

УДК 543.426

ПРЯМОЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОМ СОРБЕНТЕ

К.В. Осколок, О.В. Моногарова, Е.Д. Девяткина

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

Предложена усовершенствованная методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения ртути (II) в воде с предварительным статическим и динамическим концентрированием в виде иодидных комплексов на пенополиуретановых сорбентах на основе простых эфиров. Показано, что оптимизация условий измерения аналитического сигнала позволяет существенно (до одного порядка и более) повысить чувствительность рентгенофлуоресцентного определения и расширить диапазон линейности градуировочной зависимости.

Ключевые слова: сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод анализа, пенополиуретановые сорбенты, иодидные комплексы ртути.

Для определения тяжелых металлов в воде широко применяют гибридные методы, сочетающие стадию измерения аналитического сигнала с предварительным концентрированием определяемого компонента. При этом одним из наиболее перспективных представляется сорбционно-рентгенофлуоресцентный (СРФ) метод с использованием пенополиуретановых (ППУ) сорбентов. Высокие коэффициенты распределения различных веществ для системы «вода–ППУ», достигающие 10^4 – 10^5 , потенциально могут обеспечить значительный рост чувствительности [1, 2]. Применение высокоселективного многоэлементного РФ-метода позволяет проводить групповое концентрирование элементов на ППУ сорбентах. Возможность измерения аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента исключает необходимость стадии элюирования концентрата, которая снижает чувствительность определения, увеличивает погрешность результатов и усложняет методику [3, 4]. К сожалению, гибридные методики (СРФ–ППУ) не получили широкого распространения из-за посредственной чувствительности (10^{-5} мас.%) и слишком узких диапазонов линейности градуировочных зависимостей (от половины до одного порядка) [5–9]. Между тем высокое минимальное содержание аналита на ППУ сорбенте на уровне 10^{-1} – 10^{-2} мас.% свидетельствует о том, что технический ресурс данного подхода далеко не исчерпан, поскольку чувствительность РФ-определения тяжелых металлов в легких матрицах достигает 10^{-3} – 10^{-4} мас.%.

Цель настоящей работы – улучшение метрологических характеристик перспективной сорбционно-

рентгенофлуоресцентной методики определения ртути в воде с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте без использования органических реагентов [9] за счет совершенствования стадии измерения аналитического сигнала.

Экспериментальная часть

Приготовление сорбента. Для концентрирования ртути из водных растворов использовали образцы высокоэластичного мягкого ППУ марок S на основе простых эфиров. С помощью специально изготовленного «станка» двумя бритвенными лезвиями из массивного образца сорбента вырезали прямоугольные таблетки размером $5 \times 5 \times 0,7$ мм. Для очистки от примеси металлов встряхивали сорбент с 0,1 М раствором HCl в течение одного часа на вибромешалке, предварительно удалив пузырьки воздуха стеклянной палочкой. Затем тщательно промывали ППУ-таблетки дистиллированной водой до pH 5–6 и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Чистоту сорбента контролировали РФ-методом [10].

Статическое концентрирование. Условия сорбции иодидных комплексов ртути (II) детально изучены в работе [9]. В сосуды для экстракции к таблетке ППУ сорбента добавляли 10 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл раствора иодида калия ($m_{KI} = 0,0415$ г) до конечной концентрации 0,01 М и переменный объем раствора соли ртути, полученного разбавлением бидистиллированной водой стандартного 1 М азотнокислого раствора с концентрацией Hg(II) 1 мг/мл (ООО «Экоаналитика»). Массу добавленной ртути варьировали от 0,1 до 100 мкг. Общий объем раствора доводили до 25 мл дистиллированной водой. Содер-

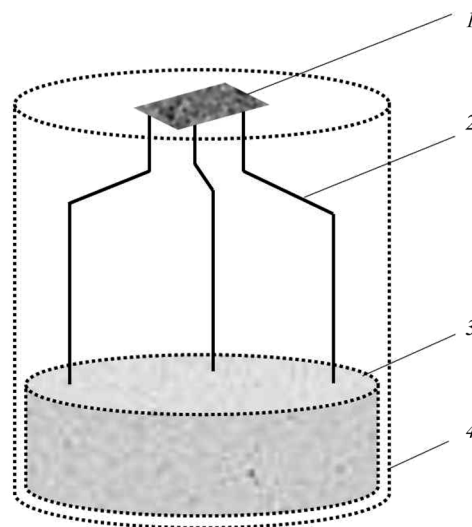
жимое сосудов для экстракции встряхивали в течение одного часа на вибромешалке, предварительно удалив пузырьки воздуха из слоя сорбента стеклянной палочкой. Затем ППУ таблетки однократно промывали дистиллированной водой и высушивали.

Динамическое концентрирование. Таблетку ППУ сорбента помещали во внутреннюю полость инъекционной иглы диаметром 1,2 мм. Раствор, содержащий перечисленные выше компоненты, пропускали через сорбент со средней скоростью 5–6 мл/мин с помощью вертикально расположенного шприца Жане вместимостью 150 мл с удаленным поршнем. Жидкость вытекала из калиброванной емкости через иглу естественным образом, без принудительного нагнетания. Для предотвращения возможного выброса сорбента на предварительно затупленном конце иглы с помощью прижимных колец фиксировали тонкую нейлоновую сетку с размером ячейки 20 мкм. После пропускания раствора наливали в шприц 10 мл дистиллированной воды и промывали сорбент. После этого снимали предохранительную сетку, извлекали ППУ таблетку и высушивали ее между листами фильтровальной бумаги.

Измерение аналитического сигнала. Для прямого определения ртути на сорбенте ППУ использовали светосильный бесколлиматорный последовательный РФ-спектрометр с волновой дисперсией «Спектроскан макс-Г» (НПО «Спектрон», Россия). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) острофокусной (диаметр 1,5 мм) рентгеновской трубкой БХ-7 трансмиссионного типа с тонкопленочным (2 мкм) Мо-анодом. Рабочее напряжение 40 кВ. Сила тока 100 мкА. Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр реализовано по схеме Иоганссона с помощью изогнутого кристалла-анализатора LiF (200) ($2d = 402,8$ пм). Для детектирования рентгеновских фотонов спектрометр укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком, заполненным ксенон-метановой смесью. Для измерения РФ-спектров ППУ таблетки помещали в специально изготовленную кювету, характеризующуюся низким уровнем рассеянного первичного излучения (рисунок). Для каждого образца сорбента измеряли амплитудное значение интенсивности линии HgL_{α} на длине волны 124,5 пм. Время экспозиции 60 с.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе использована методика концентрирования ртути в виде иодидного комплекса $[HgI_4]^{2-}$ с помощью сорбента ППУ на основе простых эфиров из слабокислых растворов иодида ка-



Схематическое изображение разработанной кюветы для прямого рентгенофлуоресцентного определения металлов на пенополиуретановых сорбентах: 1 – образец, 2 – тонкая алюминиевая проволока (или полимерная «игла»); 3 – жесткий мелкопористый пенополиуретан, 4 – внутренняя полость алюминиевого стаканчика для установки образца в кюветное отделение спектрометра

лия. Константа устойчивости высшего иодидного комплекса ртути (II) велика и составляет 10^{30} , поэтому извлечение ртути можно проводить при сравнительно небольшом (8–10-кратном) избытке иодид-ионов. Степень извлечения ртути близка к 100% при pH 1–9 [9]. Наиболее вероятный механизм сорбции – катион-хелатный. Полиэфирные участки макромолекулярной цепи ППУ изогнуты в спираль и могут захватывать из водной фазы ионы калия, как краун-эфиры. А в качестве противоионов из раствора извлекаются крупные гидрофобные анионы $[HgI_4]^{2-}$. Сорбцию проводили как в статическом, так и динамическом режиме. Очевидными достоинствами данной методики являются простота выполнения, доступность, низкая стоимость сорбента и необходимых реактивов, а также возможность проведения концентрирования без использования органических реагентов.

Ртуть – химический элемент с большим атомным номером ($Z = 80$), поэтому чувствительность РФ-определения (особенно в легкой матрице) должна быть сравнительно высокой. Однако для возбуждения наиболее интенсивной линии HgK_{α} (выход флуоресценции 0,958) энергии излучения самых распространенных рентгеновских трубок с рабочим напряжением 40–60 кВ недостаточно (энергия K -края поглощения атома ртути равна 83,1 кэВ). Высокая

интенсивность фонового сигнала в РФ-спектре в окрестности более слабой аналитической линии HgLa (выход флуоресценции 0,4) отрицательно сказывается на чувствительности определения ртути. Поэтому оптимизация стадии измерения аналитического сигнала в данной методике особенно актуальна.

Анализ литературных данных [5–9] позволяет заключить, что авторы методик СРФ–ППУ, как правило, уделяют пристальное внимание только изучению сорбции, а измерение аналитического сигнала в их работах присутствует лишь номинально. Традиционно используют крупные образцы ППУ массой до 100–200 мг, после концентрирования зажимают таблетку сорбента между двумя майларовыми пленками (или используют связующее средство – специальный клей помещают ППУ сорбент в более компактной форме на массивную подложку и измеряют интенсивность флуоресценции на РФ-спектрометре с мощной рентгеновской трубкой (1–2 кВт). Однако указанные выше условия измерения аналитического сигнала неоднозначно отражаются на метрологических характеристиках гибридных методик СРФ–ППУ.

Действительно, мерой чувствительности определения является отношение сигнал/шум в РФ-спектре. Поэтому измерения следует проводить в условиях, когда интенсивность РФ-линии максимальна, а уровень фонового сигнала в ее окрестности предельно низок. Интенсивность флуоресценции зависит от количества излучающих атомов аналита, эффективности их возбуждения, а также от поглощения и рассеяния матричными компонентами первичного и вторичного излучения. РФ-метод является силовым, т.е. с ростом интенсивности возбуждающего излучения увеличивается интенсивность флуоресценции. Однако одновременно с ростом мощности рентгеновской трубки возрастает и уровень фонового сигнала в спектре. При увеличении толщины образца удельная интенсивность РФ-линии на единицу количества аналита уменьшается вследствие ослабления образцом потока возбуждающего и флуоресцентного излучения. Фоновый сигнал в РФ-спектре обусловлен рассеянием тормозного излучения рентгеновской трубки образцом, а если его количество мало, то еще и кюветой. Наиболее сильно рассеивают излучение легкие элементы, составляющие основу сорбента. Поэтому придание ППУ таблетке более компактной формы, что увеличивает ее плотность, способствует не только росту интенсивности аналитической линии, но и заметному повышению уровня фонового сигнала, особенно при использовании связующих средств и массивных полимерных подложек. В результате чувствительность

прямого РФ-определения металлов на ППУ сорбенте оказывается невысокой.

В настоящей работе для кардинального увеличения отношения сигнал/шум был использован комплексный подход. Во-первых, флуоресценцию аналита возбуждали излучением маломощной (4 Вт vs. 1200 Вт у РФ-спектрометра *Rigaku B3* (Япония), который применяли в работе [9]) острофокусной рентгеновской трубки. Такой источник характеризуется большей удельной плотностью потока излучения на единицу потребляемой мощности и дает более низкий уровень фонового сигнала в РФ-спектре. Во-вторых, образцы измеряли в специально разработанной кювете (рисунок), для которой уровень фонового сигнала примерно в шесть раз меньше, чем у штатной кюветы спектрометра для сыпучих материалов. В-третьих, концентрирование ртути и измерение аналитического сигнала проводили на ППУ таблетках малой массы (~1 мг) и размера. Такой образец слабо поглощает и рассеивает первичное и вторичное излучение и позволяет поместить все количество аналита в тонком слое под зонд. Вокруг «яркого пятна» диаметром 1,5 мм, формируемого излучением острофокусной рентгеновской трубки в плоскости образца, наблюдается менее «освещенная» область, диаметр которой (5–7 мм) соответствует выбранной ширине образца ППУ сорбента. Размер и положение облучаемой зоны установлены экспериментально, с помощью кристаллического иодида калия, запрессованного в таблетку диаметром 20 мм. Степень радиационной деструкции этого вспомогательного образца и соответственно количество выделившегося иода пропорциональны дозе облучения.

Комплексное использование перечисленных приемов позволило повысить чувствительность гибридной методики СРФ–ППУ определения ртути в воде в 12 раз и расширить диапазон линейности градуировочной зависимости в 6 раз (таблица). Причем верхняя граница этого диапазона определяется только положением линейного участка изотермы сорбции иодидных комплексов ртути (II) на ППУ сорбенте. При концентрировании из 25 мл водного раствора в статическом режиме возможно определение ртути на уровне 28 мкг/л, при концентрировании из 150 мл раствора в динамическом режиме – менее 5 мкг/л. По указанным характеристикам данная модифицированная гибридная методика соответствует одной из наиболее чувствительных СРФ-методик, позволяющих определить многие тяжелые металлы на уровне 5 мкг/л после их динамического концентрирования из 500 мл воды на парафинизированных фильтрах в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов [11].

Метрологические характеристики методики прямого рентгенофлуоресцентного определения ртути на пенополиуретановом сорбенте ($P = 0,95; f = 10$)

Методика	Градуировочная зависимость	Диапазон линейности, мкг на сорбенте	Объем раствора, мл	$C_{p, \text{мин}}^2$ мкг	s_r
[9]	$I (\text{имп/с}) = 9,09 m_{\text{Hg}} (\text{мкг}) - 0,18$	9,0 – 50,0 / 100 мг сорбента	25	2,7	–
данная работа	$I (\text{имп/с}) = 6,8 m_{\text{Hg}} (\text{мкг}) + 77$	0,7 – 25,0 / 1 мг сорбента	25	0,2	0,09

Примечание: в настоящей работе, в отличие от [9], при построении градуировочной зависимости использованы экспериментальные значения интенсивности линии $\text{Hg}L_{\alpha}$ без вычитания фонового сигнала на длине волны 124,5 нм.

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. Arpadjan S., Vuchkova L., Kostadinova E. // *Analyst*. 1997. **122**. № 3. P. 243.
4. Atanasova D., Stefanova V., Russeva E. // *Talanta*. 1998. **45**. N 5. P. 857.
5. Chow A., Yamashita G.T., Hamon R.F. // *Talanta*. 1981. **28**. N 7A. P. 437.
6. Chow A., Ginsberg S.L. // *Talanta*. 1983. **30**. N 8. P. 620.
7. Carvalho M.S., Domingues M.L.F., Cunha J.W.S.D. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. **253**. N 2. P. 253.
8. Khan A.S., Chow A. // *Talanta*. 1984. **31**. N 4. P. 304.
9. Ferreira E.M.M., L'Amour R.J.A., Carmo J.M.N., Mantovano J.L., Carvalho M.S. // *Microchem. J.* 2004. **78**. N 1. P. 1.
10. Осолок К.В., Моногарова О.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия*. 2011. **52**. С. 214.
11. Гордеева В.П., Статкус М.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 2002. **57**. № 8. С. 834.

Поступила в редакцию 12.09.11

DIRECT X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF MERCURY ON POLYURETHANE FOAM SORBENTS

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova, E.D. Devyatkina

(Division of Analytical Chemistry)

Advanced technique of sorption – X-ray fluorescence determination of mercury (II) in water with static and dynamic preconcentration in the form of iodide complexes on polyurethane foam sorbents on the basis of ethers were proposed. It was show that optimization of conditions of analytical signal formation allows to increase sensitivity of X-ray fluorescence determination and linearity range of calibration curves essentially (up to one order and more).

Key words: *sorption – X-ray fluorescence method of analysis, polyurethane foam sorbents, iodide complexes of mercury.*

Сведения об авторах: Осолок 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); Девяткина Екатерина Дмитриевна – студентка химического факультета МГУ (katerina.devyatkina@gmail.com).