л) обусловлена не только стадией концентрирования, но и проведением рентгенофлуоресцентных измерений в режиме ПВО на экспериментальной лабораторной уста-

новке, укомплектованной рентгеновской трубкой высокой мощности (2 кВт). Для получения более объективной картины целесообразно установить аналитические характеристики гибридного метода с использованием серийного, коммерчески доступного РФ ПВО-спектрометра с маломощной рентгеновской трубкой (30 Вт). Между тем, описанная в работе [4] процедура извлечения ртути(II) из воды может быть дополнительно оптимизирована с учетом возможностей современных вариантов техники экстракции [5, 6]. Представляет также интерес выяснение применимости других экстракционных систем для решения указанной задачи. В качестве примера можно привести весьма перспективный способ извлечения ртути(II) из воды бензолом в виде йодидного молекулярного комплекса [7]. Этот метод, в отличие от представленного в работе [4], высокоселективен и не требует использования дорогостоящих реактивов.

При анализе различных объектов методом РФА ПВО предварительную экстракцию успешно используют как для концентрирования определяемых микропримесей [8–11], так и для сброса мешающих матричных компонентов [12, 13]. Поскольку объем жидкой пробы, необходимый для измерений методом РФА ПВО, составляет всего несколько микролитров, для предварительного концентрирования ионов металлов наиболее эф-

¹ ПДК ртути в питьевой воде составляет 500 нг/л, в бутилированной воде – (200–500) нг/л, сточных водах – (100–200) нг/л, морской воде – 100 нг/л, водах рыбохозяйственного назначения – 10 нг/л.

эффективно применение жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) [14, 15]. Предельно малый объем экстракта позволяет использовать большую его часть для формирования аналитического сигнала, что способствует росту чувствительности определения. А незначительное количество токсичного органического растворителя минимизирует вред, причиняемый химик-аналитику и окружающей среде. Один из наиболее дешевых, доступных и вместе с тем эффективных способов ЖЖМЭ основан на технике так называемой «суспендированной капли» (англ. *directly-suspended droplet microextraction*) [16]. Пример успешного сочетания указанного способа концентрирования с рентгенофлуоресцентным методом определения следовых количеств вещества представлен в недавней публикации [17].

Цель настоящего исследования – разработка способа определения ртути(II) в питьевой воде методом РФА ПВО после предварительной ЖЖМЭ в виде йодидного молекулярного комплекса способом «суспендированной капли».

Экспериментальная часть

Реагенты и материалы. Для выполнения работы использовали сульфат ртути(II) «х.ч.», йодид калия «х.ч.», серную кислоту «ос.ч.», бензол «ос.ч.». Раствор ртути(II) с примерной концентрацией 10 мг/мл готовили растворением навески сульфата ртути(II) в 1 М серной кислоте. Точную концентрацию полученного раствора устанавливали комплексометрически. Растворы ртути(II) с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением исходного раствора деионизованной водой (15–18 МОм). Для приготовления раствора йодида калия и разбавления серной кислоты также использовали деионизованную воду.

Концентрирование ртути(II). В пенициллиновый флакон емкостью 10 мл помещали 5,00 мл раствора ртути(II); 0,7 мл 10^{-3} М водного раствора KI; 1,3 мл H_2SO_4 (1:1) и 50 мкл бензола. Условия экстракционного извлечения молекулярного комплекса HgI_2 оптимизированы в работе [7]. Флакон закрывали пробкой и встряхивали в течение 3 мин при температуре 25 °С. Затем содержимое флакона перемешивали якорем с тефлоновым покрытием ($l = 12$ мм, $d = 4,5$ мм) на магнитной мешалке. Скорость вращения магнитного якоря 1250 об/мин. Поскольку плотность бензола меньше плотности воды, а объем много меньше, при перемешивании в центральной части конуса воронки на поверхности жидкости формируется хорошо локализованная «суспендированная капля» органической фазы [16]. Не выключая магнитную мешалку, с помо-

щью микрошприца Hamilton на 100 мкл извлекали органическую фазу, переносили ее в микровставку емкостью 200 мкл для стеклянной виалы ND9 (ЗАО «Аквилон», Россия) и аккуратно упаривали на водяной бане, нагретой до 50 °С. Сухой остаток экстракта растворяли в 70 мкл 0,1%-го водного раствора KI, содержащего внутренний стандарт (Ga, 2 мкг/л). 50 мкл полученного концентрата наносили с помощью микрошприца (5×10 мкл) на поверхность кварцевого отражателя. Для получения пробы концентрата в виде гомогенного пятна, размер которого не превышает площади активной зоны детектора используемого спектрометра, поверхность кварцевого отражателя покрывали гидрофобной жидкостью – раствором силикона в изопропанолe («Serva»); 20 мкл этого раствора наносили на чистый отражатель и высушивали в течение 30 мин при 80 °С [18]. Непосредственное нанесение бензольного экстракта на немодифицированную подложку приводит к сильному растеканию капель и выходу неконтролируемого количества концентрата из зоны детектирования. Для решения этой проблемы необходима замена бензола на существенно более полярный растворитель. Для минимизирования потерь ртути нанесенные на отражатель капли концентрата высушивали в вакууме при температуре 25 °С.

Измерение аналитического сигнала проводили на спектрометре РФА ПВО «S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение MoK_{α} (17,5 кэВ). Рабочее напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 600 мкА. Прибор укомплектован высокоэффективным модулем для увеличения чувствительности определения и кремниевым дрейфовым детектором «XFlash®» с термоэлектрическим охлаждением. Энергетическое разрешение по линии MnK_{α} (5,90 кэВ) менее 150 эВ. Время накопления спектра 1000 с.

В настоящей работе для рентгенофлуоресцентного определения ртути применяли способ внутреннего стандарта. В качестве аналитической выбрана L_{α} -линия ртути (9,99 кэВ), в качестве линии сравнения – GaK_{α} (9,25 кэВ).

Результаты и их обсуждение

Предел обнаружения ртути методом РФА ПВО, вычисленный в работе при нанесении водного раствора сульфата ртути на кварцевую подложку-отражатель, составил 26 пг. Значимое влияние на формирование аналитического сигнала оказывает проба, помещенная только в центральную зону (диаметром не более 3 мм) на поверхности отражателя. Диаметр капли на кварцевой подложке не

Метрологические характеристики предложенного в работе экстракционно-рентгенофлуоресцентного способа определения ртути(II) в питьевой воде

$c_{\text{мин}}$, нг/л	$c_{\text{н}}$, нг/л	$K_{\text{конц}}$	s_r (100 нг/л)
8	27	68	0,12
Содержание ртути(II) в питьевой воде, нг/л ($P = 0,95; n = 5$)			
Найдено в пробе без добавки	Найдено в пробе с добавкой 80 нг/л	Найдено в пробе с добавкой 400 нг/л	
$< c_{\text{мин}}$	85 ± 10	392 ± 32	

Обозначения: $c_{\text{мин}}$ – предел обнаружения, $c_{\text{н}}$ – нижняя граница определяемых содержаний, $K_{\text{конц}}$ – коэффициент концентрирования, s_r – относительное стандартное отклонение.

превышает указанного значения, если объем анализируемого водного раствора составляет не более 2 мкл. Поэтому обнаружить ртуть при однократном нанесении анализируемой пробы воды на отражатель можно лишь на уровне 10–15 мкг/л.

Для повышения чувствительности измерений широко используют прием, основанный на чередовании нанесения и высушивания капли анализируемого раствора. Таким образом, под рентгеновский пучок можно поместить в десятки раз больше вещества, чем при однократном нанесении пробы [1]. Однако возможность проведения РФА ПВО и правильность результатов сильно зависят от уровня минерализации воды. Нанесение на подложку пробы воды низкой минерализации (десятые доли г/л) объемом более 50–60 мкл к росту чувствительности уже не приводит, а сопровождается значимым увеличением погрешности определения [19]. Снижению погрешности способствует уменьшение числа наносимых капель раствора при одновременном увеличении их объема. Для этого поверхность кварцевой подложки гидрофобизируют раствором силикона. На модифицированной таким способом поверхности отражателя не растекаются капли водных растворов объемом до 10 мкл включительно [20]. Использование описанной выше техники пробоподготовки позволяет лишь обнаружить ртуть на уровне ПДК для питьевой воды (500 нг/л), однако прямое ее определение методом РФА ПВО с помощью современных портативных спектрометров невозможно.

Дополнительного увеличения чувствительности определения ртути в лабораторных условиях можно достичь лишь техникой предварительного концентрирования. В настоящей работе в этих целях использована микроэкстракция. Условия экстракционного извлечения ртути(II) из водных растворов в виде незаряженных молекулярных галогенидных комплексов HgHal_2 детально изучены в работе [7]. Было показано, что степень извлечения ртути изменяется в ряду HgI_2 ($\lg\beta_2$ 23,82) > HgBr_2 ($\lg\beta_2$ 17,33) > HgCl_2 ($\lg\beta_2$ 13,22).

Оптимальная концентрация йодид-ионов в растворе составляет 10^{-4} – 10^{-3} М. При концентрации менее 10^{-4} М и более 10^{-3} М степень извлечения падает вследствие повышения доли заряженных комплексов в растворах HgI^+ ($\lg\beta_2$ 12,87) и HgI_3^- ($\lg\beta_2$ 27,60) соответственно. В работе [7] также установлено, что при варьировании концентрации H_2SO_4 от 0,05 до 3 М степень извлечения ртути(II) изменяется от 90 до 98% и практически не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в интервале от 1:1 до 1:200, что позволяет предварительно концентрировать ртуть(II) из сильно разбавленных растворов. При сравнении нескольких органических растворителей показано, что применение бензола обеспечивает наиболее полное извлечение HgI_2 .

Экстракции микроколичеств ртути(II) не мешают Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Pb, Sb, Mn, Re, Cr и некоторые другие элементы при концентрации вплоть до 0,1–0,5 г/л. Извлечению ртути(II) не мешают также равные количества золота и 25-кратные количества таллия(III) [7]. Принимая во внимание микроэлементный состав природных вод, в некоторых случаях можно ожидать экстракционного извлечения вместе с ртутью(II) ряда других химических элементов – мышьяка, селена, олова и сурьмы [21]. Однако наиболее интенсивные линии перечисленных элементов не перекрываются с линиями ртути и не мешают ее рентгенофлуоресцентному определению. В нашей работе показано, что замена растворителя перед нанесением концентрата на кварцевую подложку и ее гидрофобизация необходимы для исключения растекания капель по поверхности отражателя и возможности помещения большего количества аналита под пучок первичного рентгеновского излучения.

Предложенный в настоящей работе подход к определению малых количеств ртути в водных растворах основан на ее микроэкстракционном извлечении в виде йодида ртути(II) способом «супендирующей капли» с последующим из-

мерением рентгенофлуоресцентного сигнала в режиме полного внешнего отражения. Развита в работе процедура пробоподготовки технически проста и позволяет использовать практически весь концентрат при формировании аналитического сигнала. Разработанный нами гибридный способ определения ртути(II) в питьевой воде характеризуется высокой чувстви-

тельностью и воспроизводимостью (таблица). Проверку правильности результатов экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения ртути(II) в воде осуществляли способом «введено-найдено». Для этого выполнили анализ двух проб питьевой воды с добавками ртути(II) 80 и 400 нг/л. Значимой систематической погрешности не выявлено (таблица).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klockenkämper R., von Bohlen A.* Total-reflection x-ray fluorescence analysis and related methods. Wiley, 2015.
2. *Alov N.V.* // Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. P. 1.
3. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. М., 1974. 231 с.
4. *Holyńska B., Ostachowicz B., Węgrzynek D.* // Spectrochim. Acta B. 1996. Vol. 51. P. 769.
5. *Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.* // Spectrochim. Acta B. 2009. Vol. 64. P. 1.
6. *Dadfarnia S., Shabani A. M. H.* // Analyt. Chim. Acta. 2010. Vol. 658. P. 107.
7. *Куш П.П., Спываков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А.* // ЖАХ. 1977. Vol. 32. С. 1942.
8. *Misra N.L., Dhara S., Singh Mudher K.D.* // Spectrochim. Acta B. 2006. Vol. 61. P. 1166.
9. *Sitko R., Kocot K., Zawisza B., Feist B., Pytlakowska K.* // J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. 1979.
10. *Marguí E., Sagué M., Queralt I., Hidalgo M.* // Analyt. Chim. Acta. 2013. Vol. 786. P. 8.
11. *Marguí E., Queralt I., Hidalgo M.* // J. Anal. At. Spectrom. 2013. Vol. 28. P. 266.
12. *Misra N.L., Singh Mudher K.D., Adya V.C., Rajeswari B., Venugopal V.* // Spectrochim. Acta B. 2005. Vol. 60. P. 834.
13. *Misra N.L., Dhara S., Adya V.C., Godbole S.V., Singh Mudher K.D., Aggarwal S.K.* // Spectrochim. Acta B. 2008. Vol. 63. P. 81.
14. *De La Calle I., Cabaleiro N., Romero V., Lavilla I., Bendicho C.* // Spectrochim. Acta B. 2013. Vol. 90. P. 23.
15. *Marguí E., Zawisza B., Sitko R.* // Trends in Analyt. Chem. 2014. Vol. 53. P. 73.
16. *Yangcheng L., Quan L., Guangsheng L., Youyuan D.* // Analyt. Chim. Acta. 2006. Vol. 566. P. 259.
17. *Pytlakowska K.* // Talanta. 2014. Vol. 128. P. 480.
18. TRFA-спектрометр для элементного анализа. Руководство по эксплуатации PICOFOX. Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2008. 121 с.
19. *Pashkova G.V., Revenko A.G., Finkelshtein A.L.* // X-Ray Spectrom. 2013. Vol. 42. P. 524.
20. *Pashkova G.V., Revenko A.G.* // Appl. Spectrosc. Rev. 2015. Vol. 50. P. 443.
21. *Grimanis A., Hadzisterlios I.* // Analyt. Chim. Acta. 1968. Vol. 41. P. 15.

Поступила в редакцию 12.09.16

TXRF DETERMINATION OF MERCURY(II) IN WATER IN COMBINATION WITH LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION

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

(Chair of Analytical Chemistry, Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University; *e-mail: k_oskolok@mail.ru)

The hybrid highly selective way of TXRF determination of mercury(II) in drinking water at the level of $n \cdot (10^{-2} - 10^0)$ $\mu\text{g/l}$ is developed. The technique of preconcentration of mercury(II) ions includes directly-suspended droplet microextraction with benzene in the form of iodide molecular complex. The proposed method of determination is characterized by high sensitivity and reproducibility ($c_{\min} = 8 \text{ ng/l}$, $s_r = 0,12$ (100 ng/l)). The accuracy of analysis results is confirmed by method «introduced-found».

Key words: total-reflection X-ray fluorescence analysis, directly-suspended droplet microextraction, mercury(II), drinking water.

Сведения об авторах: *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, канд. хим. наук (k_oskolok@mail.ru); *Моногарова Оксана Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, канд. хим. наук (o_monogarova@mail.ru); *Алов Николай Викторович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, канд. физ.-матем. наук (n_alov@mail.ru).