

УДК 543.427.2 : 543.054

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И УРАНА
В ВОДАХ***Лаштабега О. О.¹, Темердашев З. А.², Сорокина Н. М.³, Цизин Г. И.⁴*

X-RAY FLUORESCENCE DETECTION OF ALUMINUM AND URANIUM IN WATER

Lashtaberga O. O., Temerdashev Z. A., Sorokina N. M., Tsyzin G. I.

Conditions for aluminum and uranium preconcentration out of solutions on thin-layer cellulose filters were found. Uranium was recovered on the filters with grafted aminocarboxylic groups (DETATA), aluminum on the hydrophobised cellulose filters as the complexes with 8-hydroxyquinoline. The X-ray fluorescence methods were offered aimed to detect these elements in water. Detection limits were achieved at 0.004 ppm for uranium and at 0.03 ppm for aluminum. Accuracy of the method was proved by the analysis of spiked river, sea, mineral and tap water.

Введение

Современные задачи определения токсичных элементов в объектах окружающей среды, пищевом сырье и пищевых продуктах успешно решают с использованием комбинированных методов, включающих стадию концентрирования. Наиболее перспективным представляется применение динамического сорбционного концентрирования как наиболее экспрессного и технологичного.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) является одним из широко применяемых инструментальных методов определения элементного состава природных и промышленных материалов — благодаря простоте аппаратного оформления (особенно в последние годы), возможности одновременного многоэлементного определения, высокой воспроизводимости и относительно низкой стоимости анализа. Вместе с тем, для его широкого применения при анализе большого количества материалов, объектов окружающей среды требуется решение вопросов повышения чувствительности метода при определении низких содержания элементов.

Сорбционные методы концентрирования хорошо сочетаются с рентгенофлуоресцентной спектроскопией. Обычно анализу подвергают твердые концентраты. Общим требованием к сорбентам является отсутствие в их составе элементов с большими атомными номерами, а также однородность концентратов и относительная простота подготовки проб к анализу.

При рентгенофлуоресцентном определении элементов в качестве подложки удобно использовать органополимерные фильтры, так как флуоресценция элементов фильтра (С, Н, N, О) не попадает в регистрируемый спектр, малая толщина и низкая плотность фильтров минимизирует поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучения.

В качестве полимерной матрицы при получении сорбционных фильтров с привитыми группировками наибольшее применение нашла целлюлоза [1–9]. Реакционная способность гидроксильных групп целлюлозы позволяет осуществлять синтез разнообразных комплексообразующих сорбентов. Целлюлоза, в отличие от большинства синтетических полимеров, обладает высокой проницаемостью и удельной поверхностью, что облегчает ее модификацию и

¹Лаштабега Ольга Олеговна, научный сотрудник кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

²Темердашев Зауаль Ахлович, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета. E-mail: temza@kubsu.ru

³Сорокина Надежда Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

⁴Цизин Григорий Ильич, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

улучшает кинетические характеристики сорбентов, полученных на ее основе. Синтезированы целлюлозные фильтры с азот-, кислород- и серосодержащими функциональными группами — группами иминодиуксусной кислоты (ИДА-фильтры) [1], метилиминодиуксусной кислоты (МИДА-фильтры) [5], этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-фильтры) [6–8], диэтилентриаминпентауксусной кислоты [2, 3], триэтилентетраминпентауксусной кислоты [9], диэтилентриамина [2], дитиокарбаминатов [2, 4], хромотроповой кислоты [10], сульфосалициловой кислоты [10], 8-гидроксихинолина [4], 1-(2-оксифенилазо)-2-нафтола [10], 4-(2-пиридилазо)резорцина [10], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола [4] и др.

Наиболее эффективными оказались фильтры с диэтилентриаминтетраацетатными группировками (ДЭТАТА-фильтры) [2, 3]. Основные солевые компоненты вод (щелочные и щелочноземельные металлы) сбрасываются при концентрировании на таких фильтрах на 99%. Ионы Cd, Co, Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni, Pb, V(IV) и Zn количественно извлекаются при pH 3–8 из 0,1–1,0 л при скорости пропускания раствора 10–14 мл/мин.

Недостатком фильтров с привитыми группировками является трудоемкость их получения, например, для синтеза ДЭТАТА-фильтров проводят 3-х стадийный органический синтез [11]. С этой точки зрения перспективным представляется использование фильтров других типов — импрегнированных органическими реагентами, а также фильтров, извлекающих предварительно полученные в растворе формы элементов.

Целью настоящей работы являлось исследование сорбции урана на ДЭТАТА-фильтрах и алюминия в виде 8-гидроксихинолина на целлюлозных фильтрах, импрегнированных парафином, а также разработка высокочувствительных сорбционно-рентгенофлуоресцентных методов определения этих элементов в водах.

1. Материалы и методы исследования

Растворы и реагенты. Растворы урана и алюминия готовили растворением точных навесок солей $AlCl_3$ и $UO_2(NO_3)_2$ в дистиллированной воде и 0,1 М ацетате аммония, соответственно. Растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходных дистиллированной водой. Раствор 8-гидроксихинолина готовили растворением навески вещества в дистиллированной воде. Парафин растворяли в гексане.

Гидрофобизированные фильтры получали обработкой целлюлозных фильтров «синяя лента» 5%-ным раствором парафина в гексане.

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

Для установления требуемого pH использовали 1 М ацетатный буфер, 0,1 М раствор NaOH и 0,1 М раствор HCl.

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

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

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

Алюминий и уран на фильтрах определяли с помощью портативного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН Макс GV («НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург).

Методика работы. Растворы пропускали через гидрофобизированные и ДЭТАТА-фильтры, закрепленные в ячейке-держателе («Миллипор», США), с помощью перистальтического насоса Ros-Analyt (г. Санкт-Петербург). При концентрировании алюминия использовали процедуру смешения растворов в потоке непосредственно перед фильтром-сорбентом (рис. 1).

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 элементов в полученных образцах.

2. Результаты и их обсуждение

Выбор условий концентрирования элементов. Важным вопросом количественного рентгенофлуоресцентного анализа является наличие адекватных образцов сравнения, максимально соответствующих по своим физико-химическим свойствам анализируемому образцу. В настоящей работе образцы сравнения готовили двумя способами: накоплением на фильтровальную бумагу растворов известной концентрации и сорбцией алюминия и уранил-иона из растворов на фильтрах

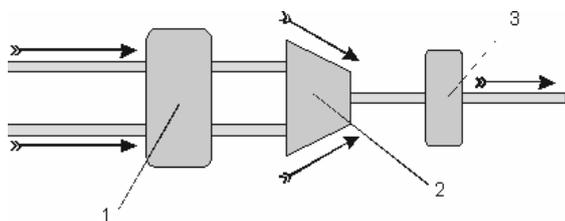


Рис. 1. Установка для извлечения 8-гидроксихиналилатных комплексов элементов на целлюлозных фильтрах в динамических условиях. 1 — перистальтический насос; 2 — тройник для смешивания растворов; 3 — ячейка-держатель фильтра

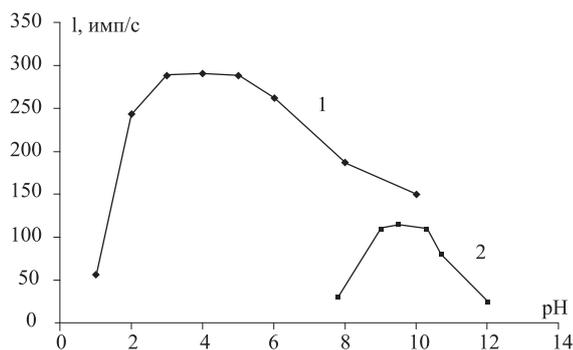


Рис. 2. Зависимости интенсивности аналитического сигнала алюминия (1) и урана (2), извлеченных на фильтре, от pH раствора. Сорбция алюминия на гидрофобизированных фильтрах: $V = 30$ мл; $v_{\text{реагента}} = 4,5$ мл/мин; $c_{\text{реагента}} = 0,002$ М, $v_{\text{пробы}} = 0,9$ мл/мин, $c_{\text{Al}} = 100$ мкг. Сорбция урана на ДЭТАТА-фильтрах: $V = 30$ мл; $v = 4,5$ мл/мин; $c_U = 100$ мкг

в выбранных оптимальных условиях. На первом этапе исследований использовали образцы сравнения, приготовленные «накапыванием», выбор оптимальных условий проводили по величине аналитического сигнала.

Предварительные исследования показали, что концентрация 8-гидроксихинолина, достаточная для извлечения сотен микрограммов алюминия на гидрофобизированных фильтрах, составляет 0,002 М при скорости потока пробы 0,9 мл/мин, реагента — 5,4 мл/мин.

Исследована сорбция алюминия от pH раствора (рис. 2). Показано, что наибольшая степень извлечения достигается при pH 9,0–10,5. Ионная сила раствора не оказывает существенного влияния на сорбцию, алюминий извлекается и из 1 М растворов хлорида натрия. Показано также, что степень извлечения алюминия не меняется при увеличении объема анализируемого раствора до 100 мл.

Ранее показано, что ДЭТАТА-фильтры эффективно извлекают широкий круг металлов при pH 3–8 из природных вод различного типа [2, 3, 11]. С учетом того факта, что наибольшая степень извлечения уранил-иона наблюдается при pH 3–6 (рис. 2), 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 [3]. 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.

Метрологические характеристики определения элементов. Уравнения градуировочных зависимостей при сорбционно-рентгенофлуоресцентном определении алюминия и урана, а также пределы обнаружения элементов на фильтрах представлены в табл. 1.

Относительное стандартное отклонение единичного определения алюминия при его содержании на фильтре в интервале 10–20 мкг составило 0,04–0,05. При тех же содержаниях урана воспроизводимость определения была несколько хуже, s_r составило 0,1.

Разработанные методы применены для анализа вод различных типов (табл. 2). Правильность определения элементов подтверждали методом «введено-найдено». Полученные результаты подтвердили отсутствие систематической погрешности.

Литература

1. Ping L., Matsumoto K., Fuwa K. Internal standardization in energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometric determination of trace elements in urine after preconcentration with a chelating filter // *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. P. 1819–1821.
2. Цизин Г. И., Серегина И. Ф., Сорокина Н. М., Формановский А. А., Золотов Ю. А. Рентгенофлуоресцентное определение токсичных элементов в водах с использованием сорбционных фильтров // *Заводская лаборатория.* 1993. Т. 59. № 10. С. 1–5.

Таблица 1. Метрологические характеристики определения алюминия и урана

Элемент	Коэффициент корреляции	C = A×I + B		Предел обнаружения,	
		A	B	мкг/фильтр	мкг/мл
алюминий	0,948	1,33	41,1	3	0,03*
уран	0,987	0,12	1,4	2	0,004**

* При концентрировании из 100 мл образца.

** При концентрировании из 500 мл образца.

Таблица 2. Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения алюминия и урана в водах (V_{пробы} = 100 мл; n = 5; P = 0,95)

Вода	Определяемый элемент	Введено, мкг	Найдено, мкг
Морская (бухта Восток)	U	0	0,4 ± 0,3
		6,0	5,8 ± 0,7
		10,0	9,7 ± 0,7
		50,0	48 ± 7
Питьевая («Волна»)»	U	0	1 ± 1
		6,0	6,1 ± 0,6
		10,0	9,7 ± 0,6
Речная (р. Москва)	Al	0	10 ± 1
		20	32 ± 5
		40	63 ± 7
Водопроводная	Al	0	4 ± 3
		20	21 ± 4
		40	42 ± 5
Минеральная («Боржом»)»	Al	0	1 ± 1
		20	23 ± 3
		40	39 ± 5

3. Varshal G. M., Velyukhanova T. K., Pavlutsкая V. I., Starshinova N. P., Formanovsky A. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. DETATA-filters for metal preconcentration and multielement determination in natural waters // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1994. Vol. 57. P. 107–124.
4. 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.
5. Gennaro M. C., Sarzanini C., Mentasti E., Baiocchi C. Use of methyliminodiacetic acid bound to cellulose for preconcentration and determination of trace-metal cations // Talanta. 1985. Vol. 32. № 10. P. 961–966.
6. Gennaro M. C., Mentasti E., Sarzanini C. EDTA bound on cellulose for the preconcentration of metal traces. // New J. of Chem. 1986. Vol. 10. № 2. P. 107–110.
7. Häubl G., Wegscheider W., Knapp G. Preparation of cellulose filters with covalently bound dithiocarbamate, 8-hydroxyquinoline and aminocarboxylic acid functional groups // Angew. Makromol. Chem. 1984. Vol. 121. P. 209–222.
8. Цизин Г. И., Формановский А. А., Михура И. В., Евтижова Г. А., Соколов Д. П., Маров И. Н. Комплексы меди (II) с конформационно подвижными аминокарбоксильными полимерными лигандами // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 4. С. 960–966.
9. Burba P., Rocha J., Klockow D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: investigations by means of an ion exchange-based flow procedure // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. Vol. 349. P. 800–807.
10. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 171 с.
11. Tsysin G. I., Mikhura I. V., Formanovsky A. A., Zolotov Yu. A. Cellulose fibrous sorbents with conformationally flexible aminocarboxylic groups for preconcentration of metals // Mikrochim. Acta. 1991. III. P. 53–60.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный метод, сорбционный метод концентрирования

Статья поступила 13 января 2008 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва

© Лаштабега О. О., Темердашев З. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И., 2008