

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ мышьяка в ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В ПРИСУТСТВИИ УРАНА

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения As в водных растворах в присутствии U без предварительного разделения.

Установлено, что чувствительность определения As по линии K_{α} в пять раз превышает чувствительность определения по линии K_{β} . Использование Ge в качестве внутреннего стандарта позволяет устранить систематическую погрешность даже при 10-кратном избытке U по отношению к As, не ухудшая предел обнаружения. Методика применена для исследования растворов ураноарсенатов.

Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных инструментальных методов элементного химического анализа. С его помощью возможно определение большинства химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Анализ выполняется с минимальной пробоподготовкой, экспрессен, обладает хорошей прецизионностью. Метод неdestructивен и в одной аликвоте возможно определение сразу нескольких элементов. Недостатком РФА является существенное мешающее влияние компонентов пробы на результаты определения друг друга — матричный эффект, связанный, как правило, с тем, что флуоресцентное рентгеновское излучение атомов одного элемента поглощается атомами другого. Этот эффект проявляется в виде систематической погрешности, которая может быть как поло-

Р.В. Абражеев*,
доцент кафедры
аналитической
химии химиче-
ского факульте-
та, ФГБОУ ВПО
Нижегородский
государственный
университет им.
Н.И. Лобачевского

О.В. Нипрук,
кандидат химиче-
ских наук, доцент,
доцент кафедры
аналитической
химии химиче-
ского факульте-
та, ФГБОУ ВПО
Нижегородский
государственный
университет им.
Н.И. Лобачевского

жительной, так и отрицательной в зависимости от состава анализируемого объекта.

На кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского синтезируются и изучаются минералоподобные соединения урана, в частности, содержащие мышьяк. При исследовании их растворимости и поведения в водных средах используется рентгенофлуоресцентный метод. Поэтому необходимо иметь методики, гарантирующие правильность результатов анализа при наличии в пробах нескольких компонентов, формирующих аналитический сигнал.

Число работ, посвященных рентгенофлуоресцентному определению мышьяка в жидких средах, опубликованных в последние годы, невелико. Так, авторами [1] выполнен широкомасштабный анализ загрязнения мышьяком подземных вод в окрестностях г. La Francia (Аргентина), а в работе [2] описаны результаты определения мышьяка в подземных водах Бангладеш. Для повышения чувствительности определения и устранения матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном определении As используются разнообразные методы предварительного концентрирования. Экстракционное концентрирование применено авторами [3] при определении мышьяка в питьевой воде. Определение мышьяка и ряда металлов в морской воде после концентрирования методом твердофазной экстракции описано в [4]. В работе [5] предложена методика рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в водных растворах после его извлечения активированным углем, модифицированным карбидом циркония. Матричный эффект при определении мышьяка методом РФА устраняется также и специальными приемами. Предложен способ внутреннего стандарта для рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в водах после его извлечения оксидом алюминия (в качестве

*Адрес для корреспонденции: abrazheev@rambler.ru

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
As	K_{α}	10,54	10,3-10,8
	K_{β}	11,72	11,48-11,98
U	L_{α}	13,62	13,38-13,88
Ge	K_{α}	9,88	9,64-10,14
	K_{β}	10,98	10,74-11,24

внутреннего стандарта использованы алюминий и кобальт) [1, 6]. Иттрий в качестве элемента внутреннего стандарта при определении мышьяка в моче методом РФА использован авторами работы [7].

Настоящая работа является продолжением исследований, результаты которых опубликованы в [8].

Цель данной работы заключалась в разработке методики рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в присутствии урана в водных растворах.

Основные задачи состояли в выборе оптимальной аналитической линии, определении рабочих диапазонов концентраций, исследовании селективности и чувствительности анализа, изучении использования способа внутреннего стандарта для улучшения метрологических характеристик определения.

Материалы и методы исследования

З апасные растворы мышьяка и германия готовили, растворяя навески оксидов As_2O_3 и GeO_2 в минимальном необходимом объеме раствора гидроксида натрия

Н.И. Виноградова, студент химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

и разбавляя до требуемого объема дистиллированной водой. Запасный раствор урана готовили растворением нитрата уранила в дистиллированной воде. Реактивы, используемые для приготовления запасных растворов, имели квалификацию чистоты «хч». Навески реактивов взвешивали на аналитических весах ВЛР-200г-М. Рабочие растворы мышьяка, германия и урана готовили, разбавляя запасные растворы дистиллированной водой. Раствор урана подкисляли азотной кислотой до ее концентрации 10^{-3} моль/л с целью предотвращения гидролиза уранил-ионов. Таким образом, формы нахождения определяемых элементов в анализируемых растворах — это ионные и молекулярные формы мышьяковистой и германиевой кислот, а также аквакомплексы уранил-ионы.

Аналитический сигнал измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS («Shimadzu»). Для этого аликвоты рабочих растворов объемом 5,0 мл помещали в специальную цилиндрическую фторопластовую кювету, дно которой затянуто полипропиленовой пленкой, проницаемой для рентгеновских лучей. Кювету устанавливали в прибор, после чего измеряли ин-

Таблица 2

Уравнения градуировочных зависимостей для определения мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS, напряжение на трубке 50 кВ, время счета импульсов 100 с)

Аналитическая линия	Уравнение градуировочной зависимости*	Коэффициент корреляции
K_{α}	$I = (443,5 \pm 1,3) \cdot C(As) + (0,091 \pm 0,005)$	0,999
K_{β}	$I = (76,4 \pm 0,6) \cdot C(As) + (0,042 \pm 0,002)$	

* I — интенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA), C(As) — молярная концентрация мышьяка в растворе.

Таблица 3

Пределы обнаружения C_{\min} и нижние границы определяемых содержаний C_n мышьяка в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом (EDX-900HS)

Аналитическая линия	C_{\min} , моль/л	C_n , моль/л
K_α	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
K_β	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

тенсивность рентгеновской флуоресценции (скорость счета, cps/mA) в выбранных условиях. Управление прибором, сбор и обработку результатов измерений проводили с помощью программного обеспечения спектрометра, установленного на персональном компьютере. Аналитические линии элементов и условия определения представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

С использованием рабочих растворов мышьяка с концентрациями от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л построили градуировочные зависимости. Уравнения градуировочных зависимостей представлены в табл. 2. Коэффициент чувствительности опреде-

ления мышьяка по линии K_α значительно выше, чем по линии K_β , хотя именно линия K_β выбрана по умолчанию в программном обеспечении прибора. Соотношение между рассчитанными коэффициентами чувствительности по указанным линиям мышьяка хорошо согласуется с относительными интенсивностями линий, приведенными в [9]. Линейность градуировочных графиков наблюдается в широком интервале концентраций, включающем не менее 3 порядков. Растворы с концентрациями мышьяка больше 10^{-2} моль/л не анализировали. С использованием уравнений градуировочных графиков и по величине утроенного стандартного отклонения холостого опыта были рассчитаны пределы обнаружения C_{\min} и, с учетом предельно допустимой величины относительного стандартного отклонения $s_r = 0,33$ найдены величины нижней границы определяемых содержаний C_n . Полученные данные представлены в табл. 3. Из них следует, что при определении As в растворах по линии K_α предел обнаружения снижается на порядок по сравнению с определением As по линии K_β , что согласуется с величинами коэффициентов чувствительности.

Для изучения матричного эффекта при определении мышьяка в присутствии урана приготовили три серии растворов, содержащих фиксированное количество определяемого ($1,2 \cdot 10^{-3}$, $2,4 \cdot 10^{-3}$ и $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и переменное, возрастающее количество мешающего элемента и проанализировали их. Из результатов следует, что при использовании аналитической линии мышьяка K_α равная систематическая погрешность возникает при больших молярных избытках, чем при использовании линии K_β . Т.е., определение As по линии K_α более селективно. Однако, даже при использовании линии K_α матричный эффект при большем соотношении $C(U):C(As)$, чем 2:1, значителен (рис. 1). Наблюдаемое мешающее влияние объясняется взаимным расположением линий элементов — аналитическая линия урана L_α имеет энергию 13,62 кЭв, что несколько превышает значение энергии К-края поглощения мышьяка (11,9 кЭв) [9]. Поэтому флуоресцентное излучение урана поглощается мышьяком дополнительно к поглощению излучения рентгеновской трубки прибора, что приводит к увеличению интенсивности рентгеновской флуоресценции определяемого элемента.

Для уменьшения матричного эффекта в работе использовали способ внутреннего стандарта. В качестве элемента вну-

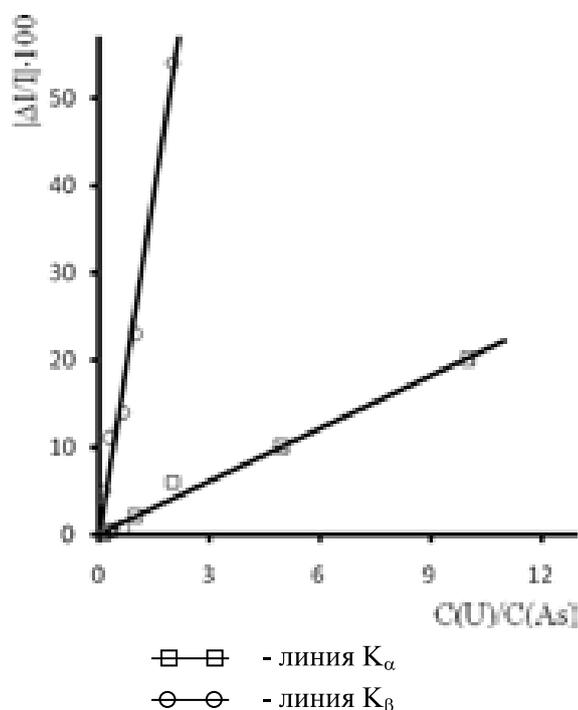


Рис. 1. Относительная погрешность определения мышьяка по различным аналитическим линиям в присутствии урана в растворе ($C(As) = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, EDX-900HS).

Таблица 4

Результаты анализа раствора RbAsUO_6 в разбавленной хлорной кислоте

Определено РФА, $C(\text{As}) \times 10^3$, моль/л		Определено спектрофотометрическим титрованием, $C(\text{U}) \times 10^3$, моль/л
Способ внутреннего стандарта	Способ добавок	
1,13±0,03	1,11±0,05	1,15±0,03

тренного стандарта выбрали германий. As и Ge — соседние элементы в IV периоде Периодической системы. К-края поглощения Ge (11,1 кЭв, [9]) и As располагаются близко и мало отличаются по энергиям, взаимное расположение аналитической линии урана L_α и К-края поглощения для германия и мышьяка идентично. Поэтому следует ожидать близкое по относительной величине воздействие урана на интенсивности рентгеновской флуоресценции мышьяка и германия.

В качестве аналитического сигнала в последующих сериях экспериментов рассматривали отношение интенсивностей рентгеновской флуоресценции мышьяка и германия в растворе при выбранных аналитических линиях. Использование линии германия K_β не привело к улучшению возможностей методики, что вызвано, главным образом, относительно небольшой интенсивностью линии K_β . При близких концентрациях германия и мышьяка это приводило к увеличению случайной погрешности аналитического сигнала. В случае практического использования линии K_β германия при проведении анализа следовало бы не менее чем на порядок увеличить концентрацию германия по сравнению с мышьяком, что было признано нецелесообразным.

Установлено, что наименьшее мешающее влияние урана на результаты определения мышьяка проявляется при использовании аналитической линии мышьяка K_α и линии германия K_α в качестве линии внутреннего стандарта. При этом оказалось возможным выполнять анализ даже при 10-ти кратном избытке урана по отношению к мышьяку. Систематическая погрешность при этом не превышала 5 %. Поэтому для дальнейшего использования предлагаемой методики построили градуировочный график для рентгенофлуоресцентного определения мышьяка способом внутреннего стандарта. Концентрация германия в растворах для построения градуировочного графика была фиксированной — $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а концентрация мышьяка варьировалась от

10^{-5} до 10^{-2} моль/л. Рассчитали уравнение градуировочного графика:

$$I(\text{As}(K_\alpha)) / I(\text{Ge}(K_\alpha)) = (1084 \pm 8)C(\text{As}) + (0,11 \pm 0,03),$$

где $I(\text{As}(K_\alpha)) / I(\text{Ge}(K_\alpha))$ — аналитический сигнал, отношение интенсивностей аналитических линий K_α мышьяка и K_α германия.

Коэффициент корреляции градуировочного графика $R = 0,997$. Предел обнаружения составил 3×10^{-5} моль/л. Коэффициент чувствительности рентгенофлуоресцентного определения мышьяка способом внутреннего стандарта в два раза выше, чем традиционным способом абсолютной градуировки, а повторяемость результатов несколько хуже.

С целью проверки правильности предложенной методики выполнили анализ раствора ураноарсената рубидия RbAsUO_6 на содержание мышьяка и урана. Исходный образец синтезирован на кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета, его подлинность и состав подтверждены данными рентгенофазового, титриметрического, спектрофотометрического анализа. Навеску вещества массой 250 мг полностью растворили в разбавленной хлорной кислоте и раствор проанализировали. Полученные данные представлены в *табл. 4*. Результаты определения мышьяка способом внутреннего стандарта статистически не отличаются от результатов, полученных способом добавок и от результатов спектрофотометрического определения урана. Поэтому значения, полученные способом внутреннего стандарта, следует считать правильными, а предложенную методику — пригодной для анализа растворов минералоподобных труднорастворимых соединений урана.

Заключение

В работе предложена методика рентгенофлуоресцентного определения As в водных растворах в присутствии U на спек-

тронетре EDX-900HS. Установлено, что определение As по линии K_{α} обладает более высокой чувствительностью (в пять раз) и селективностью по сравнению с определением по линии K_{β} (выбираемой программным обеспечением прибора по умолчанию). Показано, что использование Ge в качестве элемента внутреннего стандарта позволяет устранить систематическую погрешность даже при 10-кратном избытке U по отношению к As, не ухудшая предел обнаружения. Правильность результатов подтверждена параллельным анализом раствора ураноарсената рубидия способом добавок и спектрофотометрическим методом.

Литература

1. Sbarato V.M. Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence / V.M. Sbarato, H.J. Sánchez // *App. Radiat. Isotopes*. 2001. V. 54 (5). P. 737-740.
2. Selim Reza A.H.M. Implications of organic matter on arsenic mobilization into groundwater: Evidence from northwestern (Chapai-Nawabganj), central (Manikganj) and southeastern (Chandpur) Bangladesh / A.H.M. Selim Reza, J.-S. Jean, M.-K. Lee, C.-C. Liu, J. Bundschuh, H.-J. Yang, J.-F. Lee, Y.-C. Lee // *Water Res.* 2010. V. 44 (19). P. 5556-5574.
3. Макаровская Я.Н. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение селена и мышьяка в питьевой воде / Я.Н. Макаровская, Л.П. Экспериандова, А.Б. Бланк // *Ж. аналит. химии*. 1999. Т. 54, №11. С. 1167-1169.
4. Staniszewski B. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence / B. Staniszewski, P. Freimann // *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*. 2008. V. 63 (11). P. 1333-1337.
5. Peräniemi Sirpa Optimized arsenic, selenium and mercury determinations in aqueous solutions by energy dispersive x-ray fluorescence after preconcentration onto zirconium-loaded activated charcoal / S. Peräniemi, M. Ahlgren // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V.302 (1). P. 89-95.
6. Barros H. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using pre-concentration with alumina / H. Barros, L.-M. Marcó Parra, L. Bennun, E. Greaves // *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*. 2010. V. 65 (6). P. 489-492.
7. Vos L. Multi-element analysis of urine by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / L. Vos, H. Robberecht, P. Van Dyck, R. Van Grieken // *Anal. Chim. Acta*. 1981. V. 130 (1). P. 167-176.
8. Абражеев Р.В. Рентгенофлуоресцентное определение германия, мышьяка и урана в водных растворах и порошкообразных смесях оксидов / Р.В. Абражеев, О.В. Нипрук, Н.С. Годованова // *Вода: химия и экология*. 2012. №7. С. 76-80.
9. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. М.: Наука, 1982. 376 с.



R.V. Abrazheev, O.V. Nipruk, N.I. Vinogradova

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF ARSENIC IN WATER SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF URANIUM

A method of x-ray fluorescence determination of arsenic in water solutions in the presence of uranium without separation was proposed. It was found that determination sensitivity in the line of K_{α} fivefold increases in the line of K_{β} . Using Ge as an internal standard allows eliminating systematic error under conditions of 10-fold excess uranium also. The method was applied for research of uranium arsenates.

Key words: arsenic, x-ray fluorescence determination, solutions, internal standard