

УДК 543.427:543.05

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОМ СОРБЕНТЕ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ РЕЗОРЦИНОМ

К.В. Осолок, О.В. Моногарова, Н.В. Алов

(кафедра аналитической химии; e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)

**Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения ртути в воде с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте, химически модифицированном резорцином. Показано, что малоугловое возбуждение рентгеновской флуоресценции ртути непосредственно в фазе сорбента позволяет на порядок увеличить чувствительность определения и диапазон линейности градуировочной зависимости сорбционно-рентгенофлуоресцентной методики.**

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, химически модифицированные пенополиуретановые сорбенты, резорцин, ртуть.

Для высокочувствительного и селективного определения тяжелых металлов в воде широко используют гибридные методики, сочетающие стадию сорбционного концентрирования с последующим измерением аналитического сигнала методами оптической атомной, рентгеновской спектрометрии или масс-спектрометрии [1, 2].

Преимуществом сорбционно-рентгенофлуоресцентных (СРФ) методик является возможность прямого определения металлов непосредственно в фазе сорбента без разбавления концентрата при его элюировании. К сожалению, сравнительно низкая чувствительность классического варианта РФ-метода и узкие диапазоны линейности градуировочных зависимостей существенно ограничивают область применения СРФ-методик [3, 4]. Оптимизация условий измерения аналитического сигнала (помещение всего концентрата под рентгеновский зонд, использование тонких слоев сорбента и кювет с низким уровнем рассеянного первичного излучения) позволяют существенно улучшить метрологические характеристики СРФ-методик [5, 6]. Однако кардинально расширить аналитические возможности гибридных методик позволяет лишь изменение характеристического сигнала определяемых элементов в режиме полного внешнего отражения (ПВО) возбуждающего монохроматического рентгеновского излучения, возникающего вследствие резкого снижения фонового сигнала в РФ-спектре [7]. Специфической особенностью РФ ПВО-метода является предельно малое количество пробы, используемой для анализа. На подложку-отражатель помещают всего несколько микролитров жидкой

или несколько сотен микрограммов твердой пробы. Поскольку в гибридных методиках объем элюента и масса сорбента по крайней мере на два порядка больше, лишь незначительная часть полученного концентрата отвечает за формирование аналитического сигнала. Следовательно, представительность результатов анализа невысока, а прирост чувствительности определения ионов металлов в воде за счет стадии предварительного концентрирования в СРФ ПВО-методиках составляет обычно один порядок.

Достижению более высокой чувствительности определения способствует концентрирование ионов металлов в динамическом режиме с помощью комплексообразующих сорбентов. Однако при получении кинетически инертных комплексов часто возникает проблема неполной десорбции аналита разумно большим количеством элюента. В этом случае прямое РФ-определение ионов металлов непосредственно в фазе сорбента при малых углах падения первичного монохроматического излучения представляется наиболее разумным решением.

Цель настоящей работы – сравнение аналитических возможностей классического и малоуглового РФ-определения ртути в воде с предварительным концентрированием на пенополиуретановом (ППУ) сорбенте, химически модифицированном резорцином. ППУ-сорбенты являются одними из наиболее перспективных для использования в гибридных методиках. Их отличают низкая стоимость, универсальность, значительная механическая и химическая устойчивость, высокие коэффициенты распределения ионов металлов в виде комплексных соединений в системе ППУ– вода (до  $10^3$ – $10^5$ ) [1, 2].

## Экспериментальная часть

### Реагенты и материалы

Для концентрирования ионов металлов применяли ППУ на основе простых эфиров марки 5-30 (ГПО «Радикал», г. Киев, Украина). Для очистки от примесей таблетку ППУ массой ~0,2 г встряхивали с ацетоном, высушивали до воздушно-сухого состояния и хранили в защищенном от света месте. В работе использовали государственный стандартный образец, содержащий 1 мг/мл ионов ртути(II) (ЭАА «Экоаналитика», г. Москва), резорцин («ч.д.а»), нитрит калия («х.ч.»), соляную и уксусную кислоты («ос.ч.»), гидроксид калия.

### Приготовление сорбента

Процедура химического модифицирования ППУ-сорбента основана на реакции diazotирования, протекающей с участием концевых толуидиновых групп, и последующей реакции азосочетания с органическим реагентом (схема) [2]. Diazotирование ППУ осуществляли следующим образом. В стеклянный сосуд для экстракции с притертой крышкой помещали 30 мл 1 М раствора HCl и 200 мг ППУ-сорбента. Таблетку ППУ прожимали стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха. После добавления 15 мг нитрита калия содержимое сосуда для экстракции встряхивали на механическом виброресмесителе в течение 30 мин. После этого таблетку diazotированного ППУ вынимали из раствора, высушивали между листами фильтровальной бумаги и использовали в реакции азосочетания. Во втором сосуде для экстракции растворяли 20 мг резорцина в 30 мл раствора KOH (pH 10), добавляли таблетку diazotированного ППУ, удаляли пузырьки воздуха и встряхивали 60 мин. Затем таблетку ППУ вынимали из раствора,

тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Из полученного химически модифицированного ППУ сорбента вырезали таблетки размером 10×10×1 мм. Чистоту сорбента контролировали РФ-методом.

### Концентрирование металлов

Для приготовления серии образцов в сосуды для экстракции к 25 мл водного раствора, содержащего от 0,1 до 100 мкг ионов ртути(II) в 0,05 М ацетатном буферном растворе, добавляли по одной таблетке ППУ сорбента, химически модифицированного резорцином. Из таблеток ППУ удаляли воздух, содержимое сосудов для экстракции встряхивали 60 мин. После этого таблетки ППУ с сорбентом вынимали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния. Сорбция ртути(II) на ППУ-сорбенте, химически модифицированном резорцином, детально изучена в работе [8].

### Измерение аналитического сигнала

Прямое РФ-определение ртути на химически модифицированном ППУ-сорбенте проводили с использованием светосильного бесколлиматорного последовательного РФ-спектрометра «Спектроскан Макс-G» (НПО «Спектрон», Россия), укомплектованного маломощной (4 Вт) острофокусной (3 мм) рентгеновской трубкой трансмиссионного типа с тонкопленочным (2 мкм) Мо-анодом. Рабочее напряжение 40 кВ, сила тока 100 мкА. Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр реализовано по схеме Йоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF (200) ( $2d = 0,4028$  нм). Спектрометр укомплектован отпаянным газоразрядным пропорцио-

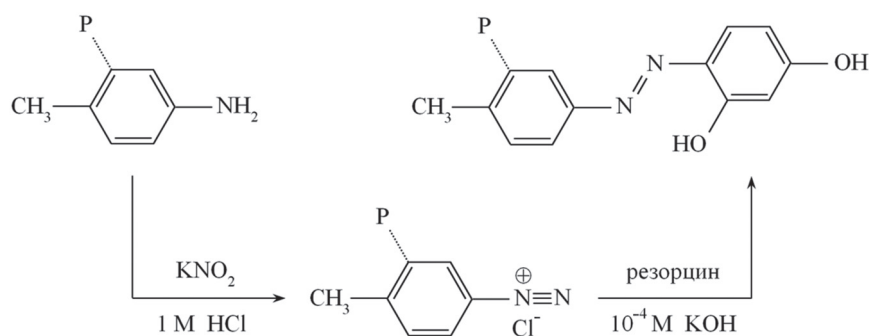


Схема процесса химического модифицирования пенополиуретанового сорбента

нальным счетчиком. Для измерения РФ-спектров ППУ-таблетки помещали в специально изготовленные кюветы, характеризующиеся низким уровнем рассеянного первичного излучения [6]. Для каждого образца сорбента измеряли амплитудное распределение интенсивности линии  $HgL_{\alpha}$  в интервале  $124,5 \pm 5,0$  пм соответственно. Время экспозиции 60 с. В качестве аналитического сигнала использовали интегральные интенсивности линии ртути за вычетом фонового сигнала, нормированные на интенсивность некогерентно рассеянного излучения  $MoK_{\alpha}$  рентгеновской трубки.

Малоугловое РФ-определение ртути на химически модифицированном ППУ-сорбенте проводили с использованием РФ ПВО-спектрометра «S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение  $MoK_{\alpha}$  (17,5 кэВ). Рабочее напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 600 мкА. Прибор укомплектован модулем высокой эффективности для увеличения чувствительности определения и кремниевым дрейфовым детектором «XFlash®» с термоэлектрическим охлаждением (энергетическое разрешение по линии  $MnK_{\alpha}$  менее 150 эВ).

Для измерения спектров ППУ-таблетки массой 5–6 мг пропитывали медицинским клеем БФ-6 и после испарения большей части растворителя запрессовывали заподлицо в центральное отверстие ( $d = 2,7$  мм), высверленное в акриловой подложке-отражателе. Меньшее количество ППУ-сорбента (1 мг) после пропитки клеем запрессовывали в цилиндрическое углубление ( $d = 2,7$ ;  $h = 0,5$  мм), сделанное в отражателе концевой фрезой. РФ-спектры приготовленных таким образом образцов измеряли после полного высыхания клея. Время накопления спектра 500 с. В качестве аналитического сигнала использовали амплитудные значения интенсивности линии  $HgL_{\alpha}$  (10,0 кэВ) за вычетом фонового сигнала, нормированные на стандартное отклонение его интенсивности.

## Результаты и их обсуждение

Использование ППУ-сорбентов, химически модифицированных хелатообразующими органическими реагентами, в гибридных сорбционно-спектроскопических методиках определения обусловлено, прежде всего, удобством выполнения концентрирования аналита в динамическом режиме и возможностью одновременного извлечения из растворов ионов сразу нескольких металлов. Так, ППУ-сорбенты, модифицированные резорцином можно использовать для извлечения ионов не только ртути, но и серебра. ППУ-сорбенты, модифицированные 2, 3-дигидроксibenзальдегидом, пригодны для извлечения ионов кобальта, никеля и меди. Однако указанный класс сорбентов имеет и недостатки. В работе [6] был предложен способ РФ-определения ртути в воде с предварительным концентрированием в виде иодидных комплексов на немодифицированном ППУ-сорбенте. Чувствительность определения ртути и диапазон линейности градуировочной зависимости при использовании подхода, описанного в настоящей работе, оказались несколько меньше (таблица).

Одна из причин заключается в более низкой сорбционной емкости ППУ-сорбента, химически модифицированного резорцином (70 мкмоль/г [8]). Емкость немодифицированного ППУ-сорбента, извлекающего ионы ртути по катион-хелатному механизму, составляет 125 мкмоль/г [1, 2]. Аналогичная картина наблюдается и для других металлов. Так, для ионов кобальта сорбционная емкость ППУ-сорбента, химически модифицированного 2, 3-дигидроксibenзальдегидом, составляет 28 мкмоль/г [9], а для немодифицированного ППУ-сорбента, извлекающего роданидные комплексы ионов кобальта по катион-хелатному механизму, – 187 мкмоль/г [2, 5]. Более низкая сорбционная емкость ковалентно модифицированных ППУ-сорбентов обусловлена сравнительно невысокой концентрацией в исходном полимерном матери-

**Метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного определения ртути на пенополиуретановом сорбенте (объем раствора 25 мл)**

Методика	РФ-метод анализа	Диапазон определяемых со-держаний, мкг/мг сорбента	$C_{мин}$ , мкг	$s_r$
[6]	Классический	0,3–11	0,1	0,09
Данная работа		0,9–6,5	0,3	0,06
		Малоугловой	0,06–6,5	0,02

але концевых толуидиновых групп. В дальнейшем указанная проблема может быть решена введением хелатообразующих реагентов на стадии синтеза ППУ. Сорбционная емкость при этом увеличивается в 6–8 раз [2]. Другая причина более скромных метрологических характеристик предложенного в настоящей работе способа СРФ-определения ртути в воде заключается в использовании таблеток ППУ-сорбента существенно большей площади и толщины (часть концентрата не принимает участия в формировании аналитического сигнала). Однако более крупные таблетки сорбента гораздо удобны в работе, что благоприятно сказывается на воспроизводимости результатов анализа (таблица). Химически модифицированный ППУ-сорбент, в принципе, пригоден для многократного использования, однако десорбция ионов ртути протекает не слишком быстро и в достаточно жестких условиях (для регенерации сорбента необходим 6–8 М раствор соляной кислоты), поэтому измерение аналитического сигнала не только классическим, но и малоугловым РФ-методом целесообразно проводить непосредственно в фазе сорбента.

Для фиксации твердого образца под рентгеновским зондом использовали акриловую подложку-отражатель, поскольку полиметилметакрилат гораздо легче поддается механической обработке, чем кварц. Конечно, рассеяние первичного рентгеновского излучения на поверхности акрилового отражателя и на сорбенте приводит к существенному увеличению нехарактеристического фонового сигнала в малоугловом РФ-спектре по сравнению со спектром, измеренным в режиме ПВО после испарения растворителя на кварцевой подложке. Однако одновременный рост интенсивности РФ-линии, обусловленный значительным повышением доли аналита, находящегося под зондом, приводит к не-

столь сильному относительному снижению чувствительности определения, как можно было бы предполагать. Кроме того, жесткое фиксирование формы и положения образца под зондом способствует увеличению воспроизводимости результатов измерения. На начальном этапе работы сорбент помещали в центральное отверстие, высверленное в подложке. Диаметр отверстия не превышал диаметра облучаемой поверхности отражателя. Толщина слоя запрессованного ППУ-сорбента была сопоставима с толщиной подложки (3 мм). Принимая во внимание особенности геометрии используемого РФ ПВО-спектрометра, можно заключить, что только 15–20% концентрата могут давать вклад в интенсивность РФ-линии аналита. Поэтому в дальнейшем для повышения чувствительности определения ртути для концентрирования использовали в 5 раз меньшее количество ППУ-сорбента, которое запрессовывали в цилиндрическое углубление толщиной 0,5 мм в акриловом отражателе.

Метрологические характеристики малоуглового РФ-определения ртути на ППУ-сорбенте, химически модифицированном резорцином, представлены в таблице. При концентрировании в статическом режиме из раствора объемом 25 мл возможно определение ионов ртути на уровне 2,4 мкг/л при динамическом концентрировании 0,3 мкг/л из раствора объемом 200 мл [6]. Таким образом, чувствительность предложенного в работе способа сопоставима с чувствительностью СРФ ПВО-методик, включающих стадии элюирования сорбата и измерения аналитического сигнала элюата. Следует подчеркнуть, что чувствительность определения ртути и диапазон линейности градуировочной зависимости могут быть существенно увеличены при использовании химически модифицированных ППУ-сорбентов большей емкости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М., 2007.
2. Дмитриенко С. Г., Аняри В. В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М., 2009.
3. Carvalho M. S., Domingues M. L. F., Cunha J. W. S. D. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. **253**. N 2. P. 253.
4. Ferreira E. M. M., L'Amour R. J. A., Carmo J. M. N., Mantovano J. L., Carvalho M. S. // Microchem. J. 2004. **78**. N 1. P. 1.
5. Осолок К. В., Моногарова О. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. № 3. С. 214.
6. Осолок К. В., Моногарова О. В., Девяткина Е. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. **53**. № 2. С. 115.
7. Осолок К. В., Моногарова О. В., Алов Н. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. **55**. № 4. С. 203.
8. Moawed E. A., Zaid M. A. A., El-Shahat M. F. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2004. **84**. N 12. P. 935.
9. Lemos V. A., dos Passos A. S., dos Santos Novaes G., de Andrade Santana D., de Carvalho A. L., da Silva D. G. // Reactive & Functional Polymers. 2007. **67**. N 6. P. 573.

Поступила в редакцию 13.11.14

## X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF MERCURY ON THE POLYURETHANE FOAM SORBENT CHEMICALLY MODIFIED BY RESORCINOL

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova, N.V. Alov

*(Division of Analytical Chemistry)*

**Technique of X-ray fluorescence determination of mercury in water with preconcentration on the polyurethane foam sorbent chemically modified by resorcinol is proposed. It is shown that grazing-incidence excitation of mercury X-ray fluorescence directly in a sorbent phase allows increasing the sensitivity of determination and linearity range of calibration dependence of sorption – X-ray fluorescence technique by one order of magnitude.**

**Key words:** X-ray fluorescence analysis, chemically modified polyurethane foam sorbents, resorcinol, mercury.

**Сведения об авторах:** *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); *Моногарова Оксана Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o\_monogarova@mail.ru); *Алов Николай Викторович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук, доцент (alov@analyt.chem.msu.ru).