

Объединенный
Институт
Ядерной
Исследования
на

5803/2-81

23/4-81

6-81-619

Т.П. Дробина, Э.Лангрок, Х.Брухертзайфер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
И АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА
ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Направлено в журнал "Аналитическая химия"

1981

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения гидрогеохимических процессов и при решении вопросов охраны окружающей среды требуется определять концентрацию тяжелых металлов в природных водах, в сточных водах промышленных предприятий и других водных средах.

В ЛЯР ОИАИ ведутся работы по поиску СТЗ в природных водах^{1/}. Аналогами СТЗ могут быть известные тяжелые металлы в широком диапазоне атомных номеров. Поэтому перспективность природных вод целесообразно оценивать по содержанию в них Cd, As, Hg, Pb, Tl, Bi и др.

Нами анализировались геотермальные воды полуострова Челекен, Нижне-Менделеевских источников о.Кунашир, скв. №32 /Кончай/ Гаурдака и воды озера Иссык-Куль.

По имеющимся в литературе данным, нейтронно-активационный анализ геотермальных вод позволяет определять ряд элементов с хорошей чувствительностью^{4,5/}, но значительная продолжительность облучения и большое время выдержки после него, а также необходимость многократного измерения не позволяют экспрессно определять микрокомпоненты в образце, что затрудняет использование этой методики в серийных анализах. Определять Tl и Pb нейтронной активацией возможно только с низкой чувствительностью.

Для серийного анализа геотермальных вод на содержание тяжелых металлов, включая Tl и Pb, нами отработана методика, не имеющая отмеченных недостатков. Были использованы анализы: у-активационный и рентгенофлуоресцентный /РФА/. Для повышения чувствительности анализов применялись различные методы концентрирования тяжелых элементов, в том числе и выпаривание, пригодное для растворов с малой минерализацией.

Из известных методик группового концентрирования^{6/} наиболее удобной оказалась экстракция микрокомпонентов хлороформом при рН=6 с извлечением их в органическую фазу в виде комплексных соединений с диэтилдитиокарбонатом натрия /ДЭДТК- Na/, предполагающихся в убывающий ряд по устойчивости комплексов^{7/} :

Hg^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Tl^{3+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} ,

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Zn^{2+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Te^{IV} , Mn^{2+} .

Для выяснения степени извлечения Tl, Pb, Bi из Челекенского рассола, имеющего общую минерализацию 287 г/л, в качестве от-

метчиков применяли изотопы Tl^{201} , Pb^{203} , Bi^{205} . Рассол с введенными изотопами выдерживался в термостате при $t = 50^\circ C$ в течение ~24 ч для достижения равновесия изотопного обмена. Проводилось параллельно 2 опыта с извлечением элементов в хлороформ.

1/ Концентрация оксина в челекенской воде составляла 0,05 м, а ДЭДТК- Na - 0,005 м.

2/ Концентрация ДЭДТК- Na - 0,04 м в челекенской воде.

В первом случае степень извлечения этих элементов составляла 97±3%. Во втором она равнялась 99±1%. Эти данные говорят о достаточно полной экстракции Tl , Pb , Bi и ненаблюдающейся разнице в извлечении этих элементов в двух опытах.

ХОД АНАЛИЗА

1. Выпаривание

Для устранения выпадающих осадков вода подкисляется концентрированной соляной кислотой до $pH \sim 1$ и выпаривается под инфракрасной лампой до постоянного веса остатка. Остаток хранится в эксикаторе. Минерализация челекенского рассола, воды скв. 32 Гаурдака, Нижне-Менделеевских источников о.Кунашир и воды оз. Иссык-Куль соответственно равны 287 г/л; 85,5 г/л; 2,9 г/л; 4,9 г/л.

2. Экстракция

К 200 мл подкисленной воды добавляется 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода для разрушения органических коллоидов, присутствующих в воде. Раствор кипятится 40 мин. Для предотвращения эмульгирования во время экстракции вода промывается хлороформом /на 200 мл воды 5-10 мл $CHCl_3$ /. После промывки и разделения фаз к ней добавляется 20 мл уксусно-ацетатного буферного раствора, имеющего $pH = 6$.

В качестве индикатора полной экстракции в раствор вводится внутренний стандарт 0,5 мг In^{3+} в виде $InCl_3$. Выбор In^{3+} обусловлен тем, что в ряду устойчивости комплексов металлов с ДЭДТК- Na он не конкурирует с теми ионами, которые находятся до него.

Далее кислотность раствора доводится до $pH = 6$ и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляется 4 мл 35%-ного водного раствора ДЭДТК- Na с последующим перемешиванием в течение 10 мин. Затем приливается 20 мл хлороформа и перемешивание продолжается еще 10 мин. После разделения фаз проводится проверка pH раствора. Экстракция в хлороформ повторяет-

ся с добавлением еще 20 мл хлороформа до обесцвечивания раствора. Органическая фаза упаривается почти досуха и концентрат переносится на бумажный фильтр диаметром 2 см, который высушивается под инфракрасной лампой. Высушенный образец готов для анализа активационным и рентгенофлуоресцентным методом.

ИЗМЕРЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстракты и выпарка из вод анализировались на рентгенофлуоресцентной установке ЛЯР/8/. Для многоэлементного анализа твердых порошкообразных проб использовались Si(Li) -детектор /разрешение 190 эВ на линии железа с $E = 6,4$ кэВ и источники γ -излучения: Cd^{109} /15 мкюри/ и Am^{241} /600 мкюри/. Информация выводилась на 800-канальный анализатор "Nokia".

Используемая методика дает возможность определять элементы, имеющие энергию излучения K- или Z-серий в диапазоне от 3 до 40 кэВ. Калибровочную кривую для количественного анализа экстрактов и сухих остатков после выпаривания строили по эталонам, имеющим тот же вещественный состав. Методика измерения проводилась как в насыщенных, так и в промежуточных слоях. В табл. 1 представлены результаты измерений с использованием РФА экстрактов и сухих остатков после выпаривания различных природных вод и точность определения, рассчитанная методом введено-найдено, с вероятностью 2σ .

На рис. 1 и 2 показаны чувствительности [мг/л] определения различных элементов в выпарках и экстрактах при коэффициенте обогащения $\sim 10^3$. Чувствительность определения элементов вычислялась как утроенное значение средней квадратичной погрешности, рассчитанной по результатам измерения пробы $3\sigma = 3\sqrt{N_{\text{ф}}}$.

Экстракция позволяет определять многие микроэлементы, находящиеся в природной воде.

При измерении рентгенофлуоресцентного излучения интересующие нас Tl и Pb, имеющие близкие значения энергий X-лучей, мешают совместному определению при соизмеримых концентрациях в образце. Во всех нами исследованных водах содержание Tl более чем на порядок меньше содержания Pb. Поэтому, для определения Tl и Pb применялась их активация по (γ, n) реакции. Активация проводилась на микротроне ЛЯР/8/.

Надо заметить, что на микротроне при облучении образцов γ -квантами одновременно происходит частичная активация нейтронами.

Возникающий в (n, γ) реакции Zn^{69} мешает определению Tl^{202} по аналитической линии с энергией 439,6 кэВ. Поэтому Tl^{202} по этой аналитической линии возможно определять только через несколько дней, после распада Zn^{69} .

Таблица 1

Содержание элементов мг/л в природных образцах

Наименование образцов	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Br	Sr	Mo	Zr	Cd	Ag	Tl*
Чешская СР. Т-49	защелка 7500± ±750	-	-	-	-	-	-	-	460± ±5	500± ±5	-	-	-	-	-
	экстракт -	13,0± ±2,0	4,0± ±0,6	0,150± ±0,015	8± ±1	0,40± ±0,06	0,80± ±0,06	-	-	-	-	-	0,060± ±0,003	0,050± ±0,007	0,060± ±0,005
Турция	защелка 3800± ±380	-	-	12,0± ±0,9	-	3,0± ±0,3	-	-	332± ±3	530± ±5	-	-	-	-	-
	экстракт -	34,0± ±4,0	10,0± ±1,5	0,1± ±0,01	3,00± ±0,40	0,90± ±0,09	3,00± ±0,30	-	-	-	-	-	-	0,050± ±0,007	0,060± ±0,005
Италия	защелка 206± ±20	-	6,5± ±0,8	200± ±15	-	2,90± ±0,60	-	0,210± ±0,06	-	0,140± ±0,014	-	-	-	-	-
	экстракт -	4,50± ±0,50	9,5± ±0,8	206± ±5	0,060± ±0,006	3,00± ±0,60	3,00± ±0,60	0,25± 0,02	-	-	-	-	0,013± ±0,001	-	<0,005± ±0,005
ОС. Россия - Иркутск	защелка 50± ±6	-	-	-	0,075± ±0,004	0,070± ±0,005	0,040± ±0,003	-	-	2,30± ±0,18	0,055± ±0,005	0,140± ±0,002	-	-	-
	экстракт -	-	-	0,20± ±0,02	0,050± ±0,002	0,055± ±0,003	0,030± ±0,002	-	-	-	-	-	-	-	<0,005± 0,005

Тl* - измерение X-лучей после гамма-активации.

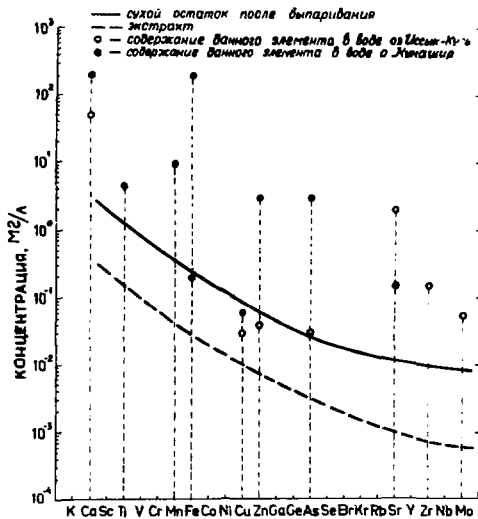


Рис. 1

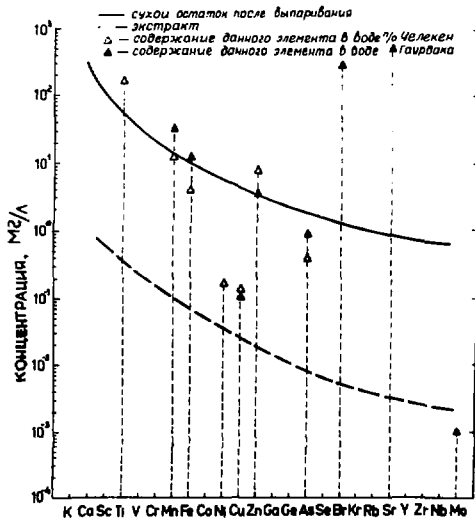


Рис. 2

Таблица 2

Элементы	Челекен скв. Г-49	Гаурдак	Кунашир	Иссык-Куль*	Обозначение
TL	0,06	0,056	<0,005	<0,005	содерж. мг/л
	0,005	0,005	0,005	0,005	чувствит. мг/л
Рb	0,8	2,8	0,2	< 0,007	мг/л содерж.
	0,04	0,023	0,015	0,007	чувствит. мг/л

* - активировалась выпарка из воды.

Измерения Tl^{202} можно проводить также по линии с энергиями в области X-лучей. Мешающими элементами в этой области являются Au, Hg, At. В наших образцах таких элементов не наблюдалось.

В табл.2 представлены результаты измерений экстрактов из различных природных вод по X-лучам после γ -активации. Измерения проводились на тонком Ge-детекторе с разрешением 450 эВ /Е= 59,6 кэВ/. Интенсивность потока электронов на микротроне 25 мкА, $E_{\gamma} \leq 16$ МэВ, время облучения 10 ч.

При использовании экстракционного концентрирования чувствительности определения элементов методом РФА составляют для Fe- 0,08 мг/л, Cu - 0,02 мг/л, Zn - 0,018 мг/л, Pb - 0,03 мг/л, Ag - 0,01 мг/л, Cd - 0,005 мг/л.

В водах с низкой минерализацией чувствительность РФА достаточна для определения тяжелых металлов в выпарках. Для геотермальных рассолов можно добиться чувствительности определения Tl, равной $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л, с помощью экстракционного концентрирования и последующей γ -активации экстракта. Для Pb чувствительность определения по X-лучам после γ -активации составляет $4 \cdot 10^{-2}$ мг/л и совпадает с чувствительностью определения на установке РФА.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н.Флерову за поставленную задачу, члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за полезное обсуждение, Е.Л.Журавлевой и Л.П.Кулькиной за ценные созеты при обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. "Радиохимия", 1974, 16, 4, с.524.
2. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. "Наука", М., 1975.
3. Современные гидротермы и минералообразование. /Под ред. Л.М.Лебедева/. "Наука", М., 1977.
4. Лукницкий В.А., Лелехина Н.А. Препринт ЛИЯФ, №560, Л., 1980.
5. Дамбург Н.А. и др. 3-е совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1979, с.92-95.
6. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. "Химия", М., 1971.
7. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. "Мир", М., 1975.
8. Журавлева Е.Л. ОИЯИ, 14-80-358, Дубна, 1980.
9. Флеров Г.Н., Выропаев В.Я. ОИЯИ, 13-8849, Дубна, 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 сентября 1981 года.