

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД НА РЕНТГЕНОВСКОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

**Г.В. Пашкова, А.Г. Ревенко**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт земной коры СО РАН,  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128,  
[pashkova.gv@yandex.ru](mailto:pashkova.gv@yandex.ru), [xray@crust.irk.ru](mailto:xray@crust.irk.ru)*

Поступила в редакцию: 8 ноября 2012 г.,  
после исправления – 10 декабря 2012 г.

Оценена возможность использования рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (**РФА ПВО**) для определения ряда элементов в природных водах разной степени минерализации. Изучено влияние различных факторов на результаты РФА ПВО: поверхностной плотности сухого остатка воды на подложке, степени разбавления проб бидистиллированной водой и раствором поверхностно-активного вещества Triton X-100, концентрации макроэлементов, концентрации внутреннего стандарта, многократного накапливания. Для ряда проб результаты РФА ПВО сопоставлены с результатами, полученными методами «мокрой» химии и ИСП-МС. Представлены результаты определения ряда элементов в водопроводной воде до и после фильтрования с использованием разных бытовых фильтров.

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2012).

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, РФА ПВО, TXRF, природные воды.

**Пашкова Галина Валерьевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

**Область научных интересов** – рентгенофлуоресцентный анализ природных объектов.

**Автор 35 публикаций.**

**Ревенко Анатолий Григорьевич** – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН.

**Область научных интересов** – рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

**Автор более 300 научных публикаций.**

### Введение

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой входят минеральные вещества, коллоидные и крупнодисперсные частицы, микроорганизмы и растворённые газы [1, 2]. Содержания, формы нахождения и соотношения элементов в водах разной природы и степени минерализации могут существенно различаться [2, 3]. Различными службами и ведомствами выполняется огромный объём аналитических работ по определению химического состава вод. К методам, надёжно зарекомендовавшим себя в практике элементного анализа вод, относятся атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, спектрофотометрический, титриметрический, колориметрический, электрохимические, хроматографические [3-5]. При определении металлов в

природных водах основным ограничением являются недостаточно низкие пределы обнаружения, поэтому чаще всего приходится использовать сочетание инструментальной техники с различными приёмами разделения и концентрирования, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа и устранить матричные эффекты [3-5]. Описание различных способов концентрирования и примеры их сочетания с разными методами анализа, в том числе рентгенофлуоресцентным, можно найти в монографии Н.М. Кузьмина и Ю.А. Золотова [6]. Прямое определение элементов на уровне 1 мкг/л и ниже возможно при использовании масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-МС**), однако при этом не исключаются проблемы, общие для других методов: влияние солевого состава, органических компонент и т.п. [3]. Существуют схемы анализа природных вод,

включающие сочетание разных методов, что позволяет расширить круг определяемых элементов и упростить схему анализа [7, 8].

В зарубежной практике применение рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с полным внешним отражением (РФА ПВО) для исследования элементного состава природных вод – одна из традиционных его задач [9-12]. Этот вариант РФА нашёл широкое применение при анализе разных вод: питьевой [13-15], минеральной [16-18], дождевой [14, 19, 20], речной [14, 21-23], морской [24-26], сточной [27, 28], подземной [14, 29], термальной [30] и др.

Основное отличие РФА ПВО от классического РФА заключается в том, что монохроматизированный пучок первичного рентгеновского излучения под очень маленьким углом ( $\sim 0.1^\circ$ ) падает на подложку-отражатель, на которую нанесена в виде тонкого слоя анализируемая проба. Это позволяет уменьшить интенсивность рассеянного излучения и, таким образом, снизить пределы обнаружения элементов. Теоретические основы, а также аппаратные особенности этого варианта РФА обсуждены в обзорах [9-12]. Жидкие образцы считаются «идеальными» объектами для РФА ПВО из-за относительно простой процедуры приготовления излучателя, которая заключается в высушивании фиксированного микроколичества пробы (исходной, разбавленной или после концентрирования и разложения) на подложке-отражателе, чаще изготовленной из кварца. Содержание аналитов в пробе, как правило, определяют способом внутреннего стандарта. Чаще всего в пробу вводят известное количество раствора Ga, реже используют Co, Y, Se, Mn и Rb.

В России на данный момент установлено несколько спектрометров для РФА ПВО, однако число отечественных публикаций, посвящённых применению этого метода, довольно ограничено. В Институте земной коры установлен рентгеновский спектрометр S2 PICOFOX, возможности использования которого для определения ряда элементов в суспензиях горных пород и молочных продуктах описаны в работах [31, 32] и [33] соответственно. В настоящей работе рассмотрены факторы, влияющие на результаты РФА ПВО природных вод разной степени минерализации.

## Аппаратура и материалы

Измерения выполняли с помощью рентгеновского спектрометра S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH). Основные характеристики спектрометра: потребляемая мощность до 150 Вт, рентгеновская трубка с Mo-анодом (напряжение 50 кВ, сила тока 750 мкА, номинальная мощность 37 Вт) и воздушным охлаждением. Спектрометр оснащён многослойным монохроматором (Ni/C), установленным между рентгеновской трубкой и образцом для выделения MoK $\alpha$ -излучения, кремний-дрейфовым детектором

(SDD) площадью 10 мм<sup>2</sup> с энергетическим разрешением  $\sim 150$  эВ на MnK $\alpha$ -линии, программным обеспечением Spectra-6. Спектрометр работает в воздушном режиме, поэтому позволяет измерять интенсивности излучения аналитических линий элементов с атомным номером  $Z \geq 13$ .

Время измерения одной пробы составляет 500-1000 с. Обработку рентгеновских спектров и учёт наложений отдельных пиков флуоресценции проводили с помощью опции *Super bayes (optimized fit)* в программе Spectra-6 [34].

Для проведения исследований использовали следующие реактивы: стандартный раствор Ga с концентрацией 1 г/л (ICP Standard, Merck), бидистиллированная вода (Millipore), Triton X-100, многоэлементный стандартный раствор XVI CertiPUR (Merck), многоэлементный стандартный раствор X CertiPUR для контроля качества поверхностных вод (Merck), хлорид натрия (хч), сульфат магния (хч).

В качестве отражателя использовали кварцевую подложку (диаметр 30 мм), на поверхность которой наносили 10 мкл раствора силикона в изопропанол (Serva). Благодаря этому поверхность отражателя становится гидрофобной, что позволяет получить сухой остаток пробы воды в виде гомогенного пятна минимального диаметра [34].

Пробы и результаты анализа пресных вод и рассолов были предоставлены сотрудниками лаборатории гидрогеологии ИЗК СО РАН (аналитик Дурбан Л.А.); пробы подземных вод и образец байкальской воды – сотрудниками химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН (аналитик Пахомова Н.Н.).

## Результаты и их обсуждение

### Влияние поверхностной плотности излучателя

Правильность результатов РФА ПВО во многом зависит от толщины, размера, структуры и однородности сухого остатка пробы на подложке. Для проведения количественного РФА ПВО необходимо приготовить образец в виде «тонкого» слоя. Поэтому для сухих остатков воды разной степени минерализации ( $M$ ) и разного химического состава (дождевой, речной, подземной, морской и рассолов), выбранных из работ [35, 36], рассчитали поверхностную плотность ( $P_s^{\min}$ ), соответствующую критерию «тонкого» гомогенного излучающего слоя (10%-е приближение) [37]:

$$P_s^{\min} = \rho d \leq \frac{0.1}{\mu_\Sigma} \leq \frac{0.1}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность образца на отражателе ( $\rho \approx 2$  г/см<sup>3</sup>);  $d$  – толщина «тонкого» излучающего слоя;  $\mu_{m1}$  и  $\mu_{mi}$  – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения пробой соответственно;  $\varphi$  и  $\psi$  – соответственно углы падения первичного излучения на образец и отбора флуоресцентного

излучения ( $\varphi \approx 0.1^\circ$ ,  $\psi = 90^\circ$ ). Константа 0.1, в отличие от 0.2 [37], учитывает, что в условиях полного внешнего отражения пучок возбуждающего излучения проходит через слой анализируемого образца дважды: при падении на его поверхность и после отражения от подложки, поэтому путь излучения в образце удваивается [38, 39].

На рис. 1 приведена зависимость рассчитанных по формуле (1) значений  $P_s^{\min}$  для излучения  $K\alpha$ -линий элементов от их атомного номера ( $Z \geq 15$ ) для различных типов природных вод. Видно, что поверхностная плотность  $P_s^{\min}$  составляет 5-20 мкг/см<sup>2</sup> и слабо зависит от  $Z$ . Для рассолов и морской воды значения  $P_s^{\min}$  (5-10 мкг/см<sup>2</sup>) минимальны из-за высокого содержания Cl, массовая доля которого в сухом остатке составляет 55-65 %.

При нанесении 10 мкл пробы на отражатель поверхностная плотность сухого остатка диаметром 3 мм составляет 1.3, 18, 70, 5000 и 31000 мкг/см<sup>2</sup> для дождевой ( $M = 10$  мг/л), речной ( $M = 130$  мг/л), подземной ( $M = 490$  мг/л), морской воды ( $M = 35000$  мг/л) и рассолов ( $M = 220000$  мг/л) соответственно. При анализе проб воды с содержанием минеральных веществ менее 150 мг/л, излучатель будет соответствовать критерию «тонкого» излучающего слоя. При РФА ПВО более минерализованных вод ( $M > 150$  мг/л) критерий «тонкого» слоя не соблюдается, что может привести к появлению матричных эффектов. Чтобы избежать этого, в работах [27, 28] при РФА ПВО высокоминерализованных и сточных вод пробы разбавляют бидистиллированной водой или раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ), например, Triton X-100 или Triton X-114, добавление которого позволяет снизить вязкость раствора и повысить его однородность.

Влияние поверхностной плотности излучателя на результаты РФА ПВО оценили на примере пробы рассола, в которой содержания Cl ( $C_{Cl} = 144$  г/л), K ( $C_K = 8.5$  г/л), Ca ( $C_{Ca} = 45.2$  г/л), Br ( $C_{Br} = 2.6$  г/л) и Sr ( $C_{Sr} = 843$  мг/л) были предварительно определены методами «мокрой» химии с титриметрическим и спектрофотометрическим окончанием. Пробу по-

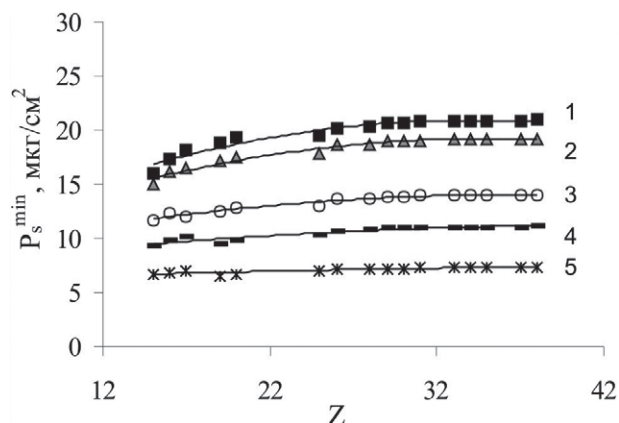


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности, соответствующей «тонкому» излучающему слою, от атомного номера аналита для сухих остатков воды: 1 – речная, 2 – подземная, 3 – дождевая, 4 – морская, 5 – рассол

следовательно разбавляли бидистиллированной водой, изменяя степень разбавления ( $n$ ) от 1 до 1000. Приготовили 16 образцов с разной степенью разбавления. От каждого из них отбирали аликвоту 1 мл, добавляли в неё 10 мкл раствора Ga (1 г/л), перемешивали и 10 мкл полученного раствора наносили на кварцевую подложку. Из каждого раствора готовили по три излучателя, каждый излучатель измеряли дважды. Эксперимент повторили, предварительно добавив в 1 мл образцов, приготовленных с разной степенью разбавления, 10 мкл раствора ПАВ Triton X-100, чтобы концентрация Triton X-100 в растворе была 1 %.

Получено, что при анализе исходной неразбавленной пробы результаты определения Cl занижены в 8 раз, K – в 19 раз, Ca – в 10 раз. Для элементов с  $Z > 20$  влияние поверхностной плотности менее значимо: результаты определения Br и Sr завышены в 2 и 4 раза соответственно. На рис. 2 на примере Ca и Sr приведены зависимости результатов определения их концентраций от степени разбавления пробы водой и Triton X-100. Увеличение степени разбавления пробы бидистиллированной водой не позволило значительно снизить влияние поверхностной

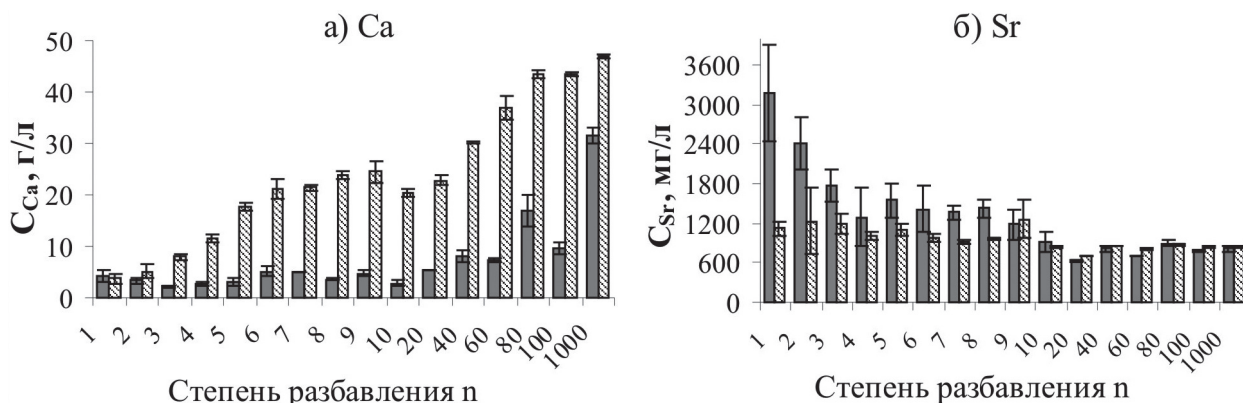


Рис. 2. Влияние разбавления пробы бидистиллированной водой (■) и раствором Triton X-100 (▨) на результаты определения: а - Ca, б - Sr

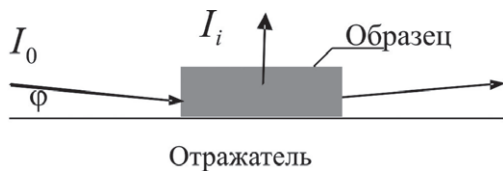


Рис. 3. Схема возбуждения рентгеновской флуоресценции ( $I_0$  – интенсивность первичного рентгеновского излучения;  $\phi$  – угол падения первичного излучения на отражатель,  $I_i$  – интенсивность флуоресцентного излучения)

плотности на результаты определения Сl, К и Са. Вероятно, это связано с тем, что при высушении проб с высоким содержанием солей на подложке возможно аккумулярование материала на границе высушенной капли [40, 41]. Поэтому при высушивании внутренний стандарт и проба могут пространственно разделяться из-за кристаллизации солей [42], что особенно сказывается на аналитическом сигнале элементов с  $Z \leq 20$ . Добавление к анализируемому раствору Triton X-100 при разбавлении пробы более чем в 100 раз позволило получить хорошее согласие между результатами РФА ПВО и химического анализа для упомянутых аналитов за счёт снижения вязкости раствора и более равномерного распределения частиц в нём. Кроме того, добавление Triton X-100 снижает толщину излучающего слоя за счёт увеличения диаметра пятна ( $D$ ) на подложке: при разбавлении пробы водой –  $D \sim 2-3$  мм, при добавлении Triton X-100 –  $D \sim 4-5$  мм. Для Вг и Sr оба способа разбавления при  $n > 10$  дают удовлетворительные результаты.

Наблюдаемые зависимости концентрации аналита от степени разбавления могут быть объяснены эффектами поглощения. Для различных пространственных форм образца на подложке этот эффект подробно рассмотрен в работах [41, 43]. Для геометрии возбуждения, когда толщина образца значительно превышает толщину «тонкого» слоя, излучатель может быть представлен в форме цилиндра, проекция которого приведена на рис. 3. В этом случае выражение для зависи-

мости интенсивности ( $I_i$ ) флуоресценции от размера гомогенного образца можно представить в следующем виде:

$$I_i \approx C_i F_i = C_i \frac{1 - \exp(-\mu_{m1} \rho D)}{\mu_{m1} \rho D} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{mi} \rho d)}{\mu_{mi}}, \quad (2)$$

$$C_i = k_i \frac{I_i / S_i}{I_{Ga} / S_{Ga}} \cdot C_{is}; \quad k_i = \frac{F_{Ga}}{F_i}, \quad (3)$$

где  $D$  – диаметр образца (цилиндра) на отражателе,  $d$  – высота образца (цилиндра),  $C_i$  – концентрация аналита,  $C_{Ga}$  – концентрация внутреннего стандарта в образце,  $S$  – относительная чувствительность.

Для состава рассола, неразбавленного и разбавленного водой с добавлением Triton X-100, по формулам (2) и (3) рассчитали значение коэффициента  $k_i$  для пятна диаметром 4 мм. Зависимость коэффициента  $k_i$ , рассчитанного и полученного экспериментально, от степени разбавления  $n$  на примере Са и Sr приведена на рис. 4. Несмотря на разброс экспериментальных данных, видно, что рассчитанные и экспериментальные зависимости  $k_i = f(n)$  находятся в удовлетворительном согласии. Таким образом, при анализе рассолов имеют место эффекты насыщения, которые приближённо описываются с помощью выражений (2) и (3).

Разбавление пробы в 100-1000 раз позволяет количественно определить макроэлементы в рассолах. Вместе с тем, разбавление в 1000 раз приводит к существенному ухудшению пределов обнаружения ( $C_{0,997}$ ) микроэлементов, что на примере Mn продемонстрировано на рис. 5. Для всех элементов при расчёте  $C_{0,997}$  использовали интенсивность фона, измеренного рядом с аналитической линией.

В табл. 1 приведены результаты анализа четырех проб рассолов, полученные при разбавлении проб в 100 раз с добавлением Triton X-100. Для выбранных условий пробоподготовки рассчитанный по схеме однофакторного дисперсионного анализа коэффициент вариации ( $V_B$ ), характеризующий воспроизводимость измерения аналитического сигнала, составляет 1-2 %; коэффициент вариации

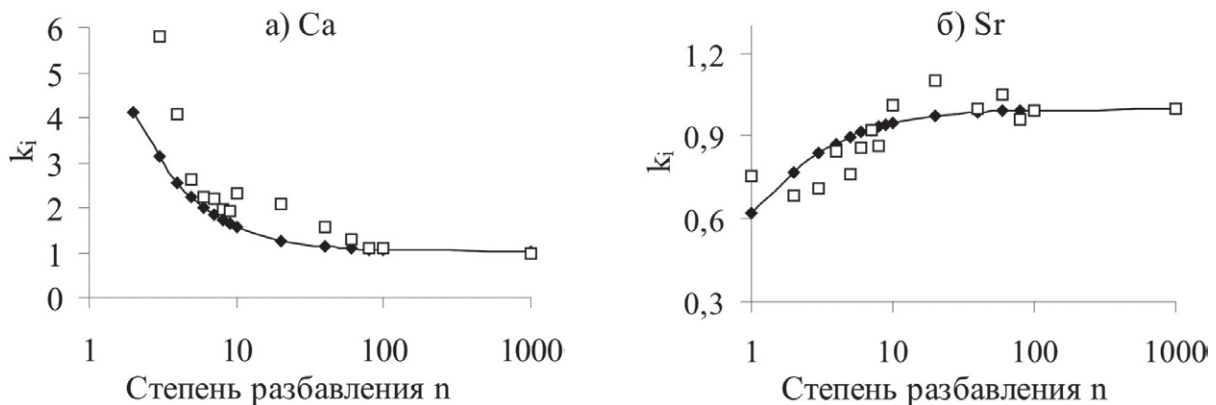


Рис. 4. Зависимость коэффициента  $k_i$ , рассчитанного (◈) и полученного экспериментально (◻), от степени разбавления пробы для: а – Са, б – Sr

( $V_{\text{пл}}$ ), характеризующий погрешность приготовления излучателей, – 3-5 %. Расхождения между результатами определения Cl, K, Ca, Br и Sr методиками РФА ПВО и химического анализа составили менее 10 %. Содержания Rb, которые согласно химическому анализу, изменяются в диапазоне 13-22 мг/л, в этих пробах не были определены из-за высокого содержания Br (2400-3500 мг/л) вследствие наложения BrK $\beta$  (13.29 кэВ) и RbK $\alpha$  (13.39 кэВ) линий.

### Влияние концентрации макроэлементов на пределы обнаружения микроэлементов

Считается, что РФА ПВО особенно подходит для анализа воды с невысокой минерализацией и жёсткостью [44]. В процессе высушивания аликвоты образца на подложке происходит одновременное концентрирование макрокомпонентов, которое может мешать последующему определению микроэлементов. Поэтому при анализе высокоминерализованных вод рекомендуется предварительное концентрирование аналитов, удаление щелочных и щелочноземельных металлов [44].

Для оценки влияния концентрации макрокомпонентов в пробе на пределы обнаружения микроэлементов приготовили раствор ( $M = 32000$  мг/л), содержащий смесь солей NaCl и MgSO<sub>4</sub>, имитирующий состав морской воды [45]. Из него последовательным разбавлением приготовили солёные растворы с содержанием минеральных веществ 3200, 320 и 32 мг/л. В приготовленные растворы добавили раствор Ga и многоэлементный стандартный раствор XVI (конечная концентрация аналитов Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Tl и Pb была 1 мг/л). На рис. 6 приведены зависимости пределов обнаружения  $C_{0.997}$  от атомного номера элементов  $Z$  для солёных растворов разной концентрации. Видно, что при  $M \leq 3200$  мг/л пределы обнаружения слабо зависят от содержания макрокомпонентов и в зависимости от  $Z$  изменяются от 6 до 0.6 мкг/л. В качестве аналитических линий при определении Tl и Pb выбраны TlL $\alpha$  (10.269 кэВ) и PbL $\alpha$  (10.551 кэВ), поэтому пределы обнаружения этих элементов примерно в 1.4 раза хуже, чем, например, для As, при определении которого используется AsK $\alpha$  линия (10.543 кэВ). При высоком

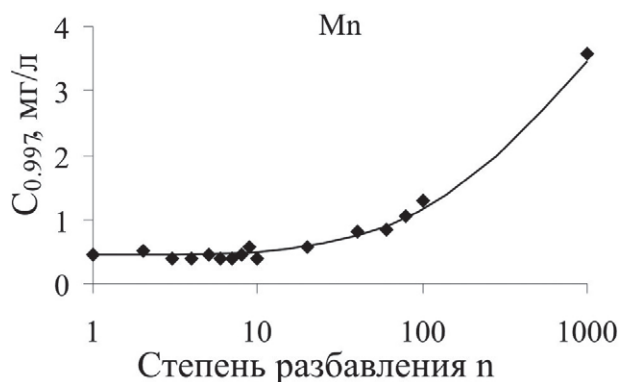


Рис. 5. Зависимость предела обнаружения Mn от степени разбавления пробы

содержанию минеральных веществ ( $M = 32000$  мг/л) пределы обнаружения возрастают в 10-11 раз для всех аналитов. Это доказывает необходимость проведения предварительного концентрирования микроэлементов в пробах с высоким содержанием солей при определении их низких содержаний.

### Влияние концентрации внутреннего стандарта

Концентрация внутреннего стандарта зависит от содержания аналита в пробе и подбирается в зависимости от типа воды. Например, Stossel R.P. и др. [20] при анализе дождевых вод использовали в качестве внутреннего стандарта раствор Co, концентрация которого в пробах изменялась в диапазоне 10-50 мкг/л. Отмечено, что во многих случаях лучше использовать более низкую концентрацию Co (10 мкг/л), так как при большей концентрации внутреннего стандарта наложение CoK $\beta$  и NiK $\alpha$  ухудшает результаты определения Ni.

Для изучения влияния концентрации внутреннего стандарта Ga на результаты РФА ПВО пресных вод использовали многоэлементный стандартный раствор XVI, разбавленный в 10000 раз, чтобы концентрации аналитов ( $C_i$ ) в нём были 10 мкг/л. Концентрацию Ga в растворе изменяли от 10 до 10000 мкг/л, готовя из каждого раствора по три излучателя и проводя по три параллельных измерения. Как и следовало ожидать, в наибольшей степени от концентрации внутренне-

Таблица 1

Результаты анализа природных рассолов с минерализацией 220-320 г/л

Аналит	1 ( $M = 223$ г/л)		2 ( $M = 227$ г/л)		3 ( $M = 296$ г/л)		4 ( $M = 321$ г/л)	
	Хим. анализ	РФА ПВО	Хим. анализ	РФА ПВО	Хим. анализ	РФА ПВО	Хим. анализ	РФА ПВО
Cl, г/л	141	134 ± 7	145	144 ± 7	190	184 ± 9	202	185 ± 9
K, г/л	8.6	8.2 ± 0.4	8.5	8.4 ± 0.4	12.0	11.1 ± 0.5	13.2	11.4 ± 0.5
Ca, г/л	45.4	44.3 ± 1.8	45.2	47.2 ± 1.9	54.1	59.0 ± 2.4	65.3	60.3 ± 2.4
Br, г/л	2.4	2.7 ± 0.1	2.6	2.9 ± 0.1	3.2	3.5 ± 0.1	3.5	3.5 ± 0.1
Sr, мг/л	863	844 ± 17	843	844 ± 17	1147	1078 ± 22	1224	1120 ± 22

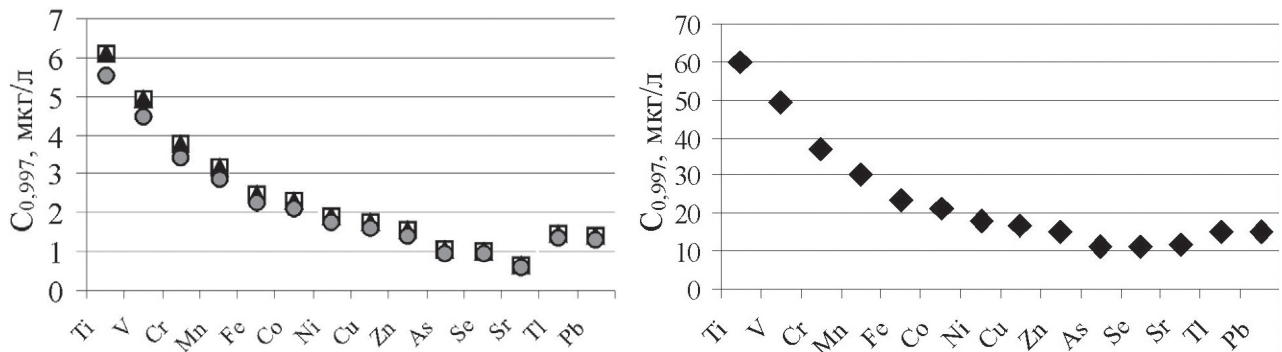


Рис. 6. Пределы обнаружения элементов для образцов с разным содержанием минеральных веществ: а) 32 мг/л (●), 320 (□), 3200 мг/л (▲); б) 32000 мг/л (◆)

го стандарта зависят результаты определения ( $C_i^{PFA\text{ ПВО}}$ ) элементов As, Tl и Pb, энергии линии характеристического излучения которых близки энергии излучения GaK $\alpha$ .

На рис. 7 для элементов As, Se, Tl и Pb показана зависимость отношения  $R = C_i^{PFA\text{ ПВО}}/C_i$  от концентрации Ga. Для Tl величина  $R$  изменяется от 120 до 60 %, что обусловлено прямым наложением TlK $\alpha$  (10.269 кэВ) и GaK $\beta$  (10.267 кэВ) линий. Кроме того, при высоком содержании Ga увеличивается расхождение между результатами параллельных

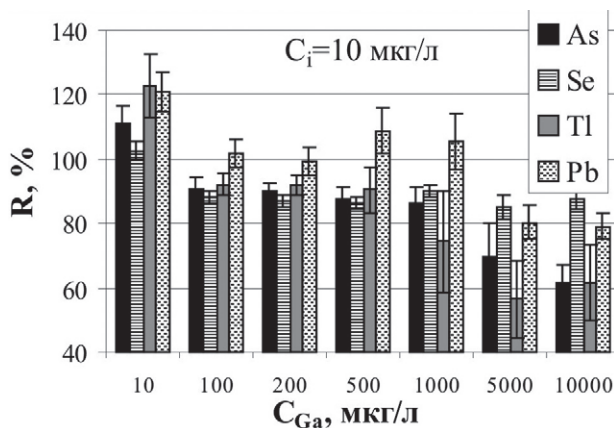


Рис. 7. Влияние концентрации внутреннего стандарта Ga на результаты определения As, Se, Tl и Pb

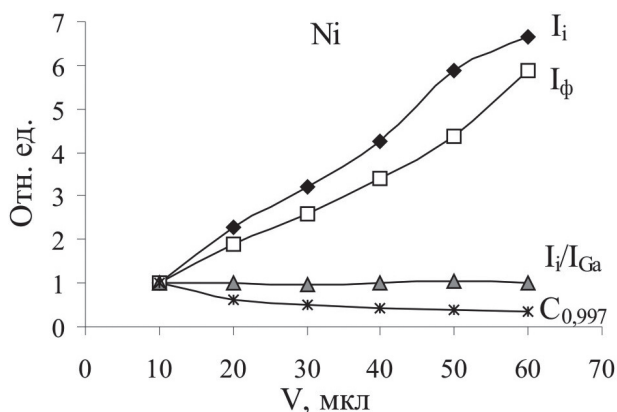


Рис. 8. Зависимость интенсивности флуоресценции ( $I_i$ ), интенсивности фона ( $I_\phi$ ), аналитического параметра ( $I_i/I_{Ga}$ ) и предела обнаружения ( $C_{0,997}$ ) от объёма наносимого раствора ( $V$ )

определений Tl. Stosnach H. [28] занижение результатов определения Tl в сточных водах также объясняет наложением TlK $\alpha$  (10.269 кэВ) и GaK $\beta$  (10.267 кэВ) линий.

Из рис. 7 видно, что при концентрации Ga, равной 100-200 мг/л, наблюдаются хорошее согласие между  $C_i^{PFA\text{ ПВО}}$  и  $C_i$ . Для большинства элементов (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se и Sr) величина  $R = 90-110$  % практически не зависит от концентрации внутреннего стандарта.

### Влияние многократного нанесения пробы

При анализе вод с низкими содержаниями аналитов часто используют концентрирование пробы непосредственно на отражателе путём её многократного нанесения: 10 мкл $\times$ 3 [46], 10 мкл $\times$ 10 [21], 20 мкл $\times$ 6 [15]. Kunitura S. и др. [15] сопоставили результаты определения V, K и Ca в питьевой воде при нанесении 120 мкл (диаметр пятна 17 мм) и шестикратного нанесения 20 мкл (диаметр пятна 7 мм). Показано, что применение многократного накопления увеличило чувствительность определения V, но одновременно привело к увеличению интенсивности фона за счёт роста толщины сухого остатка на подложке. Низкую воспроизводимость результатов анализа авторы работы [15] объяснили неоднородностью распределения аналитов, обусловленную многократным накоплением и высушиванием. Mages M. и др. [21] также отмечают, что только первая аликвота (капля) может быть нанесена точно на центр подложки, поэтому многократное накопление может привести к повышению относительного стандартного отклонения результатов анализа за счёт изменения поверхности пятна, диаметр которого может быть больше, чем площадь детектора.

Влияние многократного накопления на результаты анализа оценили с помощью многоэлементного стандартного раствора X (для контроля качества поверхностных вод, Merck). В 1 мл пробы добавляли 20 мкл раствора Ga с концентрацией 10 мг/л (конечная концентрация Ga в растворе – 200 мг/л). Аликвоту 10 мкл многократно (10 $\times$ 2, 10 $\times$ 3, 10 $\times$ 4, 10 $\times$ 5, 10 $\times$ 6 мкл) наносили на отражатель. В каждом случае готовили по три излучателя,

которые измеряли дважды. На рис. 8 в качестве примера для Ni приведены зависимости интенсивности флуоресценции ( $I_f$ ), интенсивности фона ( $I_{\text{ф}}$ ), аналитического параметра ( $I_f/I_{\text{Ca}}$ ) и предела обнаружения ( $C_{0,997}$ ) от объема наносимого раствора ( $V$ ). Видно, что изменение  $V$  от 10 до 60 мкл не влияет на величину  $I_f/I_{\text{Ca}}$ , но приводит к увеличению интенсивности флуоресценции примерно в 7 раз, интенсивности фона – в 6 раз. Это в свою очередь позволяет снизить предел обнаружения Ni в 2.7 раза (от 1.1 до 0.4 мкг/л). Аналогичные зависимости получены для других аналитов. Например, значение  $C_{0,997}$  с ростом объема наносимого раствора для V изменяется от 3.0 до 1.2; Co – от 1.3 до 0.4; Ba – от 7.6 до 2.8; Pb – от 1.0 до 0.4 (рис. 9).

В табл. 2 приведены результаты анализа стандартного многоэлементного раствора X (Merck) при нанесении на подложку его аликвоты объемом 10 мкл и 60 мкл. Для всех аналитов получены удовлетворительные результаты. Для Cu и Zn концентрации завышены почти в 1.5 раза. Вместе с тем, при анализе других многоэлементных растворов такого эффекта не наблюдали. Поскольку содержания всех элементов в этом растворе превышают установленные пределы обнаружения, многократное накапывание незначительно сказывается на результатах РФА ПВО, улучшая в некоторой степени результаты определения Bi. Вместе с тем, эта процедура приводит к дополнительной неопределенности в результатах определения содержания K, Ca, Zn и Cu, которые увеличиваются с ростом объема наносимого раствора.

**Таблица 2**

Результаты анализа стандартного многоэлементного раствора X (Merck), мкг/л

Аналит	Паспортные данные	РФА ПВО	
		10 мкл	10×6 мкл
K	2703 ± 200	2380 ± 110	2750 ± 40
Ca	35381 ± 500	29800 ± 1000	32300 ± 340
V	50.6 ± 2	46 ± 3	49 ± 1
Cr	20.3 ± 1	17 ± 1	17 ± 0.5
Mn	30.2 ± 2	28 ± 1	29 ± 0.3
Fe	100 ± 5	101 ± 5	104 ± 10
Co	25.0 ± 1	22 ± 1	23 ± 1
Ni	50.3 ± 2	50 ± 2	51 ± 2
Cu	20.5 ± 1	33 ± 1	44 ± 2
Zn	49 ± 2	62 ± 4	67 ± 1
As	50.6 ± 2	47 ± 1	48 ± 0.5
Se	10.4 ± 0.5	8.5 ± 0.6	9.1 ± 0.2
Sr	106 ± 5	109 ± 1	105 ± 1
Ba	50.6 ± 2	63 ± 16	59 ± 12
Pb	25.5 ± 1	25 ± 5	20 ± 0.5
Tl	10.4 ± 0.5	7.5 ± 2	8.2 ± 1
Bi	10.5 ± 0.5	6.2 ± 3	10 ± 0.2

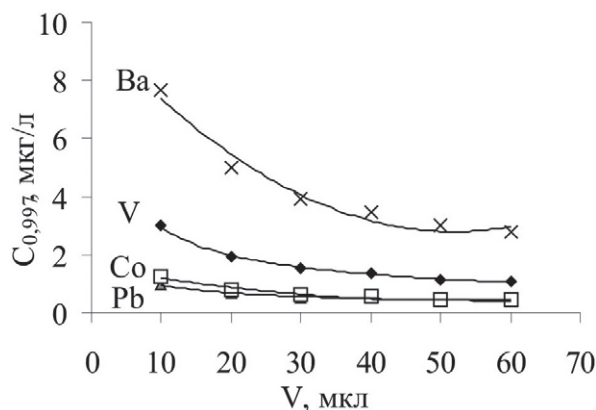


Рис. 9. Зависимость предела обнаружения ( $C_{0,997}$ ) от объема наносимого раствора для V, Co, Ba и Pb

Аналогичный эксперимент повторили, используя маломинерализованную байкальскую воду, содержания элементов в которой установлены методом ИСП-МС. Многократное нанесение пробы позволило оценить содержания As и Ba, которые не были зафиксированы в ней при нанесении 10 мкл пробы. В то же время, средние содержания K и Ca увеличились на 10 %, Zn – на 25 % (от 6.0 до 8.1 мкг/л), Cu – на 60 % (от 1.7 до 3.9 мкг/л) соответственно. Mages M. и др. [21] объясняют высокие стандартные отклонения при определении Fe, Cu и Zn загрязнением образца при подготовке излучателей и в процессе концентрирования пробы на подложке.

Таким образом, многократное накапывание позволяет снизить пределы обнаружения аналитов, однако может внести дополнительную неопределенность в результаты определения ряда элементов, поэтому его следует применять довольно осторожно.

### Сопоставление результатов РФА ПВО с результатами, полученными другими методами

Методом РФА ПВО проанализировали группу проб пресных и подземных вод, для которой имеются данные единичных измерений, полученные рутинными методиками «мокрой химии» и ИСП-МС. Коэффициент вариации, характеризующий погрешность определения аналитов с помощью методик сравнения, изменяется от 1 до 25 % в зависимости от аналита и его содержания.

В табл. 3 приведены результаты определения макрокомпонентов (S, K, Ca) в пресных водах, полученные с использованием спектрометра S2 PICOFOX, и результаты определения этих элементов методами «мокрой химии». Повторяемость результатов РФА ПВО пресных вод характеризуется коэффициентом вариации для: S – 6 %, K – 4 %, Ca – 5 %. Видно общее удовлетворительное согласие между результатами РФА ПВО и химического анализа. Один результат для S (проба № 5) следует признать неудовлетворительным.

Таблица 3

Сопоставление результатов определения содержания S, K и Ca в пресных водах методиками химического анализа и РФА ПВО, мг/л

Проба	Метод	S	K	Ca
1	Хим. анализ РФА ПВО	10.4	2.5	33.1
		10.0 ± 0.6	2.6 ± 0.1	33.3 ± 1.7
2	Хим. анализ РФА ПВО	11.4	2.1	37.1
		13.5 ± 0.9	2.7 ± 0.1	36.2 ± 1.9
3	Хим. анализ РФА ПВО	7.4	2.0	39.1
		8.6 ± 0.5	2.3 ± 0.1	38.0 ± 2.0
4	Хим. анализ РФА ПВО	6.7	2.0	34.1
		10 ± 0.6	2.4 ± 0.1	36.5 ± 1.9
5	Хим. анализ РФА ПВО	2.2	6.7	50.1
		4.8 ± 0.3	7.7 ± 0.3	47.3 ± 2.4

Для подземных вод сопоставили содержания ряда микроэлементов, установленные методами ИСП-МС и РФА ПВО (табл. 4). Повторяемость результатов РФА ПВО подземных вод характеризуется

коэффициентом вариации для Mn – 6 %, Fe – 15 %, Rb – 15 %, Sr – 10 %, Ba – 18 %. Коэффициент вариации, характеризующий расхождение между результатами, полученными разными методами, составляет: для Mn – 7 %, Fe – 13 %, Rb – 26 % (10 % при исключении пробы № 7), Sr – 14 %, Ba – 12 %.

### Анализ водопроводной воды

В табл. 5 приведены результаты анализа двух образцов водопроводной воды без предварительной очистки и после очистки бытовым фильтром. В табл. 5 также приведены ПДК элементов в воде в соответствии с санитарными нормами (СанПин 2.1.4.1074-01). Сопоставили следующие варианты очистки воды. Для первого образца использовали фильтр насадку на кран (№ 1). Для второго – фильтр кувшин, оснащённый новым фильтром (№ 2) и фильтром после эксплуатации в течение года (№ 3). Видно, что использование фильтра № 1 незначительно сказывается на содержаниях S, Cl, K, Ca и Sr, но приводит к уменьшению содержания Fe, Cu, Zn и Rb в 1.5-3 раза. Применение фильтра № 2 более эффективно и позволяет снизить содержания Ca и Sr почти в 60 раз, Zn – в 11 раз, Cl, Mn, Cu и Br – в 1.3-2.3 раза. В тоже время содержания S, K и Rb увеличились в пробе после фильтрования, что, вероятно, связано с нахождением этих элементов в ионообменном комплексе сорбента. Фильтрация через фильтр № 3 снизило содержания Ca, Cu, Zn и Sr, но увеличило содержания Cl, Fe, Ni, Br и As, что свидетельствует о накоплении этих элементов в сорбенте вследствие длительного использования фильтра. Для всех представлен

Таблица 4

Сопоставление результатов определения Mn, Fe, Rb, Sr и Ba в подземных водах методиками ИСП-МС и РФА ПВО

Проба	Метод	Mn, мкг/л	Fe, мг/л	Rb, мкг/л	Sr, мг/л	Ba, мкг/л
1	ИСП-МС РФА ПВО	745	6.88	5.7	1.30	147
		720 ± 65	5.9 ± 0.9	5.8 ± 1.0	1.18 ± 0.10	120 ± 19
2	ИСП-МС РФА ПВО	67	0.56	2.8	0.64	111
		66 ± 9	0.56 ± 0.09	2.5 ± 0.4	0.60 ± 0.05	94 ± 15
3	ИСП-МС РФА ПВО	423	10.3	4.8	1.05	240
		490 ± 40	10.3 ± 1.6	4.8 ± 0.8	1.07 ± 0.09	230 ± 37
4	ИСП-МС РФА ПВО	393	4.05	3.2	1.13	250
		407 ± 40	3.89 ± 0.62	3.7 ± 0.7	1.08 ± 0.09	258 ± 40
5	ИСП-МС РФА ПВО	454	16.6	1.1	0.88	256
		440 ± 42	14.2 ± 2.3	1.2 ± 0.2	0.76 ± 0.08	257 ± 40
6	ИСП-МС РФА ПВО	402	11.6	1.9	0.85	181
		420 ± 38	10.2 ± 1.6	1.7 ± 0.3	0.67 ± 0.07	184 ± 30
7	ИСП-МС РФА ПВО	580	34.3	1.8	1.03	190
		550 ± 52	32.8 ± 5.2	3.0 ± 0.5	0.84 ± 0.09	200 ± 32
8	ИСП-МС РФА ПВО	803	0.072	7.6	0.89	57
		790 ± 70	0.09 ± 0.01	6.7 ± 1.2	0.81 ± 0.08	47 ± 7



Таблица 5

Результаты анализа водопроводной воды без предварительной очистки и после очистки бытовым фильтром "Аквафор", мкг/л

Ана-лит	ПДК*, мкг/л	Образец 1		Образец 2		
		исходный	после фильтра № 1	исходный	после фильтра № 2	после фильтра № 3
S	170000	1980 ± 120	2100 ± 125	2110 ± 130	2500 ± 150	2950 ± 180
Cl	35000	1600 ± 80	1600 ± 80	1470 ± 70	1060 ± 50	3050 ± 150
K	50000	1060 ± 60	1030 ± 60	1060 ± 60	2700 ± 160	1180 ± 70
Ca	180000	15700 ± 780	15400 ± 770	17370 ± 870	290 ± 50	15850 ± 790
V	100	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	4.2 ± 1.0
Mn	100	2.2 ± 0.7	1.7 ± 0.5	3.5 ± 1.0	2.6 ± 0.8	9.1 ± 1.4
Fe	300	60 ± 20	34 ± 10	110 ± 30	103 ± 30	710 ± 110
Co	100	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
Ni	100	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.5 ± 0.4
Cu	100	3.3 ± 1.0	2.3 ± 0.7	13 ± 1.5	5.5 ± 1.0	11.5 ± 1.0
Zn	5000	700 ± 35	220 ± 11	71 ± 10	6.2 ± 0.9	13.4 ± 1.9
Br	200	6.4 ± 0.4	7.5 ± 0.5	6.7 ± 0.5	4.3 ± 0.3	64 ± 2
Rb	100	1.2 ± 0.4	<0.7	0.9 ± 0.3	6.6 ± 1.0	1.1 ± 0.4
Sr	7000	104 ± 10	106 ± 10	113 ± 11	1.7 ± 0.5	100 ± 10
Ba	100	<8	<8	<8	<8	<8
Pb	30	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
As	50	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	0.8 ± 0.1
Se	10	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6

Примечание: \* – значения ПДК взяты из СанПин 2.1.4.1074-01.

ных образцов обнаруженные уровни содержания элементов намного меньше ПДК.

## Заключение

Таким образом, метод РФА ПВО может быть использован для определения ряда элементов в природных водах разной степени минерализации, а также в водопроводной воде. Количество определяемых элементов, их пределы обнаружения во многом зависят от уровня содержания макрокомпонентов и условий приготовления излучателей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-09259-моб\_з, 10-07-00051-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: «Недра», 1970. 488 с.
2. Зарубина Р.Ф., Копылова Ю.Г., Зарубин А.Г. Анализ и улучшение качества природных вод. Часть 2. Методы оценки качества природных вод: учебное пособие. Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2011. 151 с.
3. Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной природы: Аналитический обзор. Новосибирск:

Изд. ГПНТБ СО РАН, серия «Экология», 1996. 48 с.

4. Зарубина Р.Ф., Копылова Ю.Г. Анализ и улучшение качества природных вод. Часть 1. Анализ и оценка качества природных вод: учебное пособие. Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2007. 168 с.
5. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: «ИСМА», 2011. 252 с.
6. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
7. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12-22.
8. Определение микроэлементов в природных средах: Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона): Аналит. обзор / А.И. Кузнецова и [др.]. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН, серия «Экология», 1994. 84 с.
9. Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
10. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с пол-

- ным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
11. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 1. С. 4-14.
12. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis – a review // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36, № 5. P. 289-300.
13. Application of total reflection XRF to elemental studies of drinking water / M.A. Barreiros et [al.] // X-Ray Spectrom. 1997. V. 26, № 4. P. 165-168.
14. Ревенко А.Г., Гэрбиш Ш., Петрова Г.П. Рентгенофлуоресцентный многоэлементный анализ природных вод // Тез. докл. Всеукраинской конф. по анал. химии. Харьков: Изд-во Института монокристаллов НАН Украины, 2000. С. 95.
15. Kunimura S., Kawai J. Trace elemental analysis of commercial bottled drinking water by a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer // Anal. Sci. 2007. V. 23, № 10. P. 1185-1188.
16. Kump P., Necemer M., Veber M. Determination of trace elements in mineral water using total reflection X-Ray fluorescence spectrometry after preconcentration with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate // X-Ray Spectrom. 1997. V. 26, № 4. P. 232-236.
17. Performance of total reflection and grazing emission X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace metals in drinking water in relation to other analytical techniques / B. Hołynska et [al.] // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362, № 3. P. 294-298.
18. Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation / A.C.M. Costa et [al.] // Spectrochim. Acta B. 2003. V. 58, № 12. P. 2199-2204.
19. Lieser K.H., Flakowski M., Hoffmann P. Determination of trace elements in small water samples by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and by neutron activation analysis (NAA) // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V. 350. P. 135-138.
20. Stossel R.P., Prange A. Determination of trace elements in rainwater by total reflection X-ray fluorescence // Anal. Chem. 1985. V. 57, № 14. P. 2880-2885.
21. The use of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for field investigation / M. Mages et [al.] // Spectrochim. Acta. 2003. V. 58B, № 12. P. 2129-2138.
22. Evaluation of distribution and bioavailability of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in the waters of the upper course of the Lerma River / P. Avila-Perez et [al.] // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36, № 5. P. 361-368.
23. Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique / F.R. Espinoza-Quinones et [al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283, № 2. P. 465-470.
24. Freimann P., Schmidt D. Application of total reflection X-ray fluorescence analysis for the determination of trace metals in the North Sea // Spectrochim. Acta. 1989. V. 44B, № 5. P. 505-510.
25. Staniszewski B., Freimann P. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. 2008. V. 63B, № 11. P. 1333-1337.
26. Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by TXRF using synchrotron radiation / A.C.M. Costa et [al.] // X-Ray Spectrom. 2005. V. 34, № 3. P. 183-188.
27. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry / E. Margui et [al.] // Chemosphere. 2010. V. 80, № 3. P. 263-270.
28. Stosnach H. Trace element analysis using a benchtop TXRF spectrometer // ICDD. Advances in X-ray Analysis. 2005. V. 48. P. 236-245.
29. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ подземных вод при помощи спектрометра на основе полного внешнего отражения / В.М. Разномазов и [др.] // Экология промышленного производства. 2009. № 4. С. 2-7.
30. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies / Margui E. et [al.] // Spectrochim. Acta. 2010. V. 65B, № 12. P. 1002-1007.
31. Оценка возможности применения рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением S2 PICOFOX для анализа горных пород / С.В. Пантеева и [др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 3. С. 344-352.
32. Определение Rb, Sr, Cs, Ba, Pb в калиевых полевых шпатах из малых навесок методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Т.Ю. Черкашина и [др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т.16, № 3. С. 305-311.
33. Пашкова Г.В., Смагунова А.Н., Финкельштейн А.Л. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 3. С. 295-304.
34. TRFA-спектрометр для элементного анализа Руководство по эксплуатации PICOFOX. Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2008. 121 с.
35. Савенко В.С. Биофильность химических элементов и её отражение в химии океана // Вест. МГУ, сер. 5, геогр. 1997. №1. С. 3-7.
36. Nelson D. Natural variations in the composition of groundwater. [Электронный ресурс]: <http://public.health.oregon.gov/HealthyEnvironments/>

DrinkingWater/SourceWater/Documents/gw/chem.pdf (дата обращения 22.10.2012).

37. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.

38. Klockenkämper R., von Bohlen A. Determination of critical thickness and the sensitivity for thin film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta B. 1989. V. 44, № 5. P. 461-469.

39. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учёт способом внутреннего стандарта / Г.В. Павлинский и [др.] // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 231-239.

40. Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry – Tools for micro- and surface analysis. A review // Spectrochim. Acta. 2009. V. 64B, № 10. P. 821-832.

41. Saturation effects in TXRF on micro-droplet residue samples / D. Hellin et [al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19, № 12. P. 1517-1523.

42. Optimizing total reflection X-ray fluorescence for direct trace element quantification in proteins I:

Influence of sample homogeneity and reflector type / G. Wellenreuther et [al.] // Spectrochim. Acta. 2008. V. 63B, № 12. P. 1461-1468.

43. Considerations on the ideal sample shape for total reflection X-ray fluorescence analysis / C. Horntrich et [al.] // Spectrochim. Acta. 2011. V. 66B, № 11-12. P. 815-821.

44. Karjou J. Matrix effect on the detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples // Spectrochim. Acta. 2007. V. 62B, № 2. P. 177-181.

45. Griesel S., Reus U., Prange A. Electrodeposition as a sample preparation technique for total-reflection X-ray fluorescence analysis // Spectrochim. Acta. 2001. V. 56B, № 11. P. 2107-2115.

46. Lab Report XRF 425. S2 PICOFOX. Trace element analysis of fresh water samples by TXRF spectrometry. [Электронный ресурс]: [http://www.bruker-axs.com/uploads/tx\\_linkselectorforpdfpool/LR\\_XRF\\_425\\_S2\\_PICOFOX\\_Fresh\\_Water\\_low\\_res.pdf](http://www.bruker-axs.com/uploads/tx_linkselectorforpdfpool/LR_XRF_425_S2_PICOFOX_Fresh_Water_low_res.pdf) (дата обращения 10.10.2012).

## CHOICE OF CONDITIONS FOR THE NATURAL WATER ANALYSIS USING A TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

*G.V. Pashkova, A.G. Revenko*

*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontov Str., Irkutsk, Russia*

The possibility of using total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) for the determination of some elements in natural water samples of different salt content was evaluated. The influence of different factors on TXRF results was investigated such as a surface density of dried water residue on the sample carrier, a sample dilution by bidistilled water and solution of Triton X-100, concentrations of minerals, and internal standard, repeated pipetting of sample. The data obtained by direct TXRF of natural water samples has been compared with data obtained by "wet" chemistry and ICP-MS. The results of the determining some elements in tap water before and after filtration using different domestic filters are presented.

**Key words:** Total reflection X-ray fluorescence analysis, TXRF, natural waters.