

УДК 543.316/318+543.054.2/9

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА
В ВОДАХ¹*Лаштабега О. О.², Темердашев З. А.³, Сорокина Н. М.⁴, Цизин Г. И.⁵*

A SORPTION-X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF URANIUM (VI) IN WATERS

Lashtabega O. O., Temerdashev Z. A., Sorokina N. M., Tsizin G. I.

A methodical approach is offered aimed to determine low detection limits of uranium in water. The approach is realized by the uranium concentration on cellulose filters containing conformationally flexible aminocarboxylic groups (DETATA-filters) in a dynamic mode by X-ray fluorescence spectrometry determination. The uranium detection limit for preconcentration from 400 ml of the sample in the terms of signal measuring in the first reflection order was 0.005 mg/l and in the second one — 0.0075 mg/l. The relative standard deviation of the determination results was no higher than 0.1–0.15 for the uranium concentration, which was higher than 0.02 mg/l.

Разработка методов определения урана в водах различных типов важна для проведения экологического мониторинга и решения ряда технологических задач. Уран относится к группе так называемых «тяжелых металлов», его соединения обладают токсичными свойствами и способны аккумулироваться живыми организмами [1]. В то же время, предельно допустимая концентрация растворенных форм урана в воде водоема составляет 0,05 мг/л [2].

Известны прямые инструментальные методы определения урана в водах, например, АЭС-ИСП и МС-ИСП [3]. Низкие пределы обнаружения этих методов в принципе обеспечивают определение элемента на уровне предельно допустимых концентраций, например, для метода МС-ИСП он составляет 2 нг/л. Однако высокое содержание органических и неорганических макрокомпонентов вод часто не позволяет определять микрокомпоненты этими методами, требуется многократное разбавление образцов, приводящее к увеличению погрешности определения и соответствующему повышению предела обнаружения. Кроме

того, стоимость соответствующего оборудования достаточно высока. Поэтому при анализе вод, в том числе при определении урана, часто применяют гибридные и комбинированные, включающие сорбционное концентрирование [4]. Для концентрирования элементов из вод в динамических условиях удобно применять сорбционные фильтры, которые обеспечивают высокие коэффициенты концентрирования за минимальное время [5].

Уран определяли непосредственно на фильтре рентгенофлуоресцентным (РФ) [6], нейтронно-активационным (НАА) [7], спектрофотометрическим (СФ) [8] методами, а также после десорбции или разложения фильтра-концентрата атомно-абсорбционным (ААС) и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) методами [9, 10]. Следует отметить, что стадии десорбции или разложения фильтра-концентрата при этом снижают экспрессность анализа и часто приводит к потерям определяемых компонентов.

Для концентрирования урана использовали импрегнированные фильтры и фильтры

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (06-03-96655-р_юг, 06-03-32178).

²Лаштабега Ольга Олеговна, научный сотрудник кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета, научный сотрудник УНПК «Аналит».

³Темердашев Зауаль Ахлоевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

⁴Сорокина Надежда Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

⁵Цизин Григорий Ильич, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

с привитыми функциональными группами на органополимерной основе. Чаще других применяли целлюлозные фильтры, характеризующиеся высокой удельной поверхностью и хорошими фильтрующими свойствами [11].

При концентрировании урана использовали диски из полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионообменниками различной основности и импрегнированные арсенатом 1 [12]. Имобилизацию реагента обеспечило наличие в молекуле реагента двух сульфогрупп. Силу закрепления реагента на ионообменниках оценивали по величине сигнала диффузного отражения после сорбции урана. Выбран слабоосновной анионообменник в хлоридной форме, так как при закреплении реагента в этом случае не происходит связывание арсоногрупп, ответственных за взаимодействие с ураном. Триацетилцеллюлозную мембрану, иммобилизованную ализариновым красным с внедренной парой тетраоктиламмония бромида, применяли в качестве сенсора для определения урана в водах [13]. Степень извлечения урана составила 98 %, предел обнаружения — 5×10^{-6} М.

Основным недостатком импрегнированных фильтров является слабая фиксация закрепленных реагентов, что может приводить к их вымыванию в динамических условиях. Несмотря на относительную простоту получения таких фильтров, это ограничивает их применение.

Наибольшее распространение для РФ определения урана в водах получили фильтры с привитыми группировками, способные извлекать ионы элемента из больших объемов раствора.

Показана возможность использования ионообменных целлюлозных фильтров Amberlite SA-2 и Amberlite WA-2 для динамического концентрирования урана из различных растворов [14]. Недостатком этого подхода является подавление сорбции урана большими количествами щелочных металлов.

Разработан метод определения урана в природных водах с предварительным концентрированием элемента на фильтрах Whatman P-81 [15]. Уран определяли непосредственно на фильтре волнодисперсионным РФ методом. Предел обнаружения составил 0,3 мкг при концентрировании элемента из 0,5 л воды.

Для тех же целей использовали фильтры-мембраны на основе сорбента Chelex-100 и фильтры Nuphan [16]. Предел обнаружения

урана составил 2 мкг/л при пропускании 250 мл анализируемого раствора.

Представляется перспективным использовать для концентрирования урана из вод ДЭТАТА-фильтры, содержащие конформационно подвижные аминокарбоксильные группировки. Показано, что такие фильтры обладают высокой динамической емкостью по отношению ко многим тяжелым металлам, способны извлекать из растворов не только ионные, но и связанные формы элементов [17, 18].

Цель настоящей работы — разработка РФ метода определения урана(VI) в природных водах, включающего стадию концентрирования элемента на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах.

1. Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 2,38 г/л готовили растворением точной навески соответствующей соли в 0,1 М ацетате аммония. Растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходного дистиллированной водой.

Для установления требуемого pH использовали 1 М ацетатный буферный раствор, 0,1 М раствор NaOH и 0,1 М раствор HCl. В качестве солевого фона использовали раствор нитрата аммония, ацетатный и цитратный буферные растворы.

Добавки уранил-иона вводили в образцы питьевых и природных вод, предварительно отфильтрованные через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Для концентрирования урана использовали ДЭТАТА-фильтры на основе целлюлозы («Экоаналитика», Москва) емкостью по функциональной группировке, составляющей 0,7–0,8 ммоль/г.

Аппаратура. Взвешивание навесок проводили на аналитических весах АW-A33 (Польша) с точностью взвешивания 0,2 мг.

Кислотность растворов контролировали pH-метром (pH-121) со стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Растворы пропускали через ДЭТАТА-фильтры, закрепленные в ячейке-держателе («Миллипор», США), с помощью перистальтического насоса Ros-Analyt (г. Санкт-Петербург).

Уран на фильтрах определяли с помощью портативного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОС-КАН («НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург).

Использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом и кристалл-анализатор LiF-200. Сигнал флуоресценции измеряли при напряжении на трубке 40 кВ и токе 0,5 мА. Условия определения урана на фильтрах: аналитическая линия $K\alpha_1(0,09110 \text{ нм, порядок отражения первый, фоновые точки } 0,085 \text{ и } 0,095 \text{ нм, время экспозиции } 60 \text{ с.})$; аналитическая линия $K\alpha_1(0,18213 \text{ нм, порядок отражения второй, фоновые точки } 0,177 \text{ и } 0,187 \text{ нм, время экспозиции } 60 \text{ с.})$.

Методика работы. Важным вопросом количественного рентгенофлуоресцентного анализа является наличие адекватных образцов сравнения, т. е. максимально соответствующих по своим физико-химическим свойствам анализируемым образцам. В настоящей работе образцы сравнения готовили двумя способами: накопыванием на фильтровальную бумагу растворов известной концентрации и сорбцией уранил-иона из растворов на ДЭТАТА-фильтрах в выбранных оптимальных условиях. На первом этапе исследований использовали образцы сравнения, приготовленные «накопыванием», выбор оптимальных условий проводили по величине аналитического сигнала.

Интенсивность аналитической линии урана в первом порядке отражения выше, чем во втором. Однако контрастность этой линии (отношение интенсивностей сигнал/шум) во втором порядке отражения несколько выше. При построении градуировочных зависимостей использовали оба варианта измерений.

После проведения концентрирования фильтры вынимали из ячейки-держателя и высушивали при комнатной температуре. Сухие фильтры закрепляли в разборной кювете, помещали в кюветное отделение спектрометра и проводили измерение рентгеновской флуоресценции урана в полученных образцах.

2. Результаты и их обсуждение

Выбор условия концентрирования. Ранее показано, что ДЭТАТА-фильтры эффективно извлекают широкий круг металлов при pH 3–8 из природных вод различного типа [17, 18]. С учетом того факта, что наибольшая степень извлечения уранил-иона наблюдается при pH 3–6 (рис. 1), в дальнейших экспериментах уран извлекали из растворов при pH 5. Использование сорбентов с конформационно подвижными группами обеспечивает количественное извлечение элементов при более

высоких скоростях пропускания раствора, чем на обычных сорбентах [19]. Экспериментально установлено, что увеличение скорости пропускания раствора до 10 мл/мин не приводит к уменьшению степени извлечения урана из растворов. В этих условиях также практически не меняется степень извлечения при увеличении объема пропускаемого раствора до 500 мл.

Уранил-ион в водных растворах образует достаточно прочные комплексы со многими анионами, что может негативно отразиться на степени извлечения урана из вод сложного состава. Так, соединения уранила по степени их диссоциации в водном растворе можно расположить в следующий ряд [1]: $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 > \text{UO}_2\text{Cl}_2 > \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 > \text{UO}_2\text{SO}_4 > \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Представлялось интересным исследовать сорбцию уранил-иона на ДЭТАТА-фильтрах из технологических растворов, содержащих до 200 г/л нитрат-, ацетат- и цитрат-ионов. Полученные данные представлены на рис. 2. Как видно, степень извлечения уранил-иона остается практически постоянной во всем исследованном диапазоне концентраций нитрат-иона. Ацетат и цитрат сильно влияют на сорбцию урана.

Метрологические характеристики определения урана. В оптимальных условиях сорбции (pH 5, скорость пропускания раствора 5 мл/мин) извлекали различные количества урана, пропуская растворы через ДЭТАТА-фильтры. Показано, что зависимость величины аналитического сигнала от содержания урана линейна в диапазоне концентраций от 2 до 100 мкг на фильтре. При регистрации сигнала в первом порядке отражения уравнение градуировочного графика — $C = 1,43 + 0,12 \times N(U)$; коэффициент корреляции составил 0,987. Во втором порядке отражения $C = -5,49 + 1,11 \times N(U)$; коэффициент корреляции 0,983. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составил 2 мкг на фильтре в первом порядке и 3 мкг во втором. При извлечении урана из 400 мл воды ($K_{\text{конц}} = 1,0 \times 10^4$) эти количества соответствуют концентрациям 0,005 и 0,0075 мг/л. Относительное стандартное отклонение единичного определения урана сорбционно-рентгенофлуоресцентным методом не превышало 0,1–0,15 при концентрации урана, превышающей 0,02 мг/л. Воспроизводимость результатов определения существенно улучшается при использовании в процессе

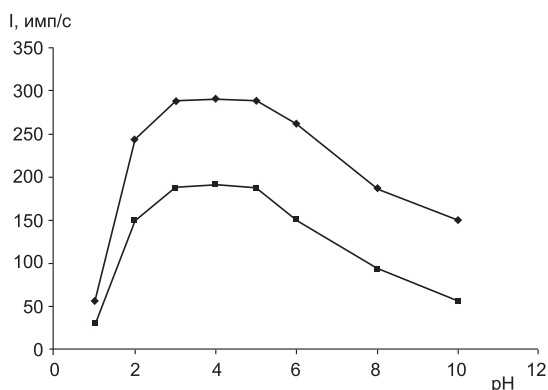


Рис. 1. Зависимость степени извлечения урана на ДЭТАТА-фильтрах от pH раствора: $V = 30$ мл; $v = 4,5$ мл/мин; $C_U = 100$ (1) и 50 (2) мкг

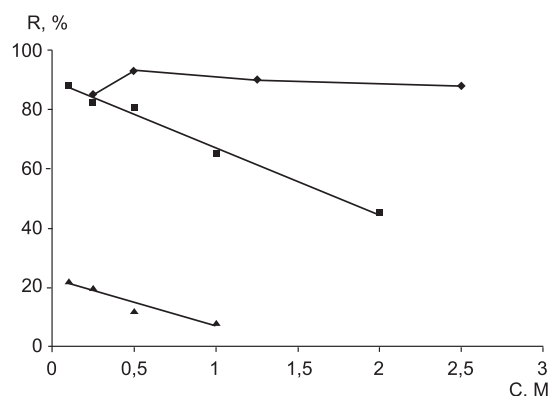


Рис. 2. Зависимость степени извлечения урана на ДЭТАТА-фильтрах от концентрации нитрата (1), ацетата (2) и цитрата (3): $V = 30$ мл; $C_U = 50$ мкг, pH 5

Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения урана в водах
($V_{\text{пробы}} = 100$ мл; $V = 5$ мл/мин; $n = 5$; $P = 0,95$)

Объект	Введено, мкг	Найдено, мкг
Морская вода (бухта Восток)	0	$0,4 \pm 0,3$
	6,0	$5,8 \pm 0,7$
	10,0	$9,7 \pm 0,7$
	50,0	48 ± 7
Питьевая вода ("Вонаква")	0	$1,1 \pm 0,6$
	6,0	$6,1 \pm 0,6$
	10,0	$8,5 \pm 0,6$

измерений вращающейся кюветы. В этом случае s_r не превышало 0,06–0,08.

Уран определяли предложенным методом в морской воде и питьевой воде "Вонаква" (таблица). Правильность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения урана в водах подтверждена методом «введено-найденно».

Выводы

Найдены условия количественного извлечения урана(VI) из растворов на целлюлозных фильтрах с привитыми аминокарбоксильными группировками (ДЭТАТА-фильтрах) в динамическом режиме. Показано, что уранил-ион количественно извлекается при pH 3–6 и скорости пропускания пробы до 10 мл/мин из объемов до 500 мл. Предложен сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения урана в водах. Градуировочная зависимость линейна при содержании урана от 2 до 100 мкг на фильтре. Предел обнаружения урана при концентрировании из 400 мл раствора составил 0,005 мг/л при измерении сигнала в первом порядке отражения и 0,0075 мг/л — во

втором. Относительное стандартное отклонение единичного определения урана не превышало 0,1–0,15 при концентрации урана, превышающей 0,02 мг/л. Правильность определения урана в питьевых и природных водах предложенным методом подтверждена методом «введено-найденно».

Литература

1. Химия урана / Под ред. Б.Н. Ласкорина, Б.Ф. Мясоедова. М.: Наука, 1989.
2. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
3. M. El Himri, A. Pastor, M. de la Guardia. Determination of uranium in tap water by ICP-MS // Fres. J. Anal. Chem. 2000. №2. P. 151.
4. Prasada Rao T., Metilda P., Mary Gladis. J. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination – an overview // Talanta. 2006. Vol. 68. P. 1047–1064.
5. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-спектроскопические методы анализа // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. №7. С. 678–698.

6. *Smits J., Nelissen J., Van Grieken R.* Comparison of preconcentration procedures for trace metals in natural waters // *Anal. Chim. Acta.* 1979. Vol. 111. P. 215–226.
7. *Landsberger S., Wu D.* Improvement of analytical sensitivities for the determination of antimony, arsenic, cadmium, indium, iodine, molybdenum, silicon and uranium in airborne particulate matter by epithermal neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1993. Vol. 167. P. 219–225.
8. *Швоева О. П., Трутнева Л. М., Саввин С. Б.* Проточные сенсорные системы на Fe, Ni и Cu // *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49. № 6. С. 574–578.
9. *Narin I., Soylak M.* Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 493. P. 205–212.
10. *Unsworth E. R., Cook J. M., Hill S. J.* Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 442. P. 141–146.
11. *Гордеева В. П., Статкус М. А., Сорокина Н. М. и др.* Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаматных комплексов на целлюлозных фильтрах // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 8. С. 834–841.
12. *Швоева О. П., Трутнева Л. М., Саввин С. Б.* Имобилизованный арсеназо I в качестве чувствительного элемента оптического сенсора для урана (VI) // *Журн. аналит. химии.* 1989. Т. 44. № 11. С. 2084–2087.
13. *Safavi A., Bagheri M.* A novel optical sensor for uranium determination // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 530. P. 55–60.
14. *Писарева В. П., Цизин Г. И., Золотов Ю. А.* Фильтры для концентрирования элементов из растворов // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 10. С. 1014–1032.
15. *Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
16. *Van Grieken R.* Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques // *Anal. Chim. Acta.* 1982. Vol. 143. P. 3–34.
17. *Серегина И. Ф., Цизин Г. И., Шильников А. М. и др.* Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в водах // *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 48. № 1. С. 166–175.
18. *Varshal G. M., Velyukhanova T. K., Pavlutsкая V. I. et al.* DETATA-filters for metal preconcentration and multielement determination in natural waters // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1994. Vol. 57. P. 107–124.
19. *Веницианов Е. В., Ковалев И. А., Цизин Г. И.* Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // *Теория и практика сорбционных процессов: Межвузовский сб. науч. трудов. Вып. 23.* Воронеж: Воронежский госуниверситет. 1998. С. 24–40.

Статья поступила 1 декабря 2006 г.

Кубанский государственный университет

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

© Лаштабега О. О., Темердашев З. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И., 2006