

Махмуд Башар Абдулазиз, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ВОДЕ В ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ 3 – 30 мг/л МЕТОДОМ РФА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ НА ПРИБОРЕ S2 PICOFOX

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО), вода, свинец.

Предложена экспрессная и экономичная методика анализа ионов свинца в водных средах в области концентраций 3 – 30 мг/л ($1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Представлены метрологические характеристики градуировочной функции и результатов анализа.

Keywords: x-ray fluorescence analysis with total external reflection (XRF AA), water, lead.

It has been proposed express and economical analysis method of lead ions in the aqueous mediums for concentrations of 3 to 30 mg/l ($1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Metrological characteristics of the calibration function and analysis results have been presented.

Введение

Разработка экспрессного и экономичного метода анализа токсичных элементов в водных средах в настоящее время является актуальной. Одним из перспективных методов является применение рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). В работе [1] рассмотрен прогресс, достигнутый в области применения РФА ПВО для исследования элементного состава разных типов вод. Приведены примеры матричных эффектов, спектральных наложений элементов, а также метрологические характеристики методик. В работе [2] рассмотрены факторы, влияющие на результаты РФА ПВО природных вод разной степени минерализации. В работе показано, что правильность результатов РФА ПВО во многом зависит от толщины, размера, структуры и однородности сухого остатка пробы на подложке. Для проведения количественного РФА ПВО необходимо приготовить образец в виде «тонкого» слоя (минерализация менее 150 мг/л). Поэтому для сухих остатков воды разной степени минерализации (М) и разного химического состава (дождевой, речной, подземной, морской и рассолов) необходима различная подготовка проб. При нанесении 10 мкл пробы на отражатель поверхностная плотность сухого остатка диаметром 3 мм составляет 1,3, 18, 70, 5000 и 31000 мкг/см² с содержанием сухого остатка для дождевой (10 мг/л), речной (130 мг/л), подземной (490 мг/л), морской воды (35 г/л) и рассолов (220 г/л) соответственно. При анализе проб воды с содержанием минеральных веществ менее 150 мг/л, излучатель будет соответствовать критерию «тонкого» излучающего слоя. При РФА ПВО более минерализованных вод (М > 150 мг/л) критерий «тонкого» слоя не соблюдается, что может привести к появлению матричных эффектов. Для элементов с $Z > 20$ влияние поверхностной плотности менее значимо. При высушивании проб с высоким содержанием солей на подложке возможно аккумуляирование материала на границе высушенной капли. Поэтому при высушивании внутренний стандарт и проба могут пространственно разделяться из-за кристаллизации

солей, что особенно сказывается на аналитическом сигнале элементов с $Z \leq 20$. При рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) различных вод классическим методом минимальные концентрации определяемых элементов выше 30 мг/л [3]. Теоретические основы, а также аппаратные особенности этого варианта РФА обсуждены в работах [2, 4].

Экспериментальная часть

Методика выполнения измерений

Измерения выполнены с помощью рентгеновского спектрометра S2 PICOFOX, программным обеспечением Spectra-6. потребляемая мощность до 150 Вт, рентгеновская трубка с Мо-анодом (напряжение 50 кВ, сила тока 600 мкА). Поверхностная плотность сухого остатка диаметром 3 мм составляет 15 мкг/см², что соответствует критерию «тонкого» слоя. Время измерения одной пробы составляло 200 с. Обработку рентгеновских спектров и учёт наложений отдельных пиков флуоресценции проведено с помощью программы Spectra-6 [5]. В качестве отражателя использована кварцевая подложка (диаметр 30 мм), на поверхность которой наносилось 9,97 мкл исследуемого раствора. Пробы на подложке перед проведением анализа высушивались с помощью лампы накаливания.

Подкисление воды особой чистоты до pH = 1 ÷ 3

В течение 90 минут проводился электролиз 100 мл воды особой чистоты (ВОЧ) с добавкой 0,0100 г KNO₃. Значение pH после электролиза составляет 2,7. Схема установки представлена на рис. 1. Электролитический ключ готовился путем заливки горячего раствора (4,00 г KNO₃, 4,00 г агар-агара в 92,0 мл ВОЧ) в U образную трубку длиной 300 мм и диаметром 20 мм. Параметры источника питания 5 В, 400 мА.

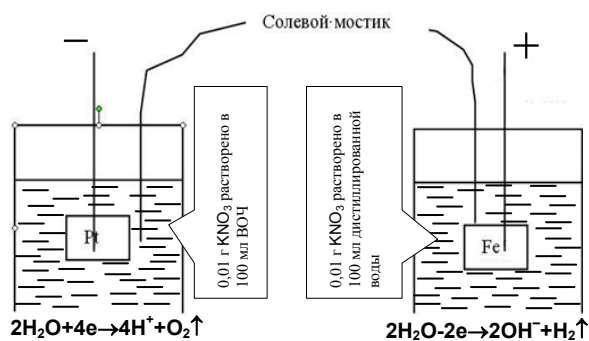


Рис. 1 - Схема установки генерации азотной кислоты

Приготовление эталонных растворов для диапазона 1 ÷ 30 мг/л и измерение сигналов свинца, калия и рубидия

Статистические данные отбора проб автоматической пипеткой 10,0 мкл: 10,2; 10,1; 10,0; 10,0; 9,9; 10,0. Объем раствора рассчитан измерением массы раствора на аналитических весах. $V = 9,97 \pm 0,08$ (0,8%). Систематическая погрешность 0,3%.

Пластиковый стакан без крышки устанавливался на чашку весов. Производилось обнуление значения массы стакана. В стакан из весовой пробирки насыпалось 0,0100 г KNO_3 . Далее в стакан добавлялось 100,0 мл ВОЧ. В этот стакан опускался пропеллер от магнитной мешалки и катод. В другой стакан наливалась дистиллированная вода и добавлялось 0,0100 г KNO_3 , опускался пропеллер от магнитной мешалки и анод. В оба стакана помещался электролитический ключ. Далее при перемешивании проводился электролиз. После этого проводилось измерение pH в дистиллированной воде, а pH ВОЧ рассчитывалось. Было отобрано 9,97 мкл ВОЧ после электролиза и проанализировано методом РФА на приборе S2 PICOFOX для получения холостого сигнала свинца (рис.2).

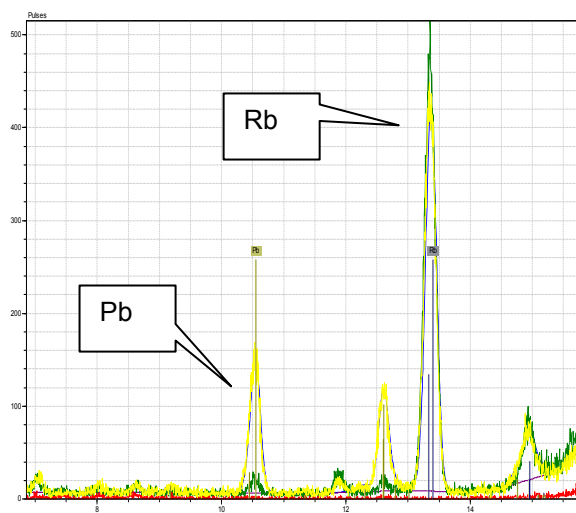


Рис. 2 – Спектры: чистая кювета (красный); ВОЧ+ KNO_3 (зеленый); ВОЧ+ KNO_3 +10мкл $Pb(NO_3)_2$ (желтая)

В оставшейся ВОЧ постепенно увеличивалась концентрация $Pb(II)$. Для этого к ВОЧ добавлялось 9,97 мкл рабочего раствора $Pb(NO_3)_2$ концентрации 0,0100 моль/л, после чего отбиралась проба 9,97 мкл и анализировалась методом РФА. Путем повторения таких операций было проанализировано 12 эталонных растворов $Pb(II)$. Поскольку суммарный объем при вводе и отборе пробы составляет 0,239 мл, то концентрации K и Rb можно считать постоянными. Была проведена повторная серия анализа эталонных растворов $Pb(II)$. Результаты по обеим сериям отображены на рис.3 и 4.

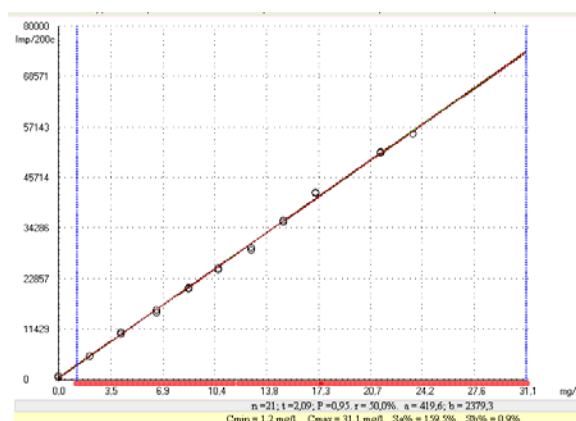


Рис. 3 - Градуировочная функция $I=f(C_{Pb(II)})$ с применением нормировки сигнала Pb по сигналу Rb

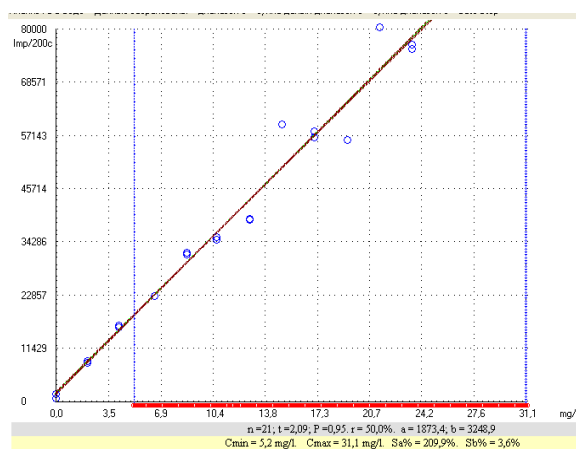


Рис. 4 - Градуировочная функция $I=f(C_{Pb(II)})$, без применения нормировки сигнала Pb по сигналу Rb

Заключение

Нормализация сигнала [6] Pb по сигналу Rb необходима, особенно в области концентраций $Pb(II)$ 10 – 30 мг/л.

Градуировочные функции, представленные на рис.3 и 4, пригодны для анализа сточных и технологических вод, а также в научных исследованиях.

Литература

1. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием

- спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 120 – 140.
2. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 10 – 20.
3. Толоконников И.А., Савичев А.Т., Москалец А.С. Новые возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного способа для анализа питьевых вод // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 9. С. 944-948.
4. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 1. С. 4-14.
5. TRFA-спектрометр для элементного анализа. Руководство по эксплуатации PICOFOX. Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2011. 118 с.
6. Кадыров Ф.Ф., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Шаехов М.Ф. Разработка методики анализа Cr(VI) в водных средах и

биологических объектах методом РФА // Вестник Казанского технол. Ун-та. 2013. Т.16. № 17. С. 172-173.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по госконтракту 16.552.11.7060 по теме «Развитие центра коллективного пользования научным оборудованием для обеспечения комплексных исследований в области получения нанодиффузионных покрытий, модифицированных композиционных мембран и наноструктурированных композиционных материалов с улучшенными свойствами». Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ в лаборатории спектральных методов анализа.

© **Махмуд Башар Абдулазиз** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, bashar_msc@yahoo.com; **С. А. Бахтеев** – к.х.н., асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** – д.х.н., проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.

© **Bashar Mahmoud Abdulaziz** - Post-graduate of the same department of AHSMK Department KNRTU, bashar_msc@yahoo.com; **S. A. Bahteev** - Ph.D., assistant of the same department, said-bah@yandex.ru; **R. A. Yusupov** - Prof. of the same department, yusupovraf@yandex.ru.