

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Разработана экспрессная рентгенофлуоресцентная методика определения брома в природных водах. Излучатели готовят нанесением 0,200 см³ воды на диск фильтровальной бумаги «синяя лента» диаметром 4 см; содержание брома определяют способом стандарта-фона. Предел обнаружения брома $C_{0,997} = 4$ мг/дм³; прецизионность удовлетворяет требованиям ГОСТ 27384-2002; значимые систематические погрешности в результатах отсутствуют; продолжительность анализа одной пробы 25-30 мин.

Введение

Химические методики определения брома в природных водах, как правило, длительны и трудоемки, так как требуют устранения мешающего влияния хлора, присутствующего в водах в больших количествах, и некоторых других ионов [1]. Рентгеновские спектры хлора и брома существенно удалены друг от друга по шкале длин волн, поэтому рентгеноспектральное определение брома в присутствии хлора не вызывает особых затруднений. Целью настоящей работы явилось создание экспрессной рентгенофлуоресцентной методики определения брома в водах и применение ее для анализа природных вод Прибайкалья. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) жидких излучателей имеет ряд недостатков. Например, под воздействием рентгеновского излучения возможно образование осадков, особенно при анализе насыщенных растворов; РФА агрессивных жидкостей приводит к порче дорогостоящего оборудования. Поэтому при подготовке жидких проб к РФА их часто переводят в сухое состояние. Самым простым способом такого перевода является нанесение жидкости на какую-либо подложку [2]. Этот способ пробоподготовки выбрали для определения брома в природных водах, применив в качестве подложки фильтры «синяя лента», которые согласно [3] наиболее пригодны для приготовления излучателей из растворов при проведении РФА.

О.М. Карпукова*,

кандидат
химических наук,
доцент, Иркутский
государственный
университет путей
сообщения
(ГОУ ВПО «ИрГУПС»)

С.А. Неретина,
инженер-радиолог
Сосновгеологии,
Байкальский филиал
ФГУП «Урангео»

М.В. Ставицкая,
аспирантка
химического факуль-
тета, Иркутский
государственный
университет
(ГОУ ВПО «ИГУ»)

Л.А. Минеева,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
гидрологии и охраны
водных ресурсов,
Иркутский
государственный
университет
(ГОУ ВПО «ИГУ»)



Материалы и методы исследования

При выполнении работы использовали рентгеновский спектрометр VRA-30 (фирма Carl Zeiss), источником первичного излучения служила рентгеновская трубка с W-анодом, работающая в режиме: напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА. Для выделения спектральных линий использовали кристалл-анализатор LiF(200), рентгеновское излучение регистрировали сцинтилляционным детектором, время регистрации 60 с. Аналитической линией служила ВгК α -линия (длина волны $\lambda = 0,1040$ нм); рядом с ней ($\lambda = 0,1008$ нм) регистрировали интенсивность ($I_{\text{фр}}$) фона. Чистую интенсивность ВгК α -линии ($I_{\text{Вг}}$) рассчитывали по формуле:

$$I_{\text{Вг}} = I_{\text{Вг+ф}} - kI_{\text{фр}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{Вг+ф}}$ – интенсивность ВгК α -линии, измеренная совместно с фоном; k – коэффициент, характеризующий отличие интенсивности фона на месте ВгК α -линии и рядом с ней. Значение k устанавливали с помощью

* Адрес для корреспонденции: okarpukova@yandex.ru

холостого излучателя, роль которого выполнял диск чистой фильтровальной бумаги:

$k = I_{ф0}/I_{фр0}$, где $I_{ф0}$ и $I_{фр0}$, соответственно - интенсивности рентгеновского излучения на месте ВгК α -линии и рядом с ней, измеренные от холостого излучателя.

Для приготовления излучателей использовали бумажные фильтры «синяя лента» диаметром 11 см (ТУ 6-09-1678-95). Методику градуировали с помощью синтетических растворов, которые готовили смешиванием исходных растворов NaCl (200 г/дм³), KBr (1,488 г/дм³) и K₂SO₄ (83,869 г/дм³). Исходные растворы получали растворением навесок NaCl (хч), KBr (чда) и K₂SO₄ (хч) в дистиллированной воде. При оценке правильности методики использовали стандарт-титр бромистого калия 0,1 N (ТУ 2642-001-49415344-99).

Подготовка проб к анализу. Из фильтра «синяя лента» вырезали диск диаметром ~5 см и закрепляли в специальном держателе из органического стекла, изготовленного в виде пялец с внутренним диаметром 4 см. В центр диска с помощью микропипетки наносили определенный объем пробы воды и по мере распространения жидкости по бумаге осторожным поворотом колец держателя натягивали ее, не допуская разрыва. Держатель вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф, нагретый до 60-70 °С, и выдерживали 10-15 мин до полного удаления влаги.

Высушенный диск обрезают до размера прободержателя спектрометра и использовали в качестве излучателя.

Испытали возможность приготовления излучателей из 0,150 см³ и 0,200 см³ воды, используя в качестве анализируемых материалов природные рассолы, содержащие 20-25 мг/дм³ брома. Установили, что при нанесении на фильтр 0,200 см³ рассола по-

Ключевые слова:

природная вода,
бром,
рентгенофлуоресцентный анализ

решности эксперимента в 1,5 раза меньше, чем при использовании 0,150 см³. Основной причиной снижения погрешностей является уменьшение статистической погрешности счета импульсов, поэтому объем пробы, необходимый для приготовления излучателей, выбрали равным 0,200 см³.

Результаты и их обсуждение

С помощью эксперимента, спланированного по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа [4], оценили погрешности подготовки проб к РФА. Для этого использовали группу проб природных вод, которые по предварительной оценке содержания брома разбили на два диапазона - 1-10 мг/дм³ (I диапазон) и 10-100 мг/дм³ (II диапазон), так как для них установлены различные нормы погрешности результатов анализа [5]. Для каждого излучателя получили по 2 значения интенсивности $I_{Вг}$. Такое планирование эксперимента позволило разложить его суммарную погрешность (коэффициент вариации V_{Σ}) на составляющие:

$$(V_{\Sigma})^2 = (V_{изм})^2 + (V_{пп})^2, \quad (2)$$

где $V_{изм}$ – коэффициент вариации, характеризующий погрешность измерения аналитического сигнала от одного излучателя, он зависит от стабильности работы аппаратуры, статистической погрешности счета импульсов и идентичности установки излучателя в спектрометр; $V_{пп}$ – коэффициент вариации, характеризующий погрешность пробоподготовки, он обусловлен вариациями плотности фильтров, неточностью отбора объема пробы воды, неоднородностью распределения жидкости по фильтру.



Таблица 1

Результаты дисперсионного анализа погрешности эксперимента

Параметр (способ РФА)	Обозначение погрешности	Оценка погрешности, % для диапазона	
		I	II
I_{Br} (ПВС)	$V_{изм}$	19	8,1
	$V_{пп}$	15	5,9
	V_e	24	10,0
$I_{Br}/I_{фр}$ (СФ)	$V_{изм}$	20	9,5
	$V_{пп}$	н/з	н/з
	V_e	20	9,5
Допустимая погрешность	V_d	15	12,5

Примечание: н/з – погрешность статистически незначима

В табл. 1 представлены результаты дисперсионного анализа для двух аналитических параметров - интенсивности I_{Br} (способ прямого внешнего стандарта (ПВС)) и отношения $I_{Br}/I_{фр}$ (способ стандарта-фона (СФ)). Использование двух параметров продиктовано тем, что один из них ($I_{Br}/I_{фр}$) позволяет учитывать вариации поверхностной плотности излучателей (P_S), а другой (I_{Br}) – нет. Как и ожидалось, погрешности пробоподготовки оказались значимыми при использовании параметра I_{Br} и незначимыми для параметра $I_{Br}/I_{фр}$. В обоих случаях значения $V_{пп}$ не превысили допустимые погрешности, но для первого диапазона выше нормы оказались погрешности измерений $V_{изм}$ из-за большой статистической погрешности счета импульсов. Их величину можно снизить в 1,4-2 раза, увеличив в 2-4 раза время или кратность измерения аналитических сигналов. Для снижения погрешности пробоподготовки из одной пробы следует готовить 2-4 излучателя.

В целом, более низкая суммарная погрешность эксперимента получена при использовании параметра $I_{Br}/I_{фр}$, но это преимущество невелико, так как основной вклад в V_{Σ}

вносит коэффициент вариации $V_{изм}$, который для параметра $I_{Br}/I_{фр}$ немного выше. Выбор способа анализа, градуирование методики. Теоретическим путем оценили величину возможных систематических погрешностей в результатах определения брома в природных водах. При этом воспользовались данными о химическом составе и минерализации вод Прибайкалья. Установили, что для $BrK\alpha$ -линии излучатели, полученные нанесением 0,200 см³ воды на бумажный фильтр, можно считать «тонкими» с погрешностью 10 %. В этом случае зависимость интенсивности I_{Br} от массовой доли брома (C_{Br}) в излучателе в монохроматическом приближении можно представить формулой [6]:

$$I_{Br} = K C_{Br} P_S, \quad (3)$$

где K – постоянный коэффициент, включающий физические константы. Из формулы (3) следует, что основным источником погрешностей результатов РФА может быть изменение P_S излучателей за счет колебаний плотности фильтров, изменения минерализации природных вод и погрешностей пробоподготовки. Замена в выражении (3) массовой доли C_{Br} брома в излучателе на его объемную концентрацию C_{Br}^V в природной воде позволяет учесть только вариации минерализации.

Для проверки этого предположения моделировали состав 10 излучателей, полученных нанесением растворов, содержащих KBr , K_2SO_4 и $NaCl$, на диски фильтровальной бумаги. Содержание компонентов в растворах варьировало в пределах (г/дм³): K_{Br} 0,0089-0,1489; K_2SO_4 1,089-27,219; $NaCl$ 4-130. Для модельных излучателей рассчитали теоретические интенсивности $BrK\alpha$ -линии (I_{Br}^T) [7] и установили, что I_{Br}^T и C_{Br}^V связаны прямолинейной зависимостью, разброс точек вокруг которой характеризуется коэффициентом вариации $V_0 = 2,4\%$, что существенно меньше V_d (табл. 1). Затем в значения P_S излучателей внесли

Таблица 2

Оценка повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики

МХ	Диапазон содержаний, мг/дм ³	Оценка дисперсии, V^2	Число степеней свободы f	V, %	V_d , %
Повторяемость	4–10	0,021656	23	15	15
	10–40	0,006905	119	8,3	12,5
	40–100	0,002200	23	4,7	12,5
Внутрилабораторная прецизионность	4–10	0,014738	11	12	15
	10–40	0,005360	34	7,3	12,5
	40–100	0,001353	11	3,7	12,5

случайные погрешности, изменяющиеся в пределах $\pm 12\%$, что соответствует реальным вариациям P_S , и вновь рассчитали I_{Br} . Разброс точек вокруг прямой в этом случае характеризовался коэффициентом вариации $V_0 = 9,1\%$. Следовательно, использование способа прямого внешнего стандарта, основанного на зависимости $C_{Br}^V = f(I_{Br})$, может привести к снижению точности результатов РФА. Поэтому для определения брома в природных водах предпочтительнее использовать способ стандарта-фона, учитывающий нестабильность P_S излучателей. Для экспериментальной проверки теоретических выводов и градуирования методики РФА приготовили 7 синтетических растворов, содержащих KBr , K_2SO_4 и $NaCl$ в указанных выше диапазонах. Из каждого синтетического раствора получили по два излучателя, каждый из которых измерили 6 раз. Эксперимент показал, что оптимальные градуировочные зависимости соответственно для способов ПВС и СФ имеют вид:

$$C_{Br}^V = a + b(I_{Br}) + c(I_{Br})^2; \quad (4)$$

$$C_{Br}^V = a + b(I_{Br}/I_{фр}) + c(I_{Br}/I_{фр})^2. \quad (5)$$

Коэффициенты a , b и c этих зависимостей определяли методом наименьших квадратов. Значения V_0 равны $9,1\%$ и 4% , соответственно, для уравнений (4) и (5), то есть меньшую погрешность аппроксимации обеспечил способ стандарта-фона, что согласуется с теоретическими выводами. Этот способ положили в основу рентгенофлуоресцентной методики определения брома в природных водах.

Метрологические исследования методики. Предел обнаружения $C_{0,997}$ брома в природных водах установили с помощью 3σ -критерия [4], он составил $C_{0,997} = 4 \text{ мг/дм}^3$.

Для оценки метрологических характеристик (МХ) повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики использовали алгоритм, описанный в [4]. Анализ выполняли два аналитика, каждый из них независимо готовил градуировочные образцы, начиная с приготовления исходных растворов, и для нанесения воды использовал отдельную партию фильтров «синяя лента». Для каждой пробы воды каждый аналитик получал по 3-4 результата анализа, при этом каждый результат был средним арифметическим из 3-4 единичных измерений содержания брома. Оценки МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики РФА приведены в табл. 2.

Как видно, диапазон определяемых содержания брома по постоянству МХ повторяемос-

Таблица 3

Оценка правильности методики

Характеристика и ее размерность	Значение характеристики для пробы	
	1	2
Минерализация воды, г/дм ³	6,0	122,4
$V_{0+д}/V_0^*$	1,1	1,5
C_0 , мг/дм ³	6,1	33,5
$C_{0+д}$, мг/дм ³	11,9	48,7
M_0 , мг	0,061	0,335
$M_{0+д}$, мг	0,131	0,730
$M_{д}$, мг	0,08	0,40
$ K_{к} $, мг	0,010	0,005
K , мг	0,013	0,04

* V_0 – объем пробы воды до введения добавки;

$V_{0+д}$ – объем пробы воды после введения добавки.

Таблица 4

Результаты определения брома в природных водах

Проба	Минерализация, г/дм ³	Содержание*, мг/дм ³
Курорт «Русь»	5,95	6,7±0,9
Санаторий «Усолье»	42,3	10,1±0,7
Санаторий «Металлург»	43,1	15,6±1,2
Санаторий «Новые Нукуты»	53,5	25,5±1,9
Санаторий «Таежный»	77,9	25,1±1,9
Санаторий «Усть-Кут»	122,4	32,0±2,4
Ордайская 1В	109,0	69±3
Ордайская 2В	4,25	не обнаружено
Препарат 1	57,1	32,0±2,7
Препарат 2	38,9	22,1±1,9
Препарат 3	30,5	16,7±1,4
Препарат 4	25,0	14,8±1,3

* Средние значения содержания брома в пробах рассчитывали по 3 или 4 результатам РФА, доверительные интервалы устанавливали при $P = 0,95$.

ти и внутрилабораторной прецизионности разбивается на 3 поддиапазона; полученные значения соответствующих коэффициентов вариации не превышают допустимых.

Правильность методики оценили методом добавок [4]. Для введения добавок выбрали 2 пробы воды с разным содержанием брома и разной минерализацией. В каждую пробу 4 раза независимо ввели добавку брома с помощью разбавленного в 100 раз стандарт-титра бромистого калия 0,1 N. Из проб с добавкой и без добавки приготовили по 4 излучателя и проанализировали способом СФ. В табл. 3 приведены результаты определения концентраций брома в пробах без добавки C_0 , с добавкой $C_{0+д}$, соответствующи-

щие массы брома M_0 и M_{0+d} , масса добавки M_d , норматив контроля K и результат контроля K_K :

$$K_K = M_{0+d} - M_0 - M_d \cdot (6)$$

Норматив K рассчитывали согласно [4], используя доверительную вероятность $P=0,95$ и оценки внутрилабораторной прецизионности методики (табл. 2), на фоне которых погрешности приготовления раствора стандарт-титра и введения добавки в пробы оказались статистически незначимыми. Данные табл. 3 показывают, что для обеих проб $|K_K| < K$, следовательно значимые систематические погрешности в результатах РФА отсутствуют.

Заключение

Таким образом, оценки прецизионности и правильности показали, что разработанную методику можно использовать для определения брома в природных водах. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы, составляет 25-30 мин.

Применение методики для анализа природных вод Прибайкалья. С помощью разработанной методики определяли содержание брома в природных водах, отобранных в санаторно-курортных зонах Иркутской области и в 4 лечебных препаратах, получаемых разбавлением воды Ордайская 1В водой Ордайская 2В в отношении 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Из результатов РФА, представленных в табл. 4, следует, что методика может успешно применяться для анализа лечебных при-

родных вод с повышенным содержанием брома, минерализация которых изменяется в широких пределах.

Литература

1. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Изд-во «Недра», 1970. 488 с.
2. Смагунова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ растворов / А. Н. Смагунова, Е.Н. Базыкина // ЖАХ. 1985. Т. 40, № 6. С. 773-788.
3. Базыкина Е.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ растворов, нанесенных на слабопоглощающую подложку. Автореф. дис.....к-та хим. наук. Иркутск, 1984. 22 с.
4. Смагунова А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2008. 339 с.
5. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2008. 10 с.
6. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
7. Павлинский Г.В. Вычислительное моделирование аналитических ситуаций при рентгенофлуоресцентном определении толщины и состава покрытий / Г.В. Павлинский, Л.В. Паньков // Дефектоскопия. 1993. № 12. С. 72-82.

О.М. Karpukova, S.A. Neretina, M.V. Stavitskaya, L.A. Mineeva

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF BROMINE IN NATURAL WATERS

X-ray technique by an express determination of bromine in natural waters has been developed. Radiators are prepared applying the 0.200 cm^3 of water on the filter paper disc «Sinaya lenta» (4 cm in diameter)

bromine content being estimated by standard. The detection limit of bromine is $C_{0,997} = 4 \text{ mg/dm}^3$; precision meets the requirements of GOST 27384-2002; there are no significant systematic errors in the

results, the duration of the analysis of one sample is 25-30 minutes.

Key words: natural water, bromine, X-ray fluorescence analysis