

УДК 543.422.8

## ХИМИКО-РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

*Лобанов Ф. И., Яновская И. М., Макаров Н. В.*

Рассмотрены результаты опубликованных в последние годы работ по применению рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) для определения следовых количеств элементов в комбинации с химическими методами выделения и концентрирования. Показаны пути применения различных комбинаций РФА с методами осаждения, сорбции, экстракции. Показано, что комбинированный метод РФА может быть успешно применен при определении следовых количеств элементов в природных и индустриальных объектах.

Библиография — 84 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение . . . . .  | 854 |
| II. Комбинация рентгенофлюоресцентного анализа с реакциями осаждения . . . . .       | 854 |
| III. Рентгенофлюоресцентный анализ в сочетании с ионным обменом и сорбцией . . . . . | 858 |
| IV. Комбинация рентгенофлюоресцентного анализа с экстракцией . . . . .               | 861 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

Для применения рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) при определении следовых количеств элементов существует несколько путей повышения чувствительности. Один из них — улучшение качества используемой аппаратуры и применение новых, более чувствительных РФ-спектрометров. Однако этот путь не всегда возможен, а часто и не дает желаемых результатов. Поэтому в последнее время появилось много работ, в которых для повышения чувствительности РФА используется предварительное физико-химическое и химическое концентрирование определяемых элементов. Концентрирование в сочетании с РФА удобно также и тем, что получаются образцы однотипного состава и вида; это позволяет избежать в процессе анализа сложных расчетов, необходимых для учета матричных эффектов.

Для концентрирования в химическом анализе применяются следующие методы: экстракция, сорбция, осаждение, испарение, электрохимические методы, кристаллизационные процессы, пробирная плавка и некоторые другие [1]. Однако в сочетании с РФА нашли применение только те методы, которые позволяют в процессе обогащения получить удобные для РФ-спектрометрии образцы.

### II. КОМБИНАЦИЯ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С РЕАКЦИЯМИ ОСАЖДЕНИЯ

Сочетание осаждения с РФ-определением дает хорошие результаты, так как путем предварительного разделения и селективного осаждения можно отделить следовые количества элементов от матрицы, а также от элементов, дающих мешающие спектральные линии. С другой стороны, осажденные элементы равномерно распределяются в легкой матрице излучателя на сравнительно большой поверхности, что повышает точность и чувствительность определения.

Рассматривая результаты исследований, основанных на сочетании осаждения и РФА, следует прежде всего указать вышедшую еще в 1968 г. работу Люке [2], который показал, что такой комбинированный метод позволяет определять следовые количества 69 элементов в органических и неорганических материалах, и подробно рассмотрел вопросы, связанные с осаждением, соосаждением, фильтрованием осадков,

влиянием мешающих ионов, применением различных осадителей (карбамината, купферона,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , фенилфлюорона); в работе рассмотрены также условия химического отделения 25 элементов и их рентгеновского анализа. Люке показал, что метод является довольно быстрым, чувствительным и позволяет определять до  $2 \cdot 10^{-8}$  г Ni, Ti, Sc;  $10^{-7}$  г Ca, Cu, Fe, Co, Zn и  $10^{-6}$  г ряда других элементов.

Другой фундаментальной работой в этой области является исследование [3]; в нем наглядно показано, что такой способ концентрирования, как осаждение в сочетании с РФА, эффективен и обеспечивает высокую чувствительность. Остальные работы в указанной области, можно формально разделить на две группы: в работах первой группы для осаждения используются неорганические, а второй — органические вещества.

### 1. Использование неорганических осадителей

Обычно следовые количества элементов осаждают в виде сульфидов, сульфатов или гидроксидов. Осадки неорганических солей и гидроксидов могут быть легко проанализированы рентгенофлюoresцентным методом. Однако следует иметь в виду, что возможная агломерация осадка может вызвать искривление поверхности излучателя, что отрицательно скажется на результатах анализа. С целью предотвращения этого явления осадки сульфидов рекомендуется фильтровать сразу же после осаждения. Осаждение неорганических соединений широко используется для РФ-определения следовых количеств многих элементов.

Так, при анализе металлического алюминия на примеси Cu, Fe, Mn, Zn и Co осаждение этих элементов в виде сульфидов позволило определить их концентрации на уровне  $10^{-4}\%$  [4].

Интересен также метод определения Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Cd, Se, Te, Zn, Co и Ni в водных растворах, основанный на том, что раствор фильтруется через тонкий слой сульфидов цинка и марганца; перечисленные металлы образуют менее растворимые сульфиды и остаются в осадке, который затем анализируется РФ-методом [5]. Кроме традиционных методик осаждения металлов в виде сульфидов используется также их определение в осадках гидрооксидов [6–8], оксидов [9], сульфатов [10]. При этом предел обнаружения таких элементов как Pb, Nb, Ta, W в стальях и сплавах составляет  $\sim 0,002\%$  [6, 10].

Для рентгенофлюoresцентного анализа полученных осадков используется метод внешнего стандарта, а образцы сравнения готовятся в виде таких же осадков. Кроме метода внешнего стандарта можно использовать и метод внутреннего стандарта. Так, при определении U, Nr, Ru и Am [7] в раствор в качестве внутренних стандартов предварительно вводили Y и Sc, которые затем осаждали вместе с другими элементами с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Заслуживает внимания работа [11] по определению урана на уровне  $10^{-4}\%$  после осаждения его в виде диураната бария, причем для собирания осадка автор использовал не обычно применяемую поликарбонатную мембранию, а Ag-мембранный фильтр. Это позволило значительно снизить определяемый минимум урана за счет возбуждения флюoresцентного излучения урана не только первичным излучением рентгеноской трубки, но и вторичным излучением серебряной подложки.

Метод осаждения успешно используется для определения не только тяжелых металлов, но и некоторых легких элементов. Так, в работе [8] показана возможность определения фосфора в рафинированной меди на уровне  $5 \cdot 10^{-4}\%$  из 5 г пробы с предварительным осаждением фосфора молибдатом аммония. При этом количество фосфора может быть определено по флюoresцентному излучению фосфора и молибдена. Опубликована работа [12] по определению миллионных долей хлоридов в различных образцах серебряных катализаторов. Хороших результатов удается добиться, используя соосаждение следовых количеств элементов с гидроокисью железа [13, 14], кобальта [15]; методика приготовления излучателей остается прежней.

## 2. Использование органических осадителей

Большинство работ, основанных на сочетании осаждения и РФ-определения элементов в осадке, проведено с применением органических осадителей [16]. Прежде всего следует отметить те из работ, в которых для осаждения тяжелых металлов применяются карбаматы натрия и аммония.

Так, диэтилдитиокарбамат натрия был использован для определения следовых количеств Cu, Zn, Hg, Fe в солевых [17, 18] и Cu, Zn, Cd, Pb в водных растворах [8], для определения основных компонентов Mn, Zn- и Ni, Zn, Со-ферритов [19], при многоэлементном анализе горных и осадочных пород [20], а также для определения малых концентраций Mn и Fe в титане [21]. Кесслер с сотр. использовали диэтилдитиокарбамат титана для соосаждения следовых количеств переходных металлов [22, 23]. Японские исследователи при определении примесей Cu, Zn, Fe, Ni в чистых алюминии и магнии осаждали их 1-пирролидиндитиокарбаматом аммония, причем РФА осадка проводили по методу внутреннего стандарта. Для этого в раствор в качестве внутреннего стандарта добавляли селен [24]. Для определения концентраций Fe, Co, Cu, Zn, Cd и Pb в воде на уровне  $10^{-9}\%$  использовали соосаждение этих металлов с Мо-пирролидинтиокарбаматным комплексом-носителем [25]. Аналогичным образом определяли Cr, Cu, Zn, As и Se в воде на уровне  $10^{-7}\%$ , только в качестве носителя для соосаждения этих элементов использовали Fe-пирролидиндитиокарбаматный комплекс [26].

Описаны также методики определения тяжелых металлов соосаждением с поливинилпирролидоном и тиоанилидом [27], осаждением в виде солей гликоловой кислоты [28], соосаждением Со и Ni с гидроокисью железа из раствора уротропином [29].

Для определения примесей вольфрама в железе, молибдене и титане использовали осаждение вольфрама раствором фенилфлюорона после растворения пробы металла [30]. Предложена также методика совместного РФ-определения Nb, Zn, Та на уровне  $10^{-2}\%$  после осаждения их фениларсоновой кислотой [31]. Показана возможность определения переходных металлов после осаждения их 1-(2-пиридиазо)-2-нафтолом [32]. К числу стандартных РФ-методов определения Fe на уровне  $10^{-4}\%$  относится определение его после осаждения 1-(2-пиридиазо)-2-нафтолом [33].

При определении примесей Al, Fe, Ti в различных гипсах металлы осаждали купфероном из кислых растворов ( $\text{pH } 3,5\text{--}3,7$ ) после разложения гипсов сплавлением с  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим растворением в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [82]. Эта методика позволяет добиться хорошей воспроизводимости, коэффициент вариации не превышает 2,6%, а определяемые минимальные количества Al, Fe, Ti равны соответственно 0,15; 0,58; 0,15 мкг.

Иногда для осаждения микроколичеств металлов используется не один осадитель, а несколько. Однако в тех случаях, когда оба реагента-осадителя — органические вещества, множественного осаждения может и не произойти, так как первый осадитель образует комплексы и предотвращает осаждение некоторых элементов вторым реагентом-осадителем. Такой эффект можно наблюдать при последовательном использовании купферона и фенилфлюорона. С другой стороны, удачная комбинация реагентов дает хорошие результаты.

Так, для соосаждения следовых количеств Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Sm, Hg и Pb из растворов использовали смесь 1,10-фенантролина и тетрафенилбората натрия в соотношении 1 : 1 [34]. Тетрафенилборат используется также для осаждения K и Rb [20, 35]. Во всех описанных методах осадки фильтровали через микропористые мембранны или плотные фильтры, и полученные таким путем образцы исследовали методом РФ-спектрометрии. Разработана специальная установка для селективного электроосаждения Ni, Cu, Zn и РФА последующего проведения осадка [36].

ТАБЛИЦА 1

## Примеры комбинированного РФ-анализа с реакциями осаждения

| №<br>п/п | Реагент-осадитель                                     | Объект   | Определяемые элементы   | Ссылки   |
|----------|---|--|---|----------|
| 1        | Диэтилдитиокарбаминат натрия                          | солевые растворы                                 | Cu, Zn, Hg, Fe <sup>3+</sup> (0,01—10 мг/л)                                     | [17, 18] |
| 2        | То же   | вода, pH 5,5                                     | Cu, Zn, Cd, Pd  | [8]      |
| 3        | »   | ферриты  | Mn, Zn, Ni, Co, Fe (~ 5 мкг)  | [19]     |
| 4        | »   | вода, pH 8,0—8,2                                 | Переходные металлы  | [22, 23] |
| 5        | »   | титан, pH 7—9                                    | Mn, Fe (50—100 мкг)   | [21]     |
| 6        | »   | горные и осадочные породы                        | Ti, Mn, Fe, Ni, Cu  | [20]     |
| 7        | Молибдат аммония                                      | рафинированная медь                              | Zn, Pb, As, Sr<br>P (3·10 <sup>-4</sup> %)                                      | [8]      |
| 8        | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> OH | сырая медь                                       | As, Bi, Fe, Pb, Sb, Te, Sn  | [8]      |
| 9        | *   | растворы   | Ni, Cu, Zn (1·10 <sup>-10</sup> %)  | [36]     |
| 10       | Тетрафенилборат натрия                                | вода   | K (0,1—1000 мкг)  | [35]     |
| 11       | 1,10-Фенантролин + тетрафенилборат Na (1 : 1)         | вода, pH 4—6                                     | Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg, Pb, Co  | [34]     |
| 12       | 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол                             | вода, pH 10                                      | Cu, Zn, Fe, Co, Ni (0,1—0,5 мкг/50 мл)  | [32]     |
| 13       | Пиридиназонафтоль                                     | молибден, pH 10                                  | Fe (5·6·10 <sup>-4</sup> —5·10 <sup>-3</sup> %)                                 | [33]     |
| 14       | Фениларсановая кислота                                | сталь  | Nb, Zr (0,01%)  | [31]     |
| 15       | Фенилфлуорон  | железо, 1% р-р по H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | —   | [30]     |
| 16       | Гликоловая кислота                                    | органические в-ва, вода, pH 4,7—5,0              | Hg, Ni, Pb, Se, As, Cd, Cu, Fe, Zn (5·10 <sup>-6</sup> —2,5·10 <sup>-5</sup> %) | [28]     |
| 17       | Поливинилпирролидон-тиоанилин                         | вода, pH 4                                       | Sn, Te, Hg, Pb (30—600 мкг/л)   | [27]     |
| 18       | Пиролидиндитиокарбаминат аммония                      | вода, pH 4                                       | Cr, Cu, Zn, As, Se (10 <sup>-7</sup> %)   | [26]     |
| 19       | То же   | вода   | Fe, Co, Cu, Zn, Pb (10 <sup>-9</sup> %)   | [25]     |
| 20       | »   | вода   | Cu, Zn, Fe, Ni, Mg, Al (<50 мкг)  | [24]     |
| 21       | NH <sub>4</sub> OH                                    | RuO <sub>2</sub>                                 | Th (0,1—1,2%)   | [9]      |
| 22       | То же   | вода   | U, Np, Pu, Am (0,05 мкг)  | [7]      |
| 23       | »   | Cu (мет.), pH 9—10, ионы Fe <sup>3+</sup>        | Bi  | [14]     |
| 24       | »   | pH 8,5, ионы Fe <sup>3+</sup>                    | Zn, Cu, Pb, Mn (10—75 мкг)  | [13]     |
| 25       | Na <sub>2</sub> S                                     | алюминий   | Fe, Mn, Zn, Cu (10 <sup>-4</sup> %)   | [4]      |
| 26       | ZnS+MnS   | вода   | Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Cd, Sn, As, Se, Tl, Zn, Co, Ni                              | [5]      |
| 27       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                        | сталь, ионы Ba <sup>2+</sup>                     | Pb (0,02—0,5%)  | [10]     |
| 28       | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                        | сплавы Fe  | Nb, Ta, W (2·10 <sup>-3</sup> %)  | [6]      |
| 29       | NaOH  | молибден   | Zr, Ti (10 <sup>-8</sup> —10 <sup>-7</sup> г)                                   | [15]     |
| 30       | Купферон  | гипс, pH 3,5—3,7                                 | Fe, Al, Ti  | [82]     |
| 31       | 8-Оксихинолин   | вода, активированный уголь                       | тяжелые металлы   | [38]     |
| 32       | 8-Оксихинолин   | вода, pH 8, активированный уголь                 | то же   | [39]     |

\* Электроосаждение.

Таким образом, метод, основанный на сочетании осаждения и РФ-определения, является быстрым, чувствительным, точным и, что самое главное, весьма универсальным. Однако не следует забывать о возможных погрешностях метода, связанных с неполнотой осаждения определяемых элементов или с соосаждением взаимовлияющих при РФ-определении элементов, а также с сильным отличием реальной плотности осадка от теоретической. Примеры комбинированного РФА с реакциями осаждения приведены в табл. 1.

### III. РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В СОЧЕТАНИИ С ИОННЫМ ОБМЕНОМ И СОРБЦИЕЙ

В 1977 г. Лейден опубликовал обзор РФ-методов анализа ионов металлов в образцах воды с предварительным концентрированием [37]. Как наиболее перспективные были названы сорбционные методы концентрирования, особенно с использованием специальных фильтров и мембран с иммобилизованными ионогенными группами. Все работы в этой области в обзоре [37] подразделены на две группы: в первую вошли работы, связанные с сорбцией металлов или их комплексов на активированном угле или с ионообменным концентрированием на смоле. Здесь полученные концентраты, как правило, подвергались дальнейшей обработке для приготовления излучателя, удобного для РФА. Вторую группу составили работы, где использовали ионообменные мембранны и бумагу; и в данном случае концентрат был сразу готов для РФ-определения элементов.

#### 1. Использование ионообменных смол и активированного угля

Сорбция хелатов металлов на активированном угле хорошо известна. Это свойство использовалось рядом исследователей при концентрировании оксинатов тяжелых металлов на активированном угле с последующим РФ-определением металлов в концентрате [38—40, 80]. Авторами указанных работ не только был создан количественный метод определения Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al в водах разного типа, но и найдены количественные характеристики распределения комплексов этих элементов с 8-оксихинолином в зависимости от различных факторов (рН, концентрации реагента, концентрации металла и др., а также от присутствия в растворе больших количеств ионов щелочных и щелочноzemельных металлов).

Широко применяется также для концентрирования переходных металлов коммерчески доступный ионообменный препарат Хелекс-100 (Хелекс-100 — комплексообразующая ионообменная смола кетоамино-карбонового типа). Эта смола была использована для определения урана в грунтовых водах [41]. Навеску смолы помещали в предварительно подкисленный раствор анализируемой воды, затем смолу с сорбированным ураном отфильтровывали на мембранный фильтр, сушили и вместе со связующим (Сомармикс) прессовали на подложке из борной кислоты. Полученную таким образом таблетку использовали как образец для РФА; предел определения урана  $2 \cdot 10^{-7}\%$ . Аналогично было проведено определение  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Br}^-$  в растворах, содержащих указанные элементы на уровне концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$  [42].

Однако в некоторых случаях более выгоден динамический способ ионообменного концентрирования. Так, например, были определены Cu, Ni на уровне 0,5—5 мкг/л и Zn на уровне 4—15 мкг/л в морской воде [43]. Для этого через колонку, заполненную смолой, пропускали морскую воду, а затем смолу с сорбированными ионами прессовали в таблетку. Определяемые минимальные количества Cu, Ni и Zn равны соответственно 0,3; 0,1 и 0,1 мкг/л. Автор работы [44] использовал аналогичную методику при определении следовых количеств ряда элементов в различных объектах.

Интересна также работа [45] по определению кадмия и ртути с применением диэтилкарбамиата на подложке из хромосорба W-DMCS. Методика обеспечивает 100-кратное концентрирование. Предел обнаружения для кадмия и ртути 0,08 и 1,7 мкг соответственно [45].

В отечественной литературе известно несколько работ в этой области. В работе [49] для определения благородных металлов (золота, рения и серебра) применен рентген-радиометрический метод в сочетании с ионообменным обогащением; предел обнаружения составлял 0,1—0,01 мг/л. В работе [81] по определению Cu, Zn, Cd и Pb в сточных водах для кон-

центрирования металлов использован сильнокислотный монофункциональный катионит КУ-2×8.

Для определения низких концентраций урана ( $0,2-5 \cdot 10^{-4}\%$ ) в карбонатно-бикарбонатных растворах применяли анионит Амберлит IRA-400 в Cl-форме. Для приготовления излучателя смолу с сорбированным на ней ураном отфильтровывали и распределяли равномерным слоем на майларовой пленке, укрепленной в специальном держателе [48].

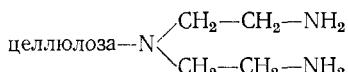
Развивая это направление в РФА, исследователи используют в настоящее время новые, более селективные сорбенты. Японские авторы разработали метод определения микрограммовых количеств металлов с помощью РФА в сочетании с извлечением их из растворов хелатирующими функциональными группами, иммобилизованными на  $\text{SiO}_2$  [47]. Авторы работы [80] получили целый ряд новых сорбентов, подробно исследовали их и условия извлечения  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Mn}$  как стадии предварительного концентрирования в РФА [80]. К числу недостатков этого типа сорбентов следует отнести нестойкость их в концентрированных кислотах и щелочах.

Было также предложено использовать для концентрирования металлов в РФА порошок замещенной целлюлозы с группами 1-(2-оксифенилазо)-2-нафтола или 4-(2-пиридил-2-2-азо)-резорцинола [45]. Однако сочетание ионообменного обогащения на колонке и РФ-определения элементов в фазе смолы не очень удобно тем, что приготовление хорошего для РФ-спектрометрии излучателя очень трудоемко и вносит дополнительные ошибки в результаты анализа, а использование для спектрометрии насыпных объемов смолы резко снижает чувствительность определения и точность анализа из-за увеличения стандартного отклонения, связанного с неоднородностью зерен.

## 2. Использование ионогенных бумаг и мембран

В последнее время в практике РФА все чаще используется метод анализа в тонком слое, так как он позволяет избежать матричных эффектов. В связи с этим большой интерес представляют работы, в которых для концентрирования элементов используется бумага, пропитанная ионообменной смолой, а также различные типы фильтров, содержащих комплексообразующие группы.

Авторы работы [50] предложили один из методов получения таких фильтров, способных концентрировать переходные и щелочноземельные металлы. Для этого хлордиоксицеллюзу (полученную реакцией  $\text{POCl}_3$  с Ватман-41) обрабатывали диэтилентриамином или иминодиакетонитрилом с последующим восстановлением. При этом получается хелатный ионообменный фильтр:

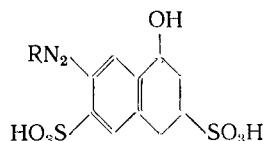


который успешно используется в РФА.

Известны также промышленно выпускаемые фильтры такого типа: Хелекс-100 и Акророп-СН диаметром 47 мм, содержащие хелатообразующие группы иминодиуксусной кислоты в РФА [51]. Так, для анализа урана в грунтовых водах был использован фильтр Хелекс-100 [52], Ватман Р-81 [53], а также фильтр, содержащий 20%  $\text{SiO}_2$ , модифицированного путем силирирования N- $\beta$ -этиламинопропилтритемоксисиланом [54]. Предел определения урана достигал 0,3 мкг.

Авторы работы [55] выделили из воды следовые количества (до 2,5 млн. долей) элементов Fe, Cu, Zn, Sr, Hg с помощью особо приготовленных целлюлозных фильтров. В целлюлозу вводилась хромотропная функциональная группа следующим способом, сначала получали *n*-аминофенилцеллюлозу ( $RNH_2$ ), а затем  $RNH_2$  обрабатывали смесью HCl и  $NaNO_2$  и получали  $RN_2^+Cl^-$ , к которому добавлялась хромотроповая кислота. В результате получалось соединение с емкостью

0,2 ммоль/г:



Как уже отмечалось, использование ионообменных фильтров находится все более широкое применение в РФА. В последние годы число работ в этой области резко возросло. Метод применяется как в анализе воды, так и в анализе различных органических и неорганических материалов после их разложения. К числу наиболее интересных работ можно отнести работу по определению кальция и стронция в минеральных водах [56]. Минеральную воду пропускали до восьми раз через фильтр Батман SA-2, пропитанный катионной смолой. Для возбуждения рентгеновского спектра флюoresценции использовали изотоп  $^{109}\text{Cd}$ . Предел определения по З $\sigma$ -критерию составляет от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}\%$  для кальция и от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-4}\%$  для стронция.

Для определения следовых количеств Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba в поверхностных водах использовали ионообменную бумагу Амберлит HP-120 [57]. Аналогичные методики применяли для определения Hg в воде [58], осмия и рутения в присутствии больших количеств Cu, Fe, Ni [59], редкоземельных элементов [60], золота и серебра в металлической меди [61], V, Cu, Fe и Ni в минеральных маслах [62], а также целого ряда других элементов [63]. Однако не следует делать вывод, что сочетание ионообменного концентрирования на фильтре с РФ-определением пригодно только для определения катионов. Так, авторы работы [64] использовали этот метод для количественного определения сульфатов [64]: раствор пропускали через фильтр из анионообменной смолы SB-2 с последующим РФ-определением серы.

Следует также отметить работу [65] по определению Cu и серебра в чистом свинце, которая в методическом плане несколько отличается от упомянутых выше. Растворенную пробу для отделения Pb предварительно пропускали через колонку, заполненную хромосорбом W-NP, импрегнированным раствором дитизона в о-дихлорбензоле, а оставшиеся в растворе ионы серебра и меди концентрировали на дисках диамет-

ТАБЛИЦА 2

**Использование ионообменных фильтров и мембран для предварительного концентрирования в РФ-анализе**

| №<br>п/п | Фильтр                              | Объект            | Определяемые элементы                                      | Ссылки |
|----------|-------------------------------------|-------------------|--|--------|
| 1        | Хелекс-100                          | вода, pH 7—8      | тяжелые металлы  | [51]   |
| 2        | Хелекс-100                          | вода              | U ( $0,5 \cdot 10^{-7}\%$ )                                | [52]   |
| 3        | Хелекс-100                          | вода, pH 2,5      | U (0,3 мкг)  | [53]   |
| 4        | Бумага, пропитанная $\text{AgNO}_3$ | сталь             | Se (10 мкг)  | [66]   |
| 5        | SB-2                                | свинец            | Ag, Cu (0,2 мкг)   | [65]   |
| 6        | SB-2                                | топливо           | $\text{SO}_4^{2-}$ (1 %)                                   | [64]   |
| 7        | SB-2                                | вода, pH 0,3      | Os, Ru   | [59]   |
| 8        | SB-2                                | вода              | Hg (1 мкг/50 мл)   | [58]   |
| 9        | Хроматографическая бумага           | вода              | Cs, Ba, РЗЭ, Ag, Zn, Fe, Hg ( $10^{-7}$ г)                 | [63]   |
| 10       | Ионообменная мембрана               | минеральные масла | V, Cu, Fe, Ni ( $10^{-4}\%$ )                              | [62]   |
| 11       | Ионообменная мембрана               | медь              | Au, Ag (100 мкг)   | [61]   |
| 12       | SA-2                                | металлы           | РЗЭ (10 мкг)   | [60]   |
| 13       | Амберлит HP-120                     | вода              | Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba ( $1 \cdot 3 \cdot 10^{-4}\%$ ) | [57]   |
| 14       | SA-2                                | вода              | Ca ( $7 \cdot 10^{-5}\%$ ), Sr ( $5 \cdot 10^{-7}\%$ )     | [56]   |
| 15       | Целлюлоза с хромотропной группой    | вода, pH 4—7      | тяжелые металлы ( $1 \cdot 10^{-5}\%$ )                    | [55]   |
| 16       | Целлюлоза с аминогруппами           | вода              | РЗЭ  | [50]   |

ром 2,5 см из ионообменной бумаги SERVA-SB-2 в виде комплексов  $[\text{AgI}_4]^{3-}$  и  $[\text{CuI}_4]^{2-}$ . Определение серебра и меди осуществляли РФ-методом.

Оказалось, что бумага может быть пропитана не только ионообменной смолой, но и просто растворами, способными поглощать выделяющиеся в виде газообразных продуктов вещества. Так, для определения селена в сталях японские исследователи предложили методику, основанную на выделении его в виде  $\text{H}_2\text{Se}$  и закреплении на бумаге, пропитанной нитратом серебра [66]. По окончании выделения  $\text{H}_2\text{Se}$  бумагу использовали в качестве излучателя в РФА (см. табл. 2).

При всей заманчивости работы с ионообменными фильтрами и мембранными не следует забывать, что они обладают, как правило, малой емкостью, что не всегда удобно при анализе растворов с большим солевым фоном.

#### **IV. КОМБИНАЦИЯ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ЭКСТРАКЦИЕЙ**

Сочетание РФ-определения с экстракционным концентрированием заслуживает внимания в связи с быстротой и простотой осуществления экстракционного концентрирования. В настоящее время используются как жидкостная экстракция, так и экстракция легкоплавкими органическими веществами.

##### **1. Жидкостная экстракция**

Одной из первых в этой области была работа по определению переходных металлов на уровне концентраций  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  г [67]. Металлы экстрагировали в виде диэтилдитиокарбаминатных комплексов четыреххлористым углеродом. К экстракту затем добавляли полистирол и упаковывали смесь на майларовой пленке под ИК-лампой. Этую пленку подвергали затем РФА.

Несколько более сложный вариант подготовки пробы использовал автор работы [68] при определении V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в морской воде. Определяемые элементы выделялись в виде пиролидиндиокарбаминатов действием метилизобутилкетона, затем переводились в азотнокислый раствор и сорбировались на порошке целлюлозы, который прессовался в таблетку. Образцы сравнения готовились аналогичным образом из титрованных растворов. Методика позволила определить перечисленные элементы на уровне 0,1 мкг/л.

Экстракцией диэтилдитиокарбамината палладия хлороформом определяли в работе [69] микропримеси палладия в титановых сплавах. Для приготовления излучателей экстрактом пропитывали диски из фильтровальной бумаги диаметром 15 мм. Аналогичную методику применяли для определения технеция в отходах производства ядерного горючего [70], урана и нептуния в металлическом плутонии [71].

В отечественной литературе опубликованы работы по определению микроколичеств tantala в технологических растворах [72] и циркония и гафния в жаропрочных сплавах [73] сочетанием жидкостной экстракции и РФ-определения металлов в экстракте.

При определении фосфора в природных водах на уровне  $10^{-7}\%$  Лейден [74] использовал селективную экстракцию его уксусноэтиловым эфиrom в виде молибдофосфорной кислоты. Определение фосфора проводили по линии  $\text{Mo K}_{\alpha}$ . Такое косвенное определение легких элементов по излучению более тяжелых открывает новый перспективный путь в рентгенофлюоресцентном анализе легких элементов.

##### **2. Экстракция легкоплавкими органическими веществами**

В последнее время все чаще стали применяться легкоплавкие органические экстрагенты, а также растворы экстракционных реагентов в легкоплавких органических растворителях. Сочетание высокотемпературной экстракции с РФ-анализом экстракта особенно перспективно,

так как при охлаждении экстракционной смеси твердая органическая фаза получается сразу в виде, удобном для спектрометрии. Это свойство использовали при определении Cr, Fe, Co, Zn, Ni, Cu в пресных водах после экстракции их расплавленным 8-оксихинолином при 98° С [75].

Одним из наиболее широко применяемых легкоплавких растворителей является нафталин [76] или его смесь с другими органическими веществами [77]. Однако использование нафталина в качестве экстрагента не позволяет определять элементы, РФ-анализ которых требует вакуума. Другой недостаток при работе с нафталином — малая вязкость его растворов, что вызывает определенные трудности при разделении фаз, сильно отличающихся по содержанию. Значительно удобнее использовать в качестве органической фазы смесь жирных кислот фракций C<sub>17</sub>—C<sub>20</sub>.

Для экстракции микроколичеств Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn использовали раствор 1-фенил-3-метил-4-бензоилпирацолона-5 в расплаве смеси жирных кислот [78]. Аналогичную методику применили авторы работы [79] для анализа висмута в различных объектах с предварительным извлечением его дитизоном или 2,3,4-триокси-4'-хлорбензолом. Японские исследователи использовали для концентрирования Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Cd экстракцию их пирролидиндитиокарбаматных комплексов в расплавленный стеариновый спирт [83]. Переход хелатов всех перечисленных металлов, за исключением железа, в органическую фазу происходит количественно при pH 5. Экстракция железа протекает не полностью, так как его хелаты неустойчивы при высоких температурах.

Экстракция легкоплавкими органическими веществами позволяет подойти к решению вопроса о стандартизации и унификации рентгенофлюоресцентных определений следовых количеств элементов в различных природных и промышленных объектах. Сочетание индивидуального переведения анализируемой пробы в раствор с последующей экстракцией легкоплавкими органическими веществами и получением из застывшего экстракта образца-излучателя позволяет в результате получить стандартизованную матрицу, которая постоянна независимо от предыстории анализируемого объекта.

Общие вопросы метрологии химико-рентгенофлюоресцентного анализа были подробно рассмотрены нами в работе [84]. На основании анализа зависимости относительного стандартного отклонения  $S_{r,c}$  от концентрации  $c_{min,p}$  было показано, что предварительное концентрирование позволяет не только снизить  $c_{min,p}$ , но и повысить воспроизводимость результатов в области малых концентраций. При этом использование легкоплавких экстрагентов позволяет снизить случайные и систематические погрешности результатов анализа за счет устранения матричных эффектов и возможности построения универсальных градуировочных характеристик. Если легкоплавкий экстрагент содержит только легкие атомы, то можно свести к минимуму эффекты поглощения и избирательного возбуждения. Напротив, если необходимо создать очень тонкие насыщенные слои, то можно использовать легкоплавкие экстрагенты, содержащие тяжелые атомы, например, бром. Применение элементоорганических соединений с известным содержанием элемента сравнения позволяет резко повысить точность определений, применяя способ внутреннего стандарта.

Следует еще раз подчеркнуть, что химико-рентгенофлюоресцентный метод находит все более широкое применение как в анализе воды, так и в анализе других, самых различных объектов (сталей, сплавов, органических и биологических материалов). При анализе твердых продуктов стадии концентрирования предшествует стадия разложения.

Выбор оптимального метода концентрирования определяется условиями анализа, мешающими элементами, а также точностью и чувствительностью, необходимыми в том или ином случае.

Как уже отмечалось, преимущество описанных методик по сравнению с традиционными недеструктивными РФ-методами состоит в том, что предварительное разложение и обогащение пробы позволяет не вносить поправки на матричные эффекты, неоднородности состава и зернения проб. С другой стороны, сочетание химических методов обогащения с РФ-определением элементов в концентратах позволяет избежать ограничений, связанных с химической природой определяемых элементов (наложение окраски в фотометрии и др.), не требует предварительного разделения элементов.

В заключение можно сделать вывод, что сочетание РФ-метода с различными химическими и физико-химическими методами обогащения является перспективным направлением в анализе следовых количеств элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1289.
2. Luke C. L. Analyt. Chim. Acta, 1968, v. 41, p. 237.
3. Hirokawa K. Z. anal. Chem., 1972, B. 260, S. 4.
4. Fukasawa T., Tsunekawa O. Japan. Analyt., 1970, v. 19, p. 443.
5. Disam A., Tschopel P., Tölg G. Fresenius Z. anal. Chem., 1979, B. 295, № 2, S. 97.
6. Vassilaros G. L., Byrnes C. J. Talanta, 1976, v. 23, p. 225.
7. Miller A. G. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 176.
8. Nabata G., Itinose N., Sugawara Y., Kimura S. Jap. Mining Ind. Assoc., 1979, v. 32, № 8, p. 28.
9. Walterman H. A., Eckstein R. R. J. Nucl. Matter, 1974, v. 54, № 7, p. 117.
10. Koch O. G. Anal. Chim. Acta, 1976, v. 81, p. 75.
11. Yablonski B. B., Leyden D. E. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 681.
12. Garska K. J. Ibid., 1968, v. 40, p. 809.
13. Bruninx E., Ecnbergen A. Van, Schouten A. Anal. Chim. Acta, 1979, v. 109, p. 419.
14. Kato K. Bunseki Kagaku, 1980, v. 29, № 1, p. 95.
15. Wurzinger H., Müller K. Z. anal. Chem., 1977, B. 284, S. 101.
16. Hellmann H. Ibid., 1978, B. 289, S. 24.
17. Holynska B., Bisiniek K. Rap. Inst. fiz i techn. jadr. AGH 1975, № 74, p. 1.
18. Holynska B., Bisiniek K. J. Radioanal. Chem., 1976, v. 31, p. 159.
19. Srey F., Gallagher P. K. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1977, v. 56, p. 981.
20. Takamatsu T. Japan Analyst, 1978, v. 27, № 4, p. 193.
21. Yamamoto Y., Yamagishi H., Ueda S. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1975, p. 1508.
22. Kessler J. E., Vincent S. M., Riley J. E. Talanta, 1979, v. 26, p. 21.
23. Kessler J. E., Mitchell J. W. Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1644.
24. Yamamoto Y., Yamagishi H., Ueda S. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1975, v. 1, p. 78.
25. Pik A. J., Cameron A. J., Echert J. M. Anal. Chim. Acta, 1979, v. 110, p. 61.
26. Pradzynski A. H., Henry R. E., Stenart I. L. S. Trans. Amer. Nucl. Soc., 1975, v. 21, Suppl. № 3, p. 34.
27. Panayappan R., Yenezky D. L., Glifrich J. V., Birks D. S. Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1125.
28. Scheubek E. Spectra 2000, 1980, v. 8, № 59, p. 29.
29. Jan en A., Tenorik D. Z. anal. Chem., 1978, B. 289, p. 353.
30. Maedo F., Hayasaka T. Anal. Instrum., 1971, v. 9, p. 234.
31. Klma Z., Scholes P. H. Analyst, 1973, v. 98, № 1166, p. 351.
32. Puschel R. Talanta, 1969, v. 16, p. 351.
33. Gottschalk G., Örtner H. M. Z. anal. Chem., 1977, B. 285, S. 199.
34. Bergerioux C., Haerdi W. Analysis, 1980, v. 8, p. 169.
35. Menke H. Fresenius Z. anal. Chem., 1979, B. 296, S. 32.
36. Boslett J. A. Jr. Towns R. L. K., Megargle R. G., Pearson R. H., Furnas T. C. Jr. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 1734.
37. Leyden D. E. Advances in X-Ray Analysis, v. 20. Proc. 25th. Ann. Conf., Denver, 1976, New York—London, 1977, p. 437.
38. Vanderborght B., Van Grieken R. Abstr. Int. Sympos. Microchemical Techniques, Davos, Horwood, 1977, p. 237.
39. Vanderborght B., Van Grieken R. Bull. Soc. chim. Belg., 1977, v. 86, № 1—2, p. 23.
40. Vanderborght B., Van Grieken R. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1978, v. 5, № 3, p. 221.
41. Hathaway L. R., James G. W. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 2035.
42. Cesario R., Scuti S., Gagante G. E. Int. J. Appl. Radiat. Isotop., 1976, v. 27, № 1, p. 58.
43. Leyden D. E., Patterson T. A., Alberts J. J. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 733.
44. Lieser K. H., Breitwieser E., Burba P., Röber M., Spatz R. Abstr. Int. Sympos. Microchemical Techniques, 1977, Davos, Horwood, 1977, p. 131.
45. Knapp G., Schreiber B., Frei R. W. Anal. Chim. Acta, 1975, v. 77, p. 293.
46. Lieser K. H., Breitwieser E., Burba P., Röber M., Spatz R. Microchim. Acta, 1978, v. 1, p. 363.

47. Unohara N., Hirayama K. Bunseki Kagaku, 1980, v. 29, p. 452.
48. Feldstein H., Gilath I. J. Radioanal. Chem., 1980, v. 57, p. 47.
49. Широкий В. К. Аппаратура и методы РА, 1976, т. 17, с. 96.
50. Smits J., Van Grieken R. E. Abstr. Int. Sympos. Microchemical Techniques, Davos: Horwood, 1977, p. 135.
51. Van Grieken R. E., Bresselers C. M., Vanderborgh B. M. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 1326.
52. Hathaway L. R., James G. W. Advances in X-Ray Analysis, v. 2, Proc. 25th Ann. Conf., Denver, 1976, New York—London, 1977, p. 453.
53. Mikkinen P. A. Finn. Chem. Letters, 1977, v. 45, p. 134.
54. Leyden D. E. Recently Advances Environ. Anal., London, 1979, p. 233.
55. Lieser K. H., Röber H. M., Burba P. Z. anal. Chem., 1977, B. 284, p. 361.
56. Cesareo R., Guidotli M. Isotopenpaxis, 1978, B. 14, S. 353.
57. Wundt K., Janghorbani M., Stark K. Z. anal. Chem., 1976, B. 280, S. 109.
58. Clechet P., Eschalier G., Rampon C., Vallouy C. Analysis, 1977, v. 5, p. 366.
59. Taylor H., Beamish F. E. Talanta, 1968, v. 15, № 6, p. 497.
60. Walton R. D. Development of Applied Spectroscopy, v. 9, New York—London, 1971, p. 287.
61. Fukasawa T., Fudzii T., Midzuike A. Japan Analyst, 1968, v. 17, p. 713.
62. Louis Rudolf. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem., 1970, B. 23, S. 347.
63. Havranek E., Bumbalova A. Acta Fac. pharm. Univ. Comen., 1977, v. 31, p. 55.
64. Schreiber B., Pella P. A. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 783.
65. Lorber K., Müller K. Microchim. acta, 1976, p. 375.
66. Kato K., Mutano M. Japan Analysis, 1974, v. 23, p. 1292.
67. Kuroha T., Sibuid S. Ibid., 1968, v. 17, p. 801.
68. Morris A. W. Anal. Chim. Acta, 1968, v. 42, p. 397.
69. Iwasaki K. Ibid., 1979, v. 110, p. 67.
70. Metcalf S. G. Ibid., 1977, v. 93, p. 297.
71. Hansel J. M. (Jr.), Martell C. J., Nelson G. B., Hakkila E. A. Advances in X-Ray Analysis, v. 20. Proc. 25th Ann. Conf., Denver, 1976, New York—London, 1977, p. 445.
72. Рессоха Л. А., Рехколайнен Г. И. Заводск. лаб., 1972, т. 38, с. 940.
73. Hexaea H. H., Трифимов Н. В., Бусев А. И., Петров Б. И. Там же, 1978, т. 44, с. 956.
74. Leyden D. E., Nomidez W. K., Carr P. W. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1449.
75. Magyar B., Lobanov F. I. Talanta, 1973, v. 20, p. 55.
76. Fujinaga Taitiro Satake Mastada, Miura Junichiro. Ibid., 1979, v. 26, p. 964.
77. Lobanov F. I., Stefanov A. V., Gibalo I. M. J. Radioanalyt. Chem., 1979, v. 51, p. 119.
78. Лобанов Ф. И., Стефанов А. В., Якусова Т. Д., Макаров Н. В. Современные методы химико-аналитического контроля. М.: Знание, 1980, с. 90.
79. Лобанов Ф. И., Стефанов А. В., Велиев Р. Н., Макаров Н. В. Там же, с. 78.
80. Leyden D. E., Luttrell G. H. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1612.
81. Зaborская Е. Ю., Лепендина О. Л., Яновская И. М., Сенявин М. М. Ж. анал. химии, 1981, т. 36, с. 1068.
82. Yoshikawa S., Nakamura R. Japan Analyst, 1981, v. 30, p. 17.
83. Kawase A., Nakamura S., Fudagawa N. Ibid., 1981, v. 30, № 4, p. 229.
84. Лобанов Ф. И. Заводск. лаб., 1981, т. 47, № 10, с. 1.

Московский технологический институт мясной и молочной промышленности