

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 аккумулялирование 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 $\text{pH} = 1 \div 3$ в течение 90 минут проводился электролиз 100 мл воды особой чистоты (ВОЧ) с добавкой 0,0100 г KNO_3 . Значение pH после электролиза составляет 2,7. Схема установки представлена на рис. 1. Электролитический ключ готовился путем заливки горячего раствора (4,00 г KNO_3 , 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. $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$; $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

Рис. 1 - Схема установки генерации азотной кислоты

Приготовление эталонных растворов для диапазона $1 \div 30$ 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (желтая)

В оставшейся ВОЧ постепенно увеличивалась концентрация $\text{Pb}(\text{II})$. Для этого к ВОЧ добавлялось 9,97 мкл рабочего раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 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 $\text{Pb}(\text{II})$. Поскольку суммарный объем при вводе и отборе пробы составляет 0,239 мл, то концентрации К и Rb можно считать постоянными. Была проведена повторная серия анализа эталонных растворов $\text{Pb}(\text{II})$. Результаты по обеим сериям отображены на рис.3 и 4.

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

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

Заключение Нормализация сигнала [6] Pb по сигналу Rb необходима, особенно в области концентраций $\text{Pb}(\text{II})$ 10 - 30 мг/л. Градуировочные функции, представленные на рис.3 и 4, пригодны для анализа сточных и технологических вод, а также в научных исследованиях.