

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 промышленных 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 получают 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, NH_3 , H_2S , 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 рентгенофлюоресцентным 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 методов 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 сталях и сплавах составляет $\sim 0,002\%$ [6, 10].

Для рентгенофлюоресцентного 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, Np, Pu и Am [7] в раствор в качестве внутренних стандартов предварительно вводили Y и Sc, которые затем осаждали вместе с другими элементами с помощью NH_4OH .

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 мембрану, а Ag-мембранный фильтр. Это позволило значительно снизить определяемый минимум урана за счет возбуждения флюоресцентного излучения урана не только первичным излучением рентгеновской 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 флюоресцентному 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, Co-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-пирролидиндитиокарбаматным 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 гликолевой кислоты [28], соосаждением Co и Ni с гидроокисью железа из раствора уротропином [29].

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

При определении примесей Al, Fe, Ti в различных гипсах металлы осаждали купфером из кислых растворов (pH 3,5—3,7) после разложения гипсов сплавлением с $H_3P_2O_3$ и Na_2CO_3 с последующим растворением в H_2SO_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 фенилфлуорона. 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 мембраны 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].

Примеры комбинированного РФ-анализа с реакциями осаждения

№ в/п	Реагент-осадитель	Объект	Определяемые элементы	Ссылки
1	Диэтилдитиокарбаминат натрия	солевые растворы	Cu, Zn, Hg, Fe ³⁺ (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 P (3·10 ⁻⁴ %)	[8]
8	La(NO ₃) ₃ +NH ₄ OH	сырая медь	As, Bi, Fe, Pb, Sb, Te, Sn	[8]
9	*	растворы	Ni, Cu, Zn (1·10 ⁻¹⁰ %)	[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	Пиридилазонафтол	молибден, pH 10	Fe (5,6·10 ⁻⁴ —5·10 ⁻³ %)	[33]
14	Фениларсановая кислота	сталь	Nb, Zr (0,01%)	[31]
15	Фенилфлуорон	железо, 1% р-р по H ₂ SO ₄	—	[30]
16	Гликолевая кислота	органические в-ва, вода, pH 4,7—5,0	Hg, Ni, Pb, Se, As, Cd, Cu, Fe, Zn (5·10 ⁻⁶ —2,5·10 ⁻⁵ %)	[28]
17	Поливинилпирролидон-тиоанилин	вода, pH 4	Sn, Te, Hg, Pb (30—600 мкг/л)	[27]
18	Пирролидиндитиокарбаминат аммония	вода, pH 4	Cr, Cu, Zn, As, Se (10 ⁻⁷ %)	[26]
19	То же	вода	Fe, Co, Cu, Zn, Pb (10 ⁻⁹ %)	[25]
20	»	вода	Cu, Zn, Fe, Ni, Mg, Al (<50 мкг)	[24]
21	NH ₄ OH	RuO ₂	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 ³⁺	Bi	[14]
24	»	pH 8,5, ионы Fe ³⁺	Zn, Cu, Pb, Mn (10—75 мкг)	[13]
25	Na ₂ S	алюминий	Fe, Mn, Zn, Cu (10 ⁻⁴ %)	[4]
26	ZnS+MnS	вода	Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Cd, Sn, As, Se, Tl, Zn, Co, Ni	[5]
27	H ₂ SO ₄	сталь, ионы Ba ²⁺	Pb (0,02—0,5%)	[10]
28	H ₂ SO ₃	сплавы Fe	Nb, Ta, W (2·10 ⁻³ %)	[6]
29	NaOH	молибден	Zr, Ti (10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷ 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 мембраны 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 оксидатов 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 щелочно-земельных металлов).

Широко применяется также для концентрирования переходных металлов коммерчески доступный ионообменный препарат Хелекс-100 (Хелекс-100 — комплексобразующая ионообменная смола кетоимино-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 Ca^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , 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 диэтилкарбамината 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].

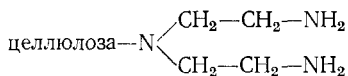
Развивая это направление в РФА, исследователи используют в настоящее время новые, более селективные сорбенты. Японские авторы разработали метод определения микрограммовых количеств металлов с помощью РФА в сочетании с извлечением их из растворов хелатирующими функциональными группами, иммобилизованными на SiO_2 [47]. Авторы работы [80] получили целый ряд новых сорбентов, подробно исследовали их и условия извлечения Hg, Cu, Zn, Ni, Pb, Eu, 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-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 хлордиоксицеллюлозу (полученную реакцией POCl_3 с Ватман-41) обрабатывали диэтилентриамином или иминодиацетонитрилом с последующим восстановлением. При этом получается хелатный ионообменный фильтр:

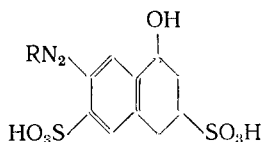


который успешно используется в РФА.

Известны также промышленно выпускаемые фильтры такого типа: Хелекс-100 и Акропор-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% SiO_2 , модифицированного путем силилирования N-β-этиламинопропилтриметоксисилоном [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 проточенных 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 хромотропная кислота. В результате получалось соединение с емкостью

0,2 ммоль/г:



Как уже отмечалось, использование ионообменных фильтров находит 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 Ватман SA-2, пропитанный катионной смолой. Для возбуждения рентгеновского спектра флюоресценции использовали изотоп ^{109}Cd . Предел определения по 3σ -критерию составляет от $7 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$ 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 хромсорбом W-HP, импрегнированным раствором дитизона в *o*-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

№ 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 AgNO_3	сталь	Se (10 мкг)	[66]
5	SB-2	свинец	Ag, Cu (0,2 мкг)	[65]
6	SB-2	топливо	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, PЗЭ, 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	PЗЭ (10 мкг)	[60]
13	Амберлит HP-120	вода	Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba ($1-3 \cdot 10^{-4}\%$)	[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	PЗЭ	[50]

ром 2,5 см из ионообменной бумаги SERVA-SB-2 в виде комплексов $[AgI_4]^{3-}$ и $[CuI_4]^{2-}$. 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 H_2Se и закреплении на бумаге, пропитанной нитратом серебра [66]. По окончании выделения H_2Se бумагу использовали в качестве излучателя в РФА (см. табл. 2).

При всей заманчивости работы с ионообменными фильтрами и мембранами 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 упаривали смесь на майларовой пленке под ИК-лампой. Эту 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 пирролидиндитиокарбаминатов 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 тантала 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 эфиром в виде молибдофосфорной кислоты. Определение фосфора проводили по линии $Mo K_{\alpha}$. Такое косвенное определение легких элементов по излучению более тяжелых открывает новый перспективный путь в рентгенофлуоресцентном 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° C [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 фракции $C_{17}-C_{20}$.

Для экстракции микроколичеств Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn использовали раствор 1-фенил-3-метил-4-бензилпиразолона-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 элементорганических 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 неdestructивными 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. *Anal. Chim. Acta*, 1968, v. 41, p. 237.
3. Hirokawa K. *Z. anal. Chem.*, 1972, B. 260, S. 4.
4. Fukasawa T., Tsunekawa O. *Japan. Analyst.*, 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., Hinose N., Sugawara Y., Kimura S. *Jap. Mining Ind. Assoc.*, 1979, v. 32, № 8, p. 28.
9. Waltermann 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. Wurzing H., Müller K. Z. *anal. Chem.*, 1977, B. 284, S. 101.
16. Hellman 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., Glüflich 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. Klima 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. Vanderborcht B., Van Grieken R. *Abstr. Int. Sympos. Microchemical Techniques*, Davos, Horwood, 1977, p. 237.
39. Vanderborcht B., Van Grieken R. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1977, v. 86, № 1—2, p. 23.
40. Vanderborcht 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., Sciuti 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., Vanderborcht 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., Guidolli 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., Eschallier 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., Mulano 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. Россоха Л. А., Рехколайнен Г. И. *Заводск. лаб.*, 1972, т. 38, с. 940.
73. Нехаев Н. Н., 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 Taiiro Satake Mastada, Miura Jun'ichiro. *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. Заборская 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