

Рентгенофлуоресцентное определение **ГЕРМАНИЯ, МЫШЬЯКА И УРАНА** В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ СМЕСЯХ ОКСИДОВ

Предложены методики рентгенофлуоресцентного определения Ge, As и U в водных растворах без предварительного выделения элементов, не уступающие по предельным возможностям спектрофотометрическому определению и превосходящие его по простоте пробоподготовки и экспрессности. Чувствительность определения увеличивается в ряду As-Ge-U, причем она в тридцать раз больше по сравнению с определением в смесях оксидов. Выявлено завышение результатов определения As в присутствии U, устраняемое способом добавок.



Введение

На кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского синтезируются и исследуются минералоподобные соединения урана. Важнейшей областью их изучения является исследование поведения указанных соединений в водных средах. С этой целью готовят насыщенные в желаемых условиях растворы и, в частности, определяют концентрацию интересующих элементов в них. В этой связи представляет интерес использовать такие аналитические методы, которые позволяют определять сразу несколько элементов в одной жидкой пробе с минимальными затратами.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из элементных инструментальных методов химического анализа, обладающий такими достоинствами, как широкий круг определяемых элементов и концентраций, достаточные чувствительность и точность результатов, минимальная пробоподготовка, экспрессность и другими. Следует отметить,

Р.В. Абражеев*,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

О.В. Нипрук,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

что наиболее широко РФА применяется при анализе объектов в твердом агрегатном состоянии. Так, в последние несколько лет метод использован при определении ряда металлов и неметаллов в горных породах [1], почвах [2], сплавах [3], полимерах [4], объектах органического происхождения [5]. Даже в тех случаях, когда аналит изначально находится в жидкой среде, часто предварительно извлекают его из раствора и анализируют твердый образец; с этой целью применяют жидкостную экстракцию с последующим полным выпариванием экстрагента [6], сорбцию на твердых носителях [7], катодное восстановление [8]. Прямой анализ водных сред реализован в относительно небольшом числе работ; так в [9] выполнено определение ртути в образцах сточных вод; авторы [10] определяли селен в почвенных и дождевых водах; определение фтора в растворах выполнено в работе [11]; в [12] определено

* Адрес для корреспонденции: abrazheev@rambler.ru

содержание кальция в грудном молоке. Таким образом, использование РФА для анализа растворов само по себе актуально с точки зрения изучения его возможностей и сравнения с анализом твердых объектов. Кроме того, анализ жидких сред этим методом имеет предпочтение по сравнению с их анализом классическими химическими и некоторыми инструментальными методами в тех случаях, когда пробы непрозрачны, либо имеют значительную вязкость.

Цель данной работы заключалась в разработке методик определения германия, мышьяка и урана в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом и исследовании их возможностей. Основные задачи состояли в определении рабочих диапазонов концентраций, предельных возможностей, изучении взаимного мешающего влияния при определении указанных элементов в растворе и сравнении методик определения указанных элементов в растворах и в твердых образцах.

Материалы и методы исследования

Запасный раствор урана готовили растворением нитрата уранила в дистиллированной воде. Запасные растворы германия и мышьяка готовили, растворяя навески оксидов GeO_2 и As_2O_3 в минимальном необходимом объеме раствора гидроксида натрия и разбавляя до требуемого объема. Навески реактивов взвешивали на аналитических весах ВЛР-200г-М. Рабочие растворы урана, мышьяка и германия готовили, разбавляя запасные растворы дистиллированной водой, подкисляя азотной кислотой до ее концентрации 10^{-3} моль/л с целью предотвращения гидролиза. Таким образом, формы нахождения определяемых элементов в анализируемых растворах – это аквазированные уранил-ионы, а также молекулярные и ионные формы германиевой и мышьяковистой кислот. Твердые образцы готовили, смешивая в желаемом соотношении оксиды указанных элементов и перетирая их в агатовой ступке с добавлением этанола в течение часа. Используемые реактивы имели квалификацию чистоты х.ч.

Аналитический сигнал измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS фирмы Shimadzu. Для этого аликвоты рабочих растворов объемом 5,0 мл или твердые порошкообразные образцы массой 150 мг помещали в цилиндрическую фторопластовую кювету, дно которой затянато полипропиленовой пленкой, проницаемой для рентгеновских лучей, и устанавливали в прибор, после чего измеряли интенсивность

Н.С. Годованова,
аспирант кафедры
аналитической химии
химического
факультета,
ФГБОУ ВПО
«Нижегородский
государственный
университет
им. Н.И. Лобачевского»

рентгеновской флуоресценции в выбранных условиях. Управление прибором, сбор и обработку результатов измерений проводили с помощью программного обеспечения спектрометра, установленного на персональном компьютере. Условия определения и аналитические линии элементов представлены в *табл. 1*.

Результаты и их обсуждение

С использованием рабочих растворов германия, мышьяка и урана с концентрациями от 10^{-2} до 10^{-6} моль/л построили градуировочные зависимости для определения указанных элементов. Уравнения градуировочных зависимостей представлены в *табл. 2*.

Из *табл. 2* следует наличие прямопропорциональной зависимости между скоростью счета и концентрацией определяемых элементов в выбранном диапазоне. Коэффициент чувствительности при определении урана обладает наибольшей величиной. Аналогичные коэффициенты при определении германия и мышьяка различаются в пять раз. Это объясняется тем, что хотя германий и мышьяк занимают соседние места в IV периоде периодической системы элемен-

Таблица 1

Условия определения и аналитические линии элементов (EDX-900HS, напряжение на трубке 50 кВ, время счета импульсов 100 с)

Элемент	Аналитическая линия	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
Ge	K_{α}	9,88	9,64-10,14
As	K_{β}	11,72	11,48-11,98
U	L_{α}	13,62	13,38-13,88

Таблица 2

Уравнения градуировочных зависимостей для определения германия, мышьяка и урана в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
U	$I=(662,2 \pm 2,1) C$ ($I=(2782 \pm 9)$)	0,999
Ge	$I=(421 \pm 13) C$ ($I=(57,7 \pm 1,8) \cdot 10^2 \omega$)	
As	$I=(75,9 \pm 0,4) C$	

* I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), C – молярная концентрация соответствующего элемента в растворе; ω – массовая доля элемента в растворе.

тов Д.И. Менделеева, определение мышьяка проводили по линии K_{β} , интенсивность которой составляет около 22 % по сравнению с линией K_{α} [13]. Для оценки возможностей определения в области низких концентраций рассчитали значения предела обнаружения C_{\min} и нижней границы определяемых содержаний $C_{\text{н}}$. Для расчета предела обнаружения измеряли интенсивность флуоресценции холостой пробы при выбранных условиях 30 раз. Утроенное стандартное отклонение сигнала холостого опыта подставляли в уравнение градуировочного графика и по нему рассчитывали предел обнаружения. Нижнюю границу определяемых содержаний находили по экспериментальной зависимости относительного стандартного отклонения от концентрации в области низких концентраций, при значении $S_r = 0,33$. Рассчитанные таким образом величины представлены в *табл. 3*.

Таким образом, на EDX-900HS возможно прямое определение урана в растворах в интервале концентраций, включающем, по крайней мере, три порядка, и германия и фосфора в интервале концентраций более двух порядков. Среднее значение случайной погрешности составляет менее 1 процента. Чувствительность прямого варианта определения указанных элементов рентгенофлуоресцентным методом в растворах сопоставима с чувствительностью определения их спектрофотометрическим методом [14], однако определение на EDX-900HS не требует пробоподготовки и значительно более экспрессно.

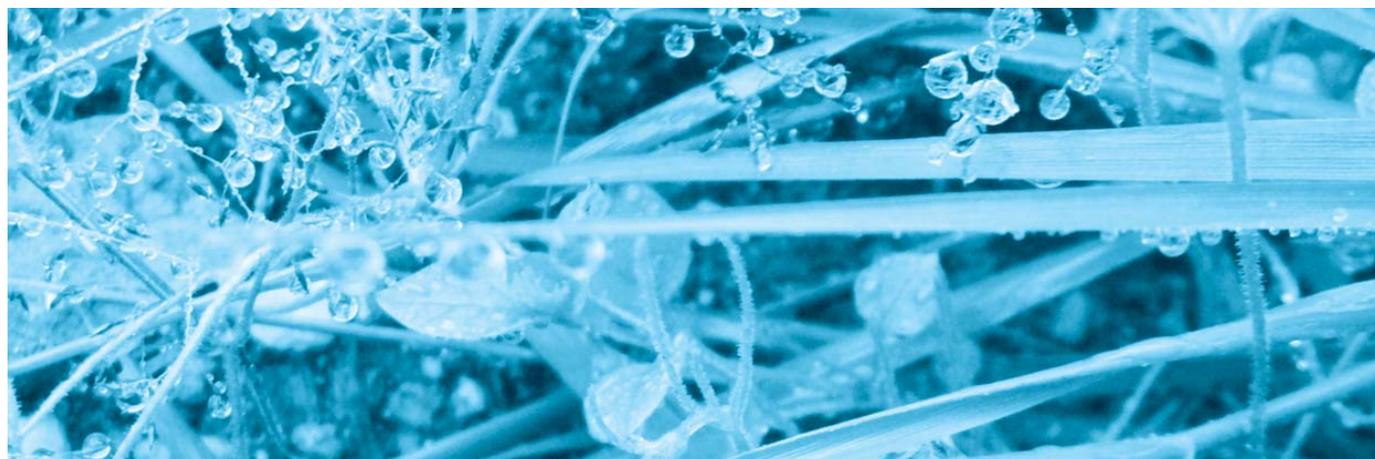
Известным недостатком рентгенофлуоресцентного определения является мешающее влияние сопутствующих аналиту компонентов пробы. Оно проявляется, с одной стороны, в форме матричного эффекта, приводящего к уменьшению интенсивности флуоресцентного излучения и занижению результатов анализа и, с другой стороны, во

Таблица 3

Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний урана, германия и мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Предел обнаружения, C_{\min} , моль/л	Нижняя граница определяемых содержаний, $C_{\text{н}}$, моль/л
U	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ge	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
As	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

вторичной флуоресценции, вызывающей завышение результатов. В этой связи было выполнено исследование взаимного мешающего влияния урана и мышьяка, а также урана и германия при их одновременном присутствии в пробе. Приготовили серии растворов, в которых молярные соотношения между элементами изменяли в широких пределах — от 1:0,1 до 1:500. Измеряли интенсивности флуоресценции в выбранных условиях, затем по уравнениям градуировочных зависимостей рассчитывали концентрацию определяемых элементов и, далее, относительную погрешность определения. Было установлено, что при концентрации урана в растворе 10^{-4} моль/л пятнадцатикратный молярный избыток мышьяка не сказывается на результатах определения урана; при больших избытках аналитический сигнал пропорционально уменьшается, вызывая отрицательную систематическую погрешность. При 500-кратном избытке ее величина составляет около 40 %. В свою очередь, в растворах, содержащих $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л мышьяка, уже при молярном соотношении элементов As:U=1:0,1 результаты определения мышьяка оказываются завышенными; с ростом соотношения погрешность увеличивается, достигая при двукратном избытке урана величины 75 %. Данные факты можно объяснить тем, что линии обоих элементов отно-



сительно близки, причем энергия флуоресцентной линии урана больше энергии К-края линии поглощения мышьяка. Поэтому при совместном присутствии указанных элементов в пробе измеренная интенсивность линии урана будет занижаться, а мышьяка завышаться по сравнению с анализом проб, не содержащих второго элемента. При этом достоверные результаты определения мышьяка в присутствии даже небольших относительных содержаний урана получить невозможно без специальных способов получения и обработки результатов анализа. В работе использовали один из графических вариантов способа добавок, для чего к растворам с определенным соотношением мышьяка и урана добавляли возрастающие объемы рабочего раствора мышьяка и доводили полученные смеси до одного объема, а затем измеряли интенсивность аналитического сигнала. Взятая по модулю абсцисса точки пересечения продолжения зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации добавки с горизонтальной осью соответствует концентрации определяемого элемента в растворе. Результаты анализа смесей способом добавок представлены в *табл. 4*, из которых следует, что использование способа добавок устраняет систематическую погрешность определения мышьяка в присутствии урана при небольшом избытке последнего. Также было установлено, что менее чем 5-кратный молярный избыток урана не сказывается на результатах определения германия при концентрации последнего 10^{-4} моль/л; при больших избытках возникает положительная систематическая погрешность.

Для того, чтобы сравнить чувствительности определения указанных элементов рентгенофлуоресцентным методом в растворе и в твердых пробах, приготовили смеси оксидов UO_3 и GeO_2 , в которых массовая доля урана варьировалась от 40 до 70 % и доля германия от 36 до 10 %, соответственно. По измеренным значениям построили градуировочные графики и рассчитали уравнения зависимостей интенсивности флуоресцентного излучения от массовой доли элементов в твердых

Таблица 4

К определению мышьяка в присутствии урана в растворах способом добавок рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Введено, моль/л		Найдено (способом добавок) As, моль/л
As	U	
$(3,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(3,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(3,26 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$
	$(6,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(3,30 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$

Таблица 5

Уравнения градуировочных зависимостей для определения урана и германия в порошкообразных смесях UO_3 и GeO_2 рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Элемент	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
U	$I = (87 \pm 4) \omega$	0,996
Ge	$I = (191 \pm 11) \omega$	0,994

* I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), ω – массовая доля элемента в смеси оксидов.

образцах. Результаты представлены в *табл. 5*. При сравнении угловых коэффициентов градуировочных графиков для определения урана и германия в растворах и в смесях оксидов видно, что в последнем случае сильно проявляется поглощение флуоресцентного излучения атомами исследуемого образца. Кроме того, случайная погрешность при анализе порошкообразных твердых образцов выше, чем при анализе растворов.

Заключение

В работе предложены методики рентгенофлуоресцентного определения Ge, As и U в водных растворах без предварительного выделения элементов на спектрометре EDX-900HS и изучены их возможности. Построены градуировочные графики, рассчитаны их уравнения, пределы обнаружения и минимальные определяемые содержания. Показано, что рабочий диапазон концентраций превышает два порядка при определении германия и мышьяка и не менее трех порядков при определении урана. Изучено взаимное мешающее влияние элементов. Установлено, что наибольшее влияние оказывает уран на результаты определения мышьяка. Для устранения данного влияния в растворах, близких по концентрациям обоим элементам, предложен вариант способа добавок. Показано, что чувствительность определения урана и германия в растворах в тридцать раз выше, чем в смесях оксидов.

Литература

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах / А.Г. Ревенко, Е.В. Худогова, Д.А. Будаев, Т.Ю. Черкашина // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 71-79.
2. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отло-

жений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 231-246.

3. Pitarch A. Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence / A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez-Perez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2011. V. 269. P. 308-312.

4. Bichinho K. Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence / K. Bichinho, G Pires, F. Stedileb, J. dos Santos, C. Wolf // Spectrochimica Acta Part B. 2005. V. 60. P. 599-604.

5. Stosnach H. Analytical determination of selenium in medical samples, staple food and dietary supplements by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B. V. 65. 2010. P. 859-863.

6. Misra N. Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / N. Misra, S. Dhara, K. Singh Mudher // Spectrochimica Acta Part B. 2006. V. 61. P. 1166–1169.

7. Barros H. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using preconcentration with alumina / H. Barros, L.-M. Parra, L. Bennun, E. Greaves // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 489–492.

8. Zawisza B. Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode / B. Zawisza, R. Sitko // Spectrochimica Acta Part B. 2007. V. 62. P. 1147–1152.

Ключевые слова:

рентгено-
флуоресцентное
определение,
германий,
мышьяк,
уран,
растворы

9. Margui E. Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry / E. Margui, P. Kregsamer, M. Hidalgo, J. Tapias, I. Queralt, C. Strelí // Talanta. 2010. V. 82. P. 821–827.

10. Margui E. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies / E. Margui, G. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Roman-Ross, C. Strelí, I. Queralt // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 1002–1007.

11. Tarsoly G. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / G. Tarsoly, M. Ovari, G. Zaray // Spectrochimica Acta Part B. 2010. V. 65. P. 287–290.

12. Ekincia N. The determination of calcium concentrations in human milk with energy dispersive X-ray fluorescence / N. Ekincia, R. Ekincib, R. Polata, G. Budaka // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2005. V. 91. P. 155–160.

13. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. М.: Наука, 1982. 376 с.

14. Пешкова В.А. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.А. Пешкова, М.И. Громова. М.: ВШ, 1976. 280 с.



R.V. Abrazheev, O.V. Nipruk, N.S. Godovanova

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF GERMANIUM, ARSENIC AND URANIUM

The techniques of X-ray fluorescence determination of Ge, As and U in aqueous solutions without prior separation of elements have been suggested. This methods may be comparable to spectrophotometric

determination having superiority in simplicity of sample preparation. Sensitivity determination increases in the As-Ge-U line, and it is thirty times bigger than the definition in the mixtures of oxides. Positive interference

of As determination in the presence of U is fixed by addition technique.

Key words: X-ray fluorescence determination, germanium, arsenic, uranium, solutions