

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА 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 26 апреля 2013 г.

В литературном обзоре рассмотрен прогресс, достигнутый в области применения рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (**РФА ПВО**) для исследования элементного состава разных типов вод. Показаны особенности основных этапов анализа. Особое внимание уделено аппаратуре, процедуре подготовки проб и источникам погрешностей при РФА ПВО вод разного состава. Приведены примеры матричных эффектов и спектральных наложений элементов при РФА ПВО, а также метрологические характеристики методик.

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

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

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

**Автор 36 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

При рентгенофлуоресцентном анализе (**РФА**) жидкостей в традиционном исполнении в виде «толстых» излучателей пределы обнаружения большинства элементов в водных растворах составляют не ниже десятков мг/л [1-3]. Применение РФА без предварительной пробоподготовки возможно, например, в случае высокоминерализованных пластовых вод [4], сточных вод металлургических предприятий [5], рудничных вод [6], при определении макроэлементов в морской воде [7, 8]. Но и в этих случаях не исключаются общие проблемы, возникающие при РФА жидких проб, помещённых в специальные кюветы: появление газовых пузырьков, образование выпуклости плёночного дна кюветы, высокая интенсивность рассеянного излучения, осаждение элементов из анализируемых растворов на плёнке и др.

Для определения малых содержаний элементов в водах широкое распространение получило сочетание РФА и предварительного концентрирования, которое позволяет получить твёрдый гомогенный концентрат в форме, пригодной для

анализа [9, 10]. Для РФА водных растворов описаны способы приготовления квазитвёрдых излучателей на основе гелеобразующих агентов (желатина или агар-агара) [10-13], полимерных стёкол на основе сахарозы [11, 12], полимерных плёнок [10-14]. При анализе сточных вод промышленных предприятий предложено материал пробы перемешивать с полистиролом, затем высушивать и прессовать в таблетку-излучатель [15]. Ali M. и др. [16] питьевую воду предварительно упаривали, перемешивали с порошком целлюлозы, высушивали и прессовали. Широко используется осаждение аналитов пирролидинтиокарбаминамом аммония (**APDC**) с последующим отделением твёрдой фазы фильтрованием и анализом фильтра-концентрата [17-24]. Гордеева В.П. и др. [25, 26] предложили концентрирование металлов в виде пирролидиндителиокарбаминамов, получаемых в потоке непосредственно перед целлюлозным фильтром. Продолжают разрабатываться новые сорбционные материалы с закреплёнными на поверхности комплексообразующими реагентами, обладающие способностью извлекать из водных растворов одновременно широкий круг

элементов, определяемых с помощью РФА. Одним из требований к сорбентам для РФА является отсутствие в их составе элементов с большими атомными номерами [9]. Применяют сорбенты на основе целлюлозы [27-32], полиакрилонитрила [33, 34] и силикагеля [35-37], сфероноксин [38], ПОЛИОРГС VII [39], ионообменные смолы [40-43], селективные мембраны [44-46], твёрдофазные экстракционные диски [47-50]. Для микро-РФА жидких образцов пробоподготовку проводят по «методу высушенной капли» (каплю раствора наносят на специально подготовленный фильтр [51, 52] или полимерную плёнку [2, 53] и высушивают). В работах [54, 55] предложена схема концентрирования, основанная на испарении капли в присутствии микрогранулы селективного к переходным металлам сорбента и последующем микроанализе твёрдой фазы с использованием портативного прибора с поликапиллярной линзой с фокусным пятном 10 мкм.

Применение эффекта полного внешнего отражения (ПВО) в рентгеновских спектрометрах позволяет существенно снизить пределы обнаружения элементов в водах (до 1-10 мкг/л и ниже). В зарубежной практике применение РФА ПВО (английская аббревиатура – TXRF) для исследования элементного состава воды – одна из традиционных его задач [56-62]. Жидкие образцы считаются «удобными» 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), в которую добавлен внутренний стандарт, на подложке-отражателе. В настоящей работе в литературном обзоре показаны особенности и примеры применения РФА ПВО для исследования состава разных типов вод.

Таблица 1

Средний состав природных вод [64]

Элемент	Речные воды	Подземные воды	Морская вода
Na, мг/л	5.2	45.5	10800
Mg, мг/л	3.4	18.6	1290
S, мг/л	2.8	25	904
Cl, мг/л	5.8	47	19400
K, мг/л	1.3	4.6	399
Ca, мг/л	13.4	43.9	414
Mn, мкг/л	8.2	49	0.03
Fe, мкг/л	40	547	0.05
Co, мкг/л	0.2	0.75	0.002
Zn, мкг/л	30	34	0.4
Br, мкг/л	20	183	67000
Rb, мкг/л	1.5	2.2	120
Sr, мкг/л	60	185	7700
Ba, мкг/л	60	20	10
Pb, мкг/л	0.1	2.2	0.002

## Объекты анализа

Природные, питьевые и сточные воды как объекты анализа достаточно разнообразны: диапазон содержаний элементов, их соотношения и химические формы определяются особенностями условий их формирования. Количество растворённых веществ в природных водах колеблется в широких пределах – от менее 0.2 г/л (для ультрапресных вод) до 400 г/л (для рассолов) [63]. В табл. 1 приведены средние концентрации растворённых форм элементов в речных водах, подземных водах зоны гипергенеза и морской воде, взятые из [64]. Видно, что концентрации элементов в разных типах природных вод различаются в 10-1000 раз. Питьевые воды являются производными от природных (речных и подземных) как результат предварительной очистки и обеззараживания [65]. Химический состав водопроводной воды может обогащаться металлами, входящими в состав труб. Сточные воды загрязняются компонентами как органической, так и неорганической природы и приобретают специфические особенности, зависящие от характера хозяйственной деятельности [65].

Метод РФА ПВО нашёл применение при анализе разных вод: питьевых [16, 66-79], минеральных [71, 79-82], дождевых [69, 71, 83-94], речных [32, 66, 69, 84, 88, 95-109], морских [19, 77, 84, 88, 110-121], сточных [122-127], деионизированных [71, 128], подземных [69, 71, 93, 129-134], термальных [93], пещерных [135], озёрных [23, 88, 90, 98, 133, 136], водопроводных [67, 71, 88, 134, 137], рассолов [134] и др. Довольно часто анализируют пробы воды, отобранные в районах работы горнодобывающих предприятий с целью оценки экологической ситуации [101, 107, 109, 138-140].

Чаще методом РФА ПВО определяют S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, Hg, Pb, U и др. Определение химических форм элементов возможно, например, при сочетании РФА ПВО и предварительного концентрирования ( $\text{BrO}_3^-$  [72],  $\text{ClO}_4^-$  [73], Cr(III) и Cr(IV) [74], Hg (неорг.) [78], Se(IV) [120], As(III) и As(V) [141]). Подготовка проб воды к РФА ПВО, количество определяемых элементов существенным образом зависят от типа анализируемой воды, задачи исследования и аппаратных возможностей. Основные объекты анализа и способы подготовки проб к РФА ПВО приведены в табл. 2.

Считается, что метод РФА ПВО особенно подходит для анализа вод с невысокой минерализацией и жёсткостью, например для дождевой и питьевой воды [56, 57, 71]. Пробы с содержанием растворённых веществ менее 0.5 % мас. могут быть проанализированы с высокой чувствительностью без предварительного концентрирования [122]. Часто пробы воды перед анализом фильтруют, реже предварительно выпаривают [23, 104]. В ряде работ [19, 95, 96, 98, 101-103,

Объекты анализа и способы их Пробоподготовка к РФА ПВО

Вода	Прободготовка к РФА ПВО
Питьевая	«Прямой» анализ [66, 68-71, 79]; экстракция метилизобутилкетонем карбоминатных комплексов металлов [67]; мембранное концентрирование [72-77]; иммобилизация Hg на кварцевой подложке [78]; комплексообразование Hg с APDC [68].
Минеральная	«Прямой» анализ [71, 79, 81]; анализ фильтрата [82]; осаждение металлов APDC на фильтре и анализ сухого концентрата [80].
Дождевая	«Прямой» анализ [69, 71, 84, 86-90, 93, 94]; анализ фильтрата [83, 85, 87, 91, 92]; лиофильная сушка пробы, растворение в HNO <sub>3</sub> [83, 84, 88]; хроматографическая адсорбция карбоминатных комплексов металлов и анализ элюата [83]; осаждение металлов APDC на фильтре, разложение в HNO <sub>3</sub> [92].
Речная	«Прямой» анализ [66, 69, 84, 98, 108]; анализ фильтрата [32, 84, 88, 95-98, 101, 103, 107,]; кислотное разложение суспензированных частиц [84, 88, 95, 96, 102, 103]; упаривание пробы [104]; разложение и хроматографическая адсорбция карбоминатных комплексов металлов [84, 96, 102]; образование летучих соединений [100]; микроволновое разложение (HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) фильтрата и исходной пробы [105, 106]; кислотное разложение (HNO <sub>3</sub> ) [109]; микроволновое разложение (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> ) [101]; проточно-сорбционное on-line концентрирование фильтрата [99].
Морская	«Прямой» анализ [19]; мембранное концентрирование [77]; хроматографическая адсорбция карбоминатных комплексов металлов и анализ элюата [84, 110, 111]; осаждение металлов APDC на фильтре, разложение в HNO <sub>3</sub> [88, 116]; образование летучих соединений [112]; осаждение металлов APDC на фильтре и нанесение концентрата на подложку [114]; электрохимическое осаждение [115]; твёрдофазовая экстракция [113, 117]; экстракция U диэтиловым эфиром, высушивание и растворение остатка в HNO <sub>3</sub> [118, 119]; адсорбция Se(IV), восстановленного аскорбиновой кислотой, на подложке [120]; фильтрование и разбавление очищенной водой [121].
Сточная	«Прямой» анализ [123, 125]; разложение «царской водкой» [123]; разбавление очищенной водой [123, 125]; осаждение металлов APDC на фильтре, разложение в HNO <sub>3</sub> [124]; разбавление Triton X-114 [125, 126]; микроволновое разложение [125]; иммобилизация Hg на кварцевой подложке [126]; комплексообразование Hg [126]; добавление поливинилового спирта [127].
Подземная	«Прямой» анализ [69, 71, 93, 130-132, 134]; анализ фильтрата [129, 133].
Озёрная	«Прямой» анализ [90, 98]; фильтрование и упаривание пробы [23]; кислотное разложение (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [23]; анализ фильтрата [98, 133];
Водопродная	«Прямой» анализ [71, 88, 134, 137]; экстракция метилизобутилкетонем карбоминатных комплексов металлов [67]

105, 106] определяют как общие содержания элементов, так и содержания растворимых или нерастворимых форм, анализируя исходную пробу, фильтрат или отфильтрованные суспензированные частицы. Высокие содержания суспензированных веществ, например, в речных водах, органических веществ в сточных водах, солей в морских водах и рассолах затрудняют приготовление излучателя в виде «тонкого» слоя, приводят к матричным эффектам и снижению пределов обнаружения аналитов. Так, в морских водах без предварительной пробоподготовки возможно определение S, K, Ca, Rb, Sr и Ba [88]. Как отмечают Mazo-Gray V. и др. [19] «прямой» РФА ПВО морских вод позволяет определять тяжёлые металлы, содержания которых более 0.1 мг/кг, в загрязнённых морских водах. Для определения следовых содержаний элементов рекомендуется проводить их предварительное концентрирование. Например, широкое распро-

странение получил метод концентрирования, предложенный Prange A. и соавторами, который основан на комплексообразовании определяемых металлов с дибензилдителиокарбаминатом натрия, обращённо-фазовой хроматографии комплексов металлов, извлекаемых затем смесью хлороформа и метанола [56, 83, 84, 96, 110, 111].

Динамичный характер состава природных, питьевых и сточных вод предъявляет особые требования к технике отбора, консервации, хранения и транспортировки проб [65]. Чтобы избежать сорбции микроэлементов на стенках сосуда и протекания биохимических процессов при хранении, пробы воды после отбора консервируют: подкисляют азотной [79, 82, 88, 91, 92, 95-98, 101, 109, 111, 128, 129, 133, 138, 140] или соляной [69, 83, 110, 113, 117, 129] кислотой, при этом величина pH составляет: 2 [91, 92], менее 2 [82, 96, 128, 130, 132], 1.8 [113], 1.7 [83, 88, 110], 1.5 [111]. Stossel R. и др. [83] обнаружили, что в

пробах дождевой воды без подкисления и после подкисления  $\text{HNO}_3$  удалось определить только 60-70 % растворённого Se, в то время как подкисление  $\text{HCl}$  позволило получить хорошее согласие между результатами определения Se методами РФА ПВО и вольтамперометрией.

В ряде работ [19, 23, 82, 87, 92, 95, 99, 103, 109, 110, 124, 128-130, 133, 138] после отбора пробы замораживают или охлаждают до выполнения измерений, чтобы минимизировать изменения физико-химических форм элементов в воде [82]. Для отбора и хранения проб воды чаще используют посуду из полиэтилена или тефлона. Например, Karthikeyan S. и др. [91] пробы дождевой воды отбирали в контейнеры из полиэтилена низкой плотности (LDPE), а хранили их в контейнерах из полиэтилена высокой плотности (HDPE). Staniszewski B. и др. [117] исследовали влияние различных условий хранения на результаты определения As в морской воде после твёрдофазной экстракции. Процедура предварительного концентрирования включала восстановление  $\text{As}^{5+}$  до  $\text{As}^{3+}$  с помощью раствора L-цистеина и образование комплекса  $\text{As}^{3+}$  с дибензилдителиокарбаминатом натрия. Показано, что при длительном хранении проб воды в бутылках из HDPE, несмотря на отсутствие восстанавливающего агента, количество  $\text{As}^{3+}$  в воде постепенно увеличивалось, достигая максимума через месяц, а затем уменьшалось. В то же время пробы, хранящиеся в ёмкостях из LDPE, были более стабильны, поэтому авторы сделали вывод, что HDPE является неподходящим материалом при хранении морской воды для определения As. Даны рекомендации хранить воду в полностью заполненных бутылках, так как при контакте пробы с воздухом в бутылки, заполненной на 50 %, наблюдалось занижение результатов определения As, что объяснено переходом неорганических соединений мышьяка в мышьякоорганические формы, которые трудно восстанавливаются L-цистеином. В этой же работе [117] показано, что полученные после твёрдофазной экстракции растворы нестабильны во времени. Авторы при-

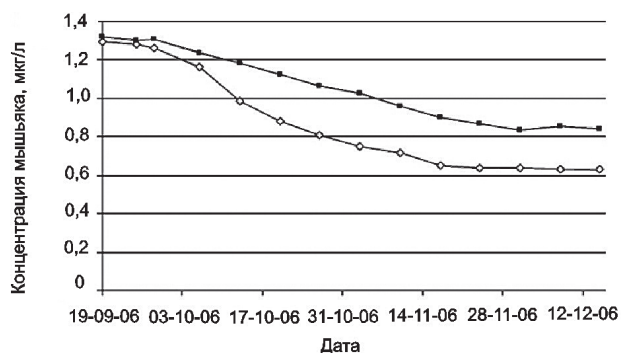


Рис. 1. Изменение концентрации As при измерении излучателей, хранящихся при комнатной температуре (■) и в холодильнике (◇) более трёх месяцев [117]

готовили десять излучателей, пять из которых хранили при комнатной температуре (около 23 °С), а другие пять – в холодильнике (при температуре около 8 °С). Каждый излучатель измеряли один раз в неделю в течение 3 месяцев. Результаты измерений продемонстрированы на рис. 1. Видно, что чем больше времени между приготовлением излучателей и их измерением, тем меньше найденная концентрация мышьяка, что обусловлено образованием его летучих соединений. Авторы рекомендуют измерять образцы сразу после проведения процедуры пробоподготовки или хранить в холодильнике не более одной недели.

## Аппаратура для РФА ПВО

Основное отличие РФА ПВО от классического метода РФА заключается в том, что монохроматизированный пучок первичного рентгеновского излучения под очень маленьким углом (~0.1°) падает на подложку-отражатель, на которую нанесена в виде тонкого слоя анализируемая проба, и отражается. Рис. 2 иллюстрирует принцип рассматриваемого варианта РФА. Детектор размещается над образцом и регистрирует в основном флуоресцентное излучение, которое отбрасывается под углом 90°. Использование эффекта полного внешнего отражения позволяет уменьшить интенсивность рассеянного излучения, снизить уровень фона и пределы обнаружения элементов. Теоретические основы, а также аппаратные особенности этого варианта РФА обсуждены в обзорах [56-62].

При анализе воды используются различные серийно выпускаемые спектрометры РФА ПВО: Модуль IAEA (ATI, Австрия) [72-78, 80, 85, 92, 128, 141], TX 2000 (Italstructures, Италия) [71, 94, 105, 106, 118, 119, 121, 135, 142], PicoTax (Roentec, Германия) [90, 98, 101, 123, 133, 143], S2 PICOFOX (Bruker GmbH, Германия) [125, 127, 134], EXTRA I и EXTRA II (Rich. Seifert & Co., Германия) [66, 68, 79, 82-84, 87, 95-97, 110-112, 114, 136, 138], 8030C и 8300 (Atomika Instruments GmbH) [93, 115, 126, 140]. Время измерения пробы обычно составляет 200-1000 с. В качестве источника первичного рентгеновского излучения чаще используют рентгеновские трубки с Mo-анодом, реже – аноды из W, Ag или Cu. Тенденцией последних лет является применение маломощных (до 50 Вт) охлаждаемых воздухом рентгеновских трубок



Рис. 2. Принцип действия рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением [60]

в совокупности с детекторами типа SDD или X-Flash с термоэлектрическим охлаждением. Например, портативный спектрометр S2 PICOFOX, установленный в Аналитическом центре ИЗК СО РАН, имеет следующие характеристики: масса 37 кг; потребляемая мощность до 150 Вт; металло-керамическая рентгеновская трубка с Мо-анодом и воздушным охлаждением, номинальный режим: потенциал до 50 кВ, сила тока до 750 мкА, мощность до 37 Вт; Ni/C многослойный монохроматор для выделения MoK-излучения; кремний-дрейфовый детектор SDD площадью 30 мм<sup>2</sup> с энергетическим разрешением 135 эВ для излучения MnK $\alpha$ -линии. В ряде работ отмечается, что при использовании для возбуждения рентгеновской трубки с Мо-анодом при анализе воды определению малых содержаний Ag, Cd, Sn и Sb препятствует наложение L $\alpha$ -линий этих элементов с более интенсивными K $\alpha$ -линиями K, Cl и Ca. Для определения Ag, Cd, Sn и Sb более подходящей является трубка с W-анодом. Удобны спектрометры, оснащенные рентгеновскими трубками с двойным анодом (Mo/W). Barreiros M.A. и др. [68] увеличили перечень аналитов в питьевой воде, используя Мо-анод для определения K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ba, Hg и Pb, а W-анод – для определения Cd и Sb. A. Alsecz и др. [139] при исследовании территории в районе предприятия по добыче U для оценки содержаний U в водных образцах испытали два варианта установок: 1) возбуждение излучением рентгеновской трубки с Ag-анодом; Si(Li)-детектор, охлаждаемый жидким азотом; разрешение 180 эВ для 5.9 кэВ; 2) возбуждение излучением рентгеновской трубки с Мо-анодом; Si-дрейфовый SDD-детектор площадью 10 мм<sup>2</sup>; разрешение 160 эВ для 5.9 кэВ. На основе измерений с использованием стандартного одноэлементного раствора U (100 мкг/л) при нанесении 5 мкл образца на отражатель и времени измерения 1000 с получены пределы обнаружения 27.3 и 17.4 мкг/л U соответственно для первого и второго вариантов установок. Авторы отдали предпочтение варианту с Мо-анодом. Полученные значения предела обнаружения достаточны для решения задачи, поставленной в этой работе (предельная величина содержания U в питьевой воде, допустимая в Венгрии, составляет 400 мкг/л).

Спектрометры, работающие в воздушном режиме, позволяют определять элементы только с атомными номерами  $Z \geq 13$ , так как измерение интенсивностей характеристического излучения элементов с меньшим  $Z$  затруднено из-за эффектов поглощения этого излучения компонентами воздуха. Наличие вакуумной камеры в спектрометре WOBISTRAX (ATI, Австрия) и микрофокусной рентгеновской трубки с Cr-анодом [144] позволяет определять элементы с малым  $Z$ :

Al в стандартном образце (СО) воды NIST 1643c [145]; F в водных растворах [146]; C, Na и Mg в СО воды NIST 1643e [147].

При измерении в воздушном режиме в измеренном спектре пробы присутствует пик Ar K $\alpha$ -линии. Imashuku S. и др. [148] улучшили отношение сигнал : фон для характеристического излучения элементов с энергией менее 5 кэВ за счёт уменьшения в 17 раз пика Ar K $\alpha$ -линии путём пропуска газа газообразного азота через трубку, помещённую между детектором и образцом. При этом абсолютный предел определения Cd, измеренного по Cd L $\alpha$ -линии (3.13 кэВ), снизился от 7 до 2 нг. Однако эта модификация спектрометра с использованием N<sub>2</sub> не решает проблему определения следовых содержаний Cd в природных водах из-за высокого содержания K (3.31 кэВ).

Вариант РФА ПВО с использованием синхротронного излучения в качестве источника первичного излучения (**СИ РФА с ПВО**) также применяется для анализа вод [32, 81, 103, 108, 109, 124, 130, 149], в основном в центре синхротронного излучения LNLS (Кампинас, Бразилия). Аппаратурные и методические особенности этого варианта РФА ПВО рассмотрены в обзоре С. Strelj [150].

## Приготовление излучателей к РФА ПВО

Стандартная процедура приготовления излучателя состоит из следующих этапов: отбор нескольких миллилитров анализируемой жидкости, добавление внутреннего стандарта, перемешивание, отбор аликвоты (чаще 5-30 мкл), нанесение её на подложку-отражатель и высушивание. Для приготовления излучателей чаще используют подложки-отражатели, изготовленные из кварца, реже – акрила. Подложка из акрила сравнительно недорогая и одноразовая, но измеренный от неё фон в несколько раз выше, чем от кварцевой подложки. Подложка из кварца может использоваться многократно, однако после каждого анализа требуется её тщательная очистка. Так, например, в руководстве для пользователя спектрометра S2 PICOFOX [151] описана следующая процедура очистки подложек, помещённых в специальную моечную кассету: очистка неворсяными салфетками, смоченными ацетоном марки «ЧДА», промывка в детергенте (7X, ICN) и дистиллированной воде, нагревание в 10 % азотной кислоте при температуре 90 °С в течение двух часов, промывка бидистиллированной водой и высушивание. После этого подложки проверяют на «чистоту» – измеряют в течение 200 с. В спектре подложки могут присутствовать пики Fe, Cu, Zn, Br [86, 87]. При наличии значимых загрязнений очистку подложек проводят повторно. При проведении РФА ПВО в полевых условиях контроль отражателя особенно важен [98, 101]. Mages M. и др. [98] помещали чистую подложку рядом с пробами и контролировали её чистоту через 8, 32 и

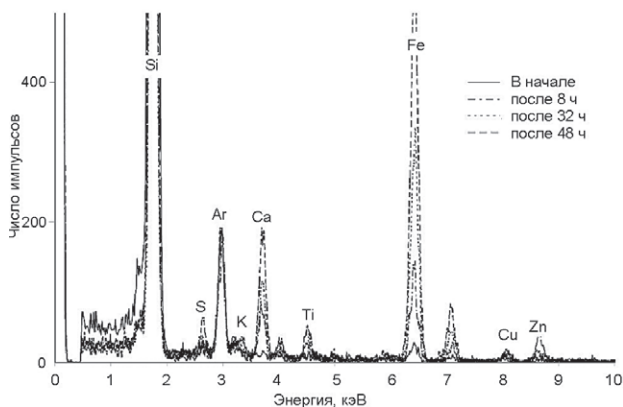


Рис. 3. Загрязнение подложки на воздухе в полевых условиях при использовании портативного спектрометра в начале измерений и после 8, 32 и 48 ч [98]

48 ч. Результаты измерений, приведённые на рис. 3, показали значимые загрязнения подложки S, K, Ca, Ti, Fe, Cu и Zn при длительном хранении её на воздухе.

Для проведения количественного анализа необходимо приготовить образец в виде «тонкого» слоя, поэтому масса сухого остатка на подложке должна быть 0.1-10 мкг [58]. В работе [134] рассчитана поверхностная плотность ( $P_s^{\min}$ ) излучателя, удовлетворяющего критерию «тонкого» слоя (10 % приближение), для сухих остатков воды разной степени минерализации и разного химического состава. Показано, что поверхностная плотность  $P_s^{\min}$  составляет 5-20 мкг/см<sup>2</sup> и слабо зависит от Z определяемого элемента.

На правильность результатов РФА ПВО в значительной степени влияют структура, толщина, размер и однородность сухого остатка пробы. Для получения пробы воды в виде гомогенного пятна минимального диаметра рекомендуется поверхность кварцевого отражателя покрывать гидрофобной жидкостью – раствором силикона в изопропанол

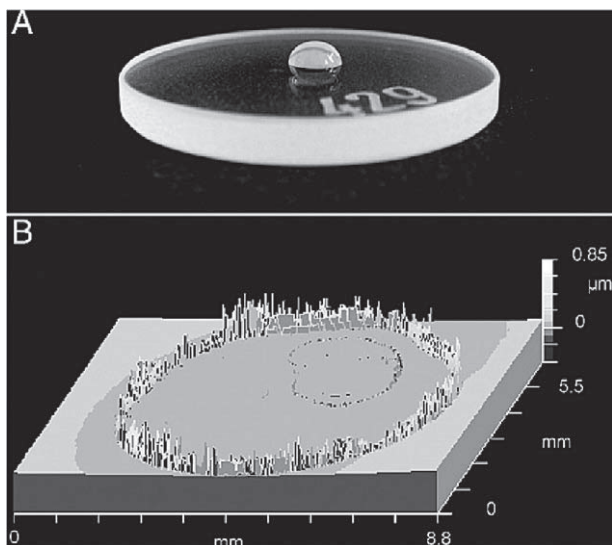


Рис. 4. Капля водопроводной воды: А – перед высушиванием; В – после высушивания [62]

(Serva). Для этого на чистый отражатель наносят 10-20 мкл раствора силикона, высушивают в течение 30 мин при 80 °С [151]. Гидрофобизация поверхности позволяет избежать «растекания» капли пробы по отражателю и получить излучатель, диаметр которого не превышает площадь активной зоны детектора. Однако при определении элементов с малым атомным номером Tarsoly G. и др. [146] показано, что силиконизация поверхности отражателя увеличивает толщину излучающего слоя и приводит к проявлению эффектов поглощения. Использование несилконизированных подложек в 8.5 раз улучшило чувствительность определения F и расширило диапазон определяемых концентраций.

При РФА ПВО необходимо учитывать, что на пределы обнаружения аналитов могут влиять способ высушивания, вязкость пробы, её матрица и возможная кристаллизация [152]. Lieser K.H. и др. [86] сопоставили три способа высушивания проб дождевой воды: высушивание в чашках Петри при 70 °С в сушильном шкафу, высушивание в ламинарном боксе на воздухе и лиофилизацию. С помощью электронного микроскопа показано, что лиофилизация пробы позволяет получить гомогенное распределение частиц диаметром менее 20 мкм, в то время как высушивание капель в ламинарном боксе приводит к появлению более крупных частиц неправильной формы, а высушивание в сушильном шкафу сопровождается риском загрязнения пробы частицами пыли [86]. Лيوфильная сушка рекомендуется для образцов с низкими содержаниями аналитов и матричных элементов, например, для дождевых вод [88]. Wellenreuther G. и др. [153] отметили, что увеличение скорости выпаривания (нагреванием или вакуумной сушкой) может вызвать добавочную неоднородность излучателя, поэтому рекомендуют пробы высушивать на воздухе. В то же время Margui E. и др. [93] не обнаружили значимого расхождения между результатами определения Se в подземных и дождевых водах, полученными при разных способах высушивания (в вакууме, на плите, под инфракрасной лампой, в ламинарном боксе). Schmeling M. и др. [90] отмечают, что при высушивании воды под инфракрасным излучением возможны частичные потери Cl. Чтобы при высушивании на подложке не терялись летучие элементы, например Hg, в пробу перед нанесением добавляют раствор APDC, что позволяет получить нелетучие карбаминатные комплексы [66, 68].

Объем аликвоты пробы, наносимой на отражатель, в разных публикациях изменяется в широких пределах, мкл: 1 [86, 87], 2 [86, 87, 146], 5 [19, 23, 32, 86-88, 108, 109, 129, 130, 132, 139], 10 [66, 79, 81, 86, 87, 89, 93, 101, 118, 121, 123, 126, 127, 131, 134, 135, 137, 138, 143], 20 [68, 90, 105, 106, 125, 133], 1-10 [147], 5-20 [107], 10-25 [88, 96], 25 [83],

30 [97, 104], 50 [88, 117], 100 [85, 88, 95]. Margui E. и др. [125] на примере сточных вод исследовали влияние наносимого на подложку объёма (10, 20 и 50 мкл) пробы. Показано, что значимые расхождения между результатами анализа получены при нанесении 50 мкл пробы, поскольку в этом случае не соблюдается условие «тонкого» слоя. Рекомендуется для анализа использовать 20 мкл, так как при этом соблюдаются условия полного внешнего отражения, а абсолютная чувствительность определения аналитов выше, чем при использовании для анализа аликвоты 10 мкл [125]. На рис. 4 (А) [62] показана капля объёмом 20 мкл, нанесённая на силиконизированный кварцевый отражатель. На рис. 4(В) приведено изображение высушенной капли объёмом 50 мкл. Видно, что при высушивании происходит аккумулятивное сухого остатка пробы на границах высушенного пятна. Этот эффект особенно силён при высушивании жидкостей с высоким содержанием солей, что приводит к появлению матричных эффектов [62, 134].

При анализе элементов с малым  $Z$  толщина излучателя, а, следовательно, и объём аликвоты, должны контролироваться особенно тщательно [146]. Tarsoly G. и др [146], изменяя аликвоту от 0.5 до 6 мкл при определении  $F$  в водных образцах сделали вывод, что объём наносимой пробы незначительно влияет на величину относительной интенсивности  $F$ . При этом относительное стандартное отклонение (ОСО) измерений изменялось от 2.5 до 8.9 %, достигая минимального значения при объёме пробы 2 мкл. На границах исследуемого диапазона значения ОСО были максимальными, так как при низком объёме пробы скорость счёта ниже, а при высоком объёме излучатель может быть неоднородным, и его размер превышает площадь активной зоны детектора (рис. 5).

В среднем диаметр пятна при нанесении 5-10 мкл воды на силиконизированную поверхность отражателя составляет приблизительно 2-3 мм [134]. Для достижения очень маленького размера пятна разрабатываются дозирующие системы, позволяющие получить капли нано- и пикоразмера [154]. Kurunczi S. и др. [149] при анализе природных вод предложили использовать травление поверхности силиконовой подложки плавиковой кислотой. При высушивании 0.1 мкл стандартного раствора с содержаниями элементов на уровне ppb удалось получить пятно размером 50 мкм. Однако авторы отмечают, что природные воды (морские, речные, озёрные) значительно отличаются по составу от стандартных растворов элементов из-за присутствия органических и неорганических коллоидных частиц, солей. Например, для озёрной воды диаметр пятна составил примерно 250 мкм [149].

При анализе вод с низкими содержаниями аналитов часто используют концентрирование пробы непосредственно на отражателе путём

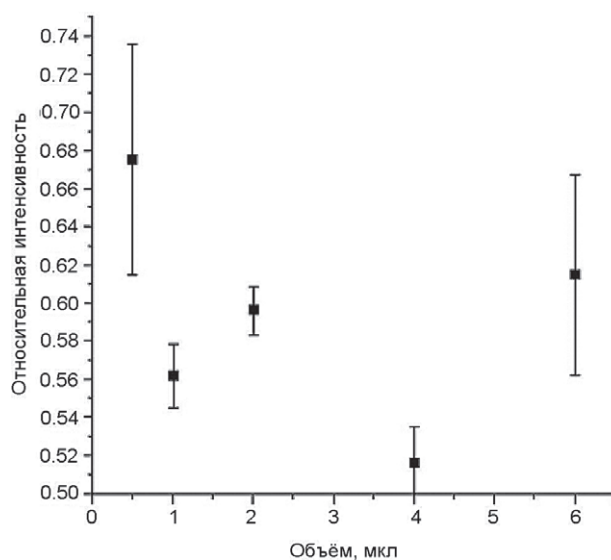


Рис. 5. Влияние объёма пробы на относительную интенсивность  $K\alpha$ -линии фтора (стандартное отклонение вычислено по 4-м параллельным определениям) [146]

её многократного нанесения: 5 мкл  $\times$  10 [92], 10 мкл  $\times$  5 [71], 10 мкл  $\times$  10 [98], 20 мкл  $\times$  6 [70], 20 мкл  $\times$  10 [94]. В работе [134] изучили влияние многократного накапывания на результаты РФА ПВО, нанося на подложку 10, 10  $\times$  2, 10  $\times$  3, 10  $\times$  4, 10  $\times$  5, 10  $\times$  6 мкл. На рис. 6 для  $Ni$  приведены зависимости интенсивности флуоресценции ( $I_i$ ), интенсивности фона ( $I_\phi$ ), аналитического параметра ( $I_i/I_{Ga}$ ) и предела обнаружения ( $C_{min}$ ) от объёма наносимого раствора ( $V$ ). Видно, что изменение  $V$  от 10 до 60 мкл не влияет на величину  $I_i/I_{Ga}$ , 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. Вместе с тем, эта процедура привела к дополнительной неопределённости в результатах определения содержаний  $K$ ,  $Ca$ ,  $Zn$  и  $Cu$ , которые увеличиваются с ростом объёма

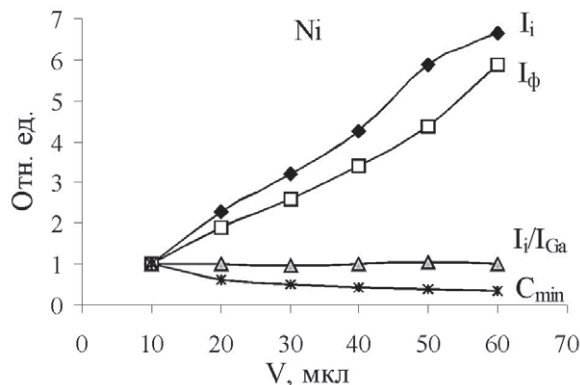


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции ( $I_i$ ), интенсивности фона ( $I_\phi$ ), аналитического параметра ( $I_i/I_{Ga}$ ) и предела обнаружения ( $C_{min}$ ) от объёма наносимого раствора ( $V$ ) [134]

наносимого раствора, что, возможно, связано с загрязнением пробы в процессе концентрирования её на подложке [134]. В работах [92, 98] также отмечается загрязнение пробы при многократном нанесении и высушивании.

Kunimura S. и др. [70] 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 накапывания увеличило чувствительность определения V, но одновременно привело к увеличению интенсивности фона за счёт роста толщины сухого остатка на подложке. Авторы работы [70] готовили по три параллельных излучателя, которые измеряли дважды, вращая подложку, и получили следующие результаты:  $91 \pm 41$  мкг/л,  $8.2 \pm 3.1$  мг/л и  $1.5 \pm 0.4$  мг/л для V, Ca и K соответственно. Низкую воспроизводимость результатов анализа авторы объяснили неоднородностью распределения аналитов, обусловленную многократным накапыванием и высушиванием. Mages M. и др. [98] отмечают, что только первая капля может быть нанесена точно на центр подложки, поэтому многократное накапывание может привести к повышению относительного стандартного отклонения результатов анализа за счёт изменения поверхности пятна, диаметр которого может быть больше, чем площадь активной зоны детектора. Juvoven R. и др. [133] с помощью микроскопа продемонстрировали подобные результаты, сравнивая сухие остатки воды, полученные после нанесения 20 мкл, 20 мкл  $\times$  2, 20 мкл  $\times$  3 и 20 мкл  $\times$  4.

Для повышения однородности сухого остатка пробы и получения его в виде более тонкого слоя в анализируемую жидкость добавляют спирты [85, 122, 127]. Miia L.M. и др. [85] отмечают, что добавление к пробе поливинилового спирта способствовало получению излучателя в виде тонкой плёнки более круглой формы, но при его исследовании с помощью оптического микроскопа обнаружено, что по краям плёнки толщина излучателя больше, чем в середине, что может привести к неравномерному распределению элементов в излучателе.

Пробы с высоким содержанием минеральных веществ, в том числе пробы сточных вод, часто разбавляют очищенной 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 [123, 125, 126, 134, 143]. В работе [123] удовлетворительное согласие между результатами определения P, S и K методиками РФА ПВО и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) достигнуто при использовании разбавления проб сточных вод очищенной водой в соотношении

1 : 1. Margui E. и др. [125] исследовали влияние на результаты анализа степени разбавления (1 : 1 и 1 : 5) проб сточных вод двумя способами: ультрачистой водой и 10 %-м раствором Triton X-114. Показано, что разбавление ультрачистой водой в соотношении 1 : 1 позволяет улучшить правильность результатов определения ряда элементов, в то же время разбавление проб 10 %-м раствором Triton X-114 приводит к увеличению фона в спектре. При разбавлении 1 : 5 низкие содержания ( $\leq 0.5$  мг/л) аналитов не были определены [125].

В работе [134] на примере рассолов, минерализация которых составляет 200-350 г/л, показано значительное влияние разбавления пробы на результаты определения макроэлементов (Cl, K, Ca, Br, Sr). Рассмотрели два варианта разбавления: 1) очищенной водой; 2) очищенной водой с добавлением Triton X-100, изменяя степень разбавления ( $n$ ) от 1 до 1000. 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 были завышены в 2 и 4 раза соответственно. Увеличение степени разбавления пробы очищенной водой не позволило значительно снизить влияние поверхностной плотности на результаты определения Cl, K и Ca. Вероятно, это связано с тем, что при высушивании внутренний стандарт и проба могут пространственно разделяться из-за кристаллизации солей, 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 Br и Sr оба способа разбавления при  $n > 10$  дают удовлетворительные результаты. Наблюдаемые зависимости концентрации аналита от степени разбавления были объяснены эффектами поглощения с помощью теоретических расчётов [134].

Yadaw V.B. и др. [121] для морской воды, минерализация которой составляет около 3.5 %, предложили следующий вариант пробоподготовки: отфильтровывание суспензированных частиц от исходной пробы, разбавление 2 г фильтрата 30 мл очищенной воды. В итоге масса сухого вещества на подложке после высушивания 10 мкл приготовленной пробы составляла около 20 мкг.

При предварительном концентрировании аналитов или переводе пробы в раствор с помощью кислотного разложения приготовление тонкого гомогенного излучателя обычно не затруднено присутствием солей, суспензированных органических и неорганических веществ. В этом случае основными источниками погрешностей при РФА ПВО могут быть загрязнение пробы за



счёт реактивов и посуды, неполное извлечение аналитов и др.

### Способ определения концентраций

При соответствии излучателя критерию «тонкого» слоя зависимость интенсивности аналитической линии элемента от его концентрации может быть аппроксимирована прямой линией, тангенс угла наклона которой называют абсолютной чувствительностью [58]. В практике РФА ПВО для градуировки спектрометров используют относительные чувствительности ( $S$ ) элементов, значения которых определяют из отношения абсолютной чувствительности аналита к абсолютной чувствительности элемента сравнения, измеренного с помощью растворов с известным содержанием элементов. Например, в спектрометре S2 Picofox, относительные чувствительности  $S$  для  $K\alpha$ - и  $L\alpha$ -линий элементов с  $Z = 11-92$  записаны в файле данных в программном обеспечении, поэтому нет необходимости проводить процедуру градуировки спектрометра [151].

На рис. 7 приведены относительные чувствительности элементов (по оси ординат – логарифмическая шкала) при использовании в качестве источника первичного излучения трубок с Mo- и W-анодом [62]. Видно, что для Mo-анода наблюдается более низкая чувствительность для  $K\alpha$ -линий элементов с  $Z < 20$  ( $S < 0.1$ ), что обусловлено неэффективностью возбуждения этих элементов излучением MoK $\alpha$ -линии и измерением в воздушном режиме.

При приготовлении растворов в виде тонкого излучающего слоя значения  $S_i$  почти не зависят от состава матрицы. В работе [155] зависимость  $S_i = f(Z)$  измерили для водных, солёных и органических растворов. Показано, что расхождение между  $S_i$  для разных матриц не превышает 8%. Barros H. и др. [141] при определении As в воде после концентрирования его оксидом алюминия построили зависимости относительных чувствительностей элементов от  $Z$ , используя в качестве матрицы воду или оксид алюминия. Показано, что, несмотря на большую массу на отражателе оксида алюминия (1 мг), его присутствие практически не влияет на величину  $S_i$ , особенно для элементов с  $Z > 26$ .

Количественные определения в РФА ПВО выполняют в большинстве случаев с использованием способа внутреннего стандарта. Внутренний стандарт позволяет уменьшить влияние неоднородности распределения исследуемого материала на отражателе, а также снизить влияние поверхностной плотности и химического состава на результаты РФА ПВО [58]. В качестве внутреннего стандарта выбирают обычно элемент, не содержащийся в пробах. При анализе воды чаще всего в пробу вводят известное количество ( $C_{is}$ ) раствора Ga [32, 68, 69, 71, 79-82, 88-90, 92, 94, 98, 99, 101, 104-106, 114, 121, 123, 129, 127-130, 132-135, 138, 140, 143]. Реже в качестве внутреннего стандарта используют

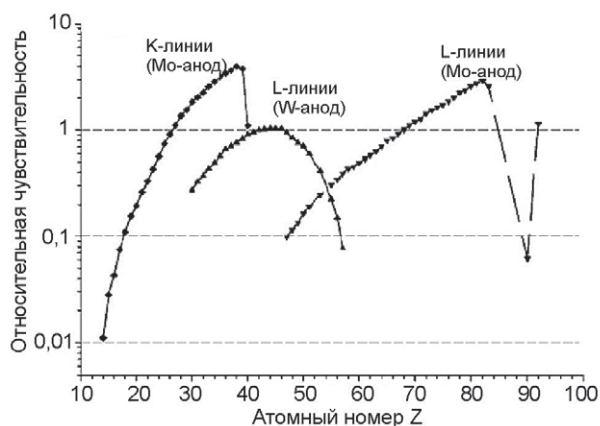


Рис. 7. Относительные чувствительности определения элементов для разных источников первичного излучения [62]

Co [66, 67, 83-85, 88, 96, 100, 107, 113, 115, 117, 139, 141], Y [93, 95, 97, 108, 118, 119, 125, 126], Se [19, 79, 103, 110-112, 116, 124], Rb [86, 87], Ti [147], Al [141], Sc [96], V [146], Mn [70], U [92], In [109], Ni [23], Sr [137], Te [156]. Alvarez A.M. и др. [92] при анализе дождевых вод вводили растворы двух внутренних стандартов – Ga и U. Первый использовался для определений элементов, аналитическими линиями которых являются линии K-серии, второй – линии L-серии.

Концентрация ( $C_i$ ) элемента  $i$  рассчитывается по выражению:

$$C_i = \frac{S_{is} \cdot I_i}{S_i \cdot I_{is}} \cdot C_{is}, \quad (1)$$

где индексы  $i$  и  $is$  относятся к определяемому элементу и внутреннему стандарту соответственно;  $I$  – интенсивность аналитической линии;  $S$  – относительная чувствительность.

Следует учитывать, что выражение (1) справедливо для гомогенного тонкого излучателя, для которого отсутствуют матричные эффекты. При этом внутренний стандарт в сухом остатке пробы должен иметь такое же распределение, как и определяемые элементы [157, 158].

Концентрация внутреннего стандарта зависит от содержания аналита в пробе и подбирается в зависимости от типа воды. Stossel R.P. и др. [83] 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 низкое содержание Co (10 мкг/л), так как при большей его концентрации наложение  $CoK\beta$  и  $NiK\alpha$  ухудшает результаты определения Ni. В работе [134] концентрацию Ga в стандартном растворе (концентрация элементов 10 мкг/л) изменяли от 10 до 10000 мкг/л. Показано, что в наибольшей степени от концентрации внутреннего стандарта зависят результаты определения ( $C_i^{РФА ПВО}$ ) элементов As, Tl и Pb, энергии линий характеристического излучения которых близки энергии излучения GaK $\alpha$ .

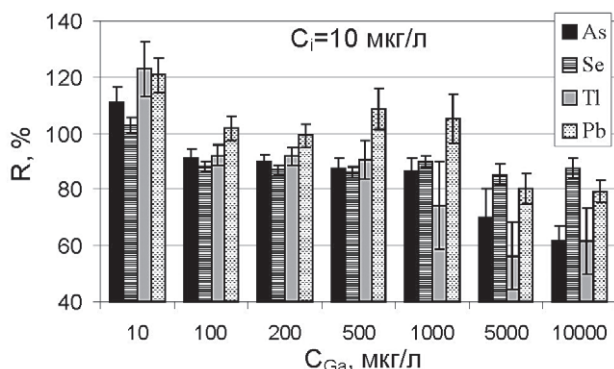


Рис. 8. Влияние концентрации внутреннего стандарта Ga на результаты определения As, Se, Tl и Pb [134]

На рис. 8 для элементов As, Se, Tl и Pb показана зависимость отношения  $R = C_i^{PFA\ PBO} / C_i$  от концентрации Ga. Для Tl величина  $R$  изменяется от 120 до 60 %, что обусловлено прямым наложением  $Tl\alpha$  (10.269 кэВ) и  $GaK\beta$  (10.267 кэВ) линий. Кроме того, при высоком содержании Ga увеличивается расхождение между результатами параллельных определений Tl. Stosnach H. [123] занижение результатов определения Tl в сточных водах также объясняет наложением  $Tl\alpha$  и  $GaK\beta$  линий.

При определении элементов с малым атомным номером выбрать внутренний стандарт достаточно сложно [59, 146]. Энергия излучения характеристической линии внутреннего стандарта должна быть менее 5.4 кэВ (энергии  $ScK\alpha$ -линии), а между линиями характеристического излучения внутреннего стандарта и аналитов должны отсутствовать спектральные наложения [146, 159]. В водных образцах содержится значительное количество Ca, поэтому Sc не может использоваться в качестве внутреннего стандарта из-за наложения  $ScK\alpha$ - и  $CaK\beta$ - линий. Hoefler H. и др. [147] предлагают использовать  $TiK\alpha$  линию или, в случае высокого содержания Ti в пробе, использовать  $AgL\alpha$  линию. При измерении в вакууме наложение  $AgL\alpha$  линии с линиями K-серии аргона, присутствующего в воздухе, отсутствует [147].

При электрохимическом осаждении [156] внутренний стандарт должен осаждаться при тех же условиях электровыделения, что и аналиты. Введение внутреннего стандарта перед концентрированием позволяет скорректировать не только геометрические вариации формы образца, но и получить количественные воспроизводимые измерения, даже если выход электролитического выделения не является постоянным из-за различных побочных процессов при электролизе. Необязательно полностью выделять элементы из раствора. Можно выбрать такой интервал времени электролиза, за который интенсивность флуоресценции осажденных элементов будет достаточной для количественного оценивания [156].

При использовании мембранного концентрирования [72, 73], которое позволяет выделить

нужную форму элемента, для количественного анализа можно использовать построение градуировочной функции – прямой зависимости интенсивности от концентрации. Так, например, при определении бромат-иона (0-25 нг/мл) нет необходимости добавлять внутренний стандарт, но при высоких концентрациях (более 25 нг/мл) рекомендуется использовать способ внутреннего стандарта [72].

## Матричные эффекты и спектральные наложения

Считается, что при РФА ПВО устраняются матричные эффекты, поэтому публикаций, в которых рассматривалась эта проблема, сравнительно мало. Вместе с тем, получение количественных данных, характеризующих взаимные влияния элементов, является актуальной задачей [160]. Часто довольно трудно разделить влияние спектральных наложений и неспектральные помехи, обусловленные матричными эффектами поглощения и рассеяния.

В ряде работ [56, 71, 122, 134, 161] оценено влияние концентрации матрицы (NaCl [56, 122], этиленгликоля [122],  $NH_4NO_3$  [71], гуминовых кислот [161], NaCl+ $MgSO_4$  [134]) на пределы обнаружения аналитов ( $C_{min}$ ) в водных растворах. Например, в работе [56] приведено сравнение влияния концентрации NaCl ( $C_{NaCl}$ ) в растворе на пределы обнаружения Ni на спектрометрах РФА и РФА ПВО (рис. 10). Как видно из рис. 10, при РФА ПВО наблюдается линейная корреляция между значениями  $C_{min}$  и  $C_{NaCl}$ . В этом случае вклад рассеянного излучения в интенсивность фона практически отсутствует, только для очень низких концентраций он в малой степени влияет на наклон графика. При РФА с традиционной геометрией вклад рассеянного излучения от аппаратуры или подложки преобладает над рассеянным излучением от матрицы пробы, и  $C_{min}$  практически не зависит от  $C_{NaCl}$ . Только при высоких концентрациях NaCl предел обнаружения Ni ухудшается пропорционально росту  $C_{NaCl}$ .

В работе [134] для оценки влияния концентрации макрокомпонентов (M) в пробе на пределы обнаружения микроэлементов приготовили раствор ( $M = 32000$  мг/л), содержащий смесь солей NaCl и  $MgSO_4$ , имитирующий состав морской воды [115]. 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 CertiPUR® (конечная концентрация аналитов Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Tl и Pb была 1 мг/л). Получено, 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. При высоком содержании минеральных веществ ( $M = 32000$  мг/л) пределы обнаружения возрастают в 10-11 раз для всех аналитов. Это подтверждает необходимость

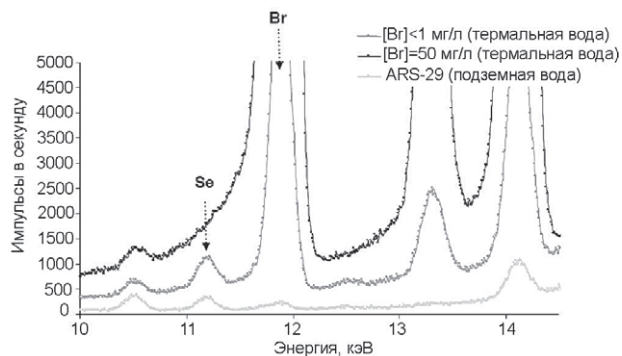


Рис. 9. Рентгеновский спектр термальных вод с разным содержанием брома [93]

проведения предварительного концентрирования микроэлементов в пробах с высоким содержанием солей при определении их низких содержаний.

Tarsoly F. и др. [146] изучили влияние Cl, Br, I и сульфатов на результаты определения F. Предел обнаружения F в чистой воде составляет 5 мг/л, но в присутствии Cl, Br, I и сульфатов на уровне 100 мг/л он увеличивается до 20, 20, 35, 35 мг/л соответственно.

Сточные воды часто содержат органические вещества и Ca, который попадает в воду в значительных количествах после флокуляционной очистки. Margui E. и др. [125] оценили влияние содержаний Ca (0-800 мг/л) и гуминовых кислот (0-150 мг/л) на результаты определения As, Ba, Cd, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ni, Pb, Se и Zn, имитируя состав сточных вод. В качестве параметра оценки использовали отношение аналитических сигналов определяемого элемента и внутреннего стандарта. Получено, что в большинстве случаев высокое содержание Ca и органических веществ не влияет на результаты определения упомянутых элементов. Исключение составляет Sn,  $K\alpha$ -линия которого находится вблизи пика рассеянного первичного излучения, интенсивность которого возрастает с увеличением концентраций Ca и гуминовых кислот. Также при высоких содержаниях Ca затрудняется определение Ba. С ростом содержания гуминовых кислот увеличивается неоднородность распределения Fe, которое связывается с органическими суспензированными частицами.

Спектральные наложения элементов при РФА ПВО часто учитывают, используя программу AXIL (IAEA). Macedo-Miranda M.G. и др. [142] отмечают, что наложение  $FeK\beta$  (7.057 кэВ) на  $NiK\alpha$  (7.477 кэВ) линию влияет на результаты определения Ni. В ряде работ [71, 123, 133, 142] отмечена трудность определения As и Pb из-за наложения  $PbL\alpha$  (10.55 кэВ) и  $AsK\alpha$  (10.53 кэВ) линий. Это наложение можно частично учесть с помощью измерения пиков  $AsK\beta$  (11.72 кэВ) и  $PbL\beta$  (12.61 кэВ), однако в присутствии пиков других элементов, например  $BgK\alpha$  (11.91 кэВ), эта проблема усложняется [71]. В работе [162] предложен вариант математической обработки пиков As и Pb при РФА ПВО, позволяющий выделять

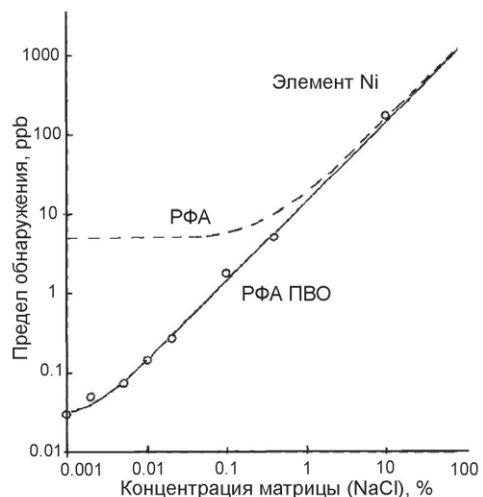


Рис. 10. Зависимость предела обнаружения Ni в водных растворах от концентрации NaCl [56]

небольшие сигналы As в присутствии высоких сигналов Pb и наоборот.

Термальные воды отличаются высоким содержанием Br (до 50 мг/л). Спектральное наложение  $K\alpha$ -линий Se (11.221 кэВ) и Br (11.923 кэВ) препятствует выделению пика Se (рис. 9). В работе [93], используя растворы с известным содержанием Se и Ca, изучили влияние концентрации Br (0-75 мг/л) на результаты определения Se. Получено, что при содержании Br < 1 мг/л предел обнаружения Se составляет 3 мкг/л, а при высоком содержании Br предел обнаружения ухудшается в 25 раз. В морской воде высокие содержания брома и стронция также препятствуют определению Se [120]. Aretaki I.I. и др. [120], используя адсорбцию Se(IV), восстановленного аскорбиновой кислотой, на подложке, добились снижения предела обнаружения Se до 0.8 нг/мл.

Высокое содержание солей, наложение линий  $RbK\alpha$  (13.40 кэВ) и  $BgK\beta$  (13.29 кэВ) на линию  $UL\alpha$  (13.62 кэВ) мешают определению следовых количеств U (~3.3 нг/мл) в морской воде. Misra N.L. и др. [118, 119] разработали методику определения U, основанную на его экстракции диэтиловым эфиром. После экстракции выделенную органическую фазу высушивали. Чтобы удалить Cl и Br, сухой остаток обрабатывали несколькими каплями  $HNO_3$  и медленно высушивали. Этот процесс повторяли 2-3 раза. После такой обработки концентрация Br уже не влияла на результаты определения U. Сухой остаток перемешивали с внутренним стандартом (Y) и затем растворяли его в 1.5 %  $HNO_3$ . В измеренном спектре пробы отсутствовал пик Rb, так как Rb не экстрагируется диэтиловым эфиром, и предел обнаружения U составил 67 пг/мл.

## Метрологические характеристики методик

Метрологические характеристики методик анализа воды с применением РФА ПВО приводятся не во всех работах. Пределы обнаружения элементов зависят от типа воды, способа пробоподготовки и используемой аппаратуры. В табл. 3 приведены пределы обнаружения аналитов в питьевой [68], минеральной [81], дождевой и озёрной [90], пресной [143], морской [19], сточной [125] водах без использования предварительного концентрирования. В работе [81] использовали вариант СИ РФА ПВО, что позволило значительно снизить пределы обнаружения для ряда элементов по сравнению со значениями  $C_{min}$ , приведёнными в работах [68, 90]. По пределам обнаружения многих элементов РФА ПВО уступает масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [58, 61], но достигаемые значения  $C_{min}$  в большинстве случаев меньше, чем предельно допустимые концентрации в анализируемых типах вод [68, 124, 125, 129, 134].

Способы расчёта  $C_{min}$ , приведённые в разных публикациях, могут отличаться друг от друга, поэтому иногда их трудно сопоставлять. Для расчёта в основном используют  $3\sigma$ -критерий; величину  $\sigma$  определяют с помощью интенсивности фона, измеренного рядом с линией, или измеряя холостую пробу, что встречается чаще при использовании предварительного концентрирования. В работе [84] сопоставлены различные способы пробоподготовки

и достигнутые пределы обнаружения. Так, при анализе дождевых и речных вод без предварительного концентрирования значения  $C_{min}$  составляют 0.1-1 мкг/л и 1-3 мкг/л соответственно, а при использовании предварительного концентрирования – 0.02-0.1 мкг/л и 0.05-0.5 мкг/л соответственно. Holynska В. и др. [67], используя экстракцию метилизобутилкетонам карбоминатных комплексов определяемых металлов, улучшили пределы обнаружения в питьевой воде: для Cu – 0.04 мкг/л; Hg – 0.06 мкг/л; Pb – 0.06 мкг/л. Применение мембранного концентрирования позволяет обнаружить 0.9-1.0 мкг/л  $BrO_3^-$  [72], 0.8 мкг/л  $ClO_4^-$  [73], 0.2 мкг/л Hg [75], 0.5 мкг/л Pb [76], 0.7-1.3 мкг/л Cu, Co, Ni и Zn [77] в различных типах вод. При сочетании электрохимического осаждения следовых элементов из морской воды на графитовом отражателе с последующим РФА ПВО пределы обнаружения составили: 5-10 нг/л для Co, Ni, Cu, Zn, As, Ti, Pb, Bi и U; 10-20 нг/л для V, Cr, Mn и Fe; 20-100 нг/л для Ag, Cd и Te [115]. Для определения V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Pb и U в морской воде использовали адсорбцию карбоминатных комплексов металлов в хроматографической колонке с обращённой фазой с последующим анализом элюата; при этом пределы обнаружения элементов (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Pb и U) составили 3-20 нг/л [84].

Прецизионность результатов РФА ПВО в среднем составляет 2-15 %; при определении содержания элементов, близких к пределу обнаружения – 20-30 % и более. В работе [143] с использованием стандартного образца пресной воды NIST 1640, оценена воспроизводимость ( $V_B$ ) измерения интенсивностей аналитических линий (измеряли 10 раз один излучатель), и повторяемость ( $V_P$ ) результатов РФА ПВО (готовили по 10 параллельных излучателей). Получено, что для большинства элементов (S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr и Pb) значения  $V_B$  и  $V_P$  составляют менее 10 %. Более высокие значения  $V_B$  и  $V_P$  для V (8.5 % и 11.7 % соответственно), Br (17.5 % и 23.9 %) и Rb (13.8 % и 18.3 %) объяснены наложениями аналитических линий V и Ba, Br и Rb [143].

Правильность результатов РФА ПВО оценивали, сопоставляя их с данными аттестации стандартных образцов [19, 68, 71, 81, 89, 93-95, 97-101, 105, 106, 110, 113, 116-118, 121, 125, 129, 130, 132, 134-136, 143], с результатами, полученными другими независимыми методиками [66, 79, 80, 82, 83, 85-87, 92, 96, 110, 111, 123, 127, 134, 136, 142], методом добавок [67, 126]. Международных многоэлементных и одноэлементных СО, в которых аттестованы содержания как макро-, так и микроэлементов, довольно много [163]. Для контроля правильности используют СО пресных (NIST 1643c [19, 95, 129, 136, 145], NIST 1643e [147], NIST 1643d [97, 101], NIST 1640 [98, 99, 100, 143], IAEA/W-4 [68]), подземных (CRM 609 [71, 133], CRM 610 [71], ARS-29

**Таблица 3**

Пределы обнаружения аналитов в разных типах вод без предварительного концентрирования, мкг/л

Аналит	[68]	[81]	[90]	[143]	[19]	[125]
S	-	6.6	125	-	-	-
Cl	-	-	55.8	-	-	-
K	11	1.5	12.9	6.9	-	-
Ca	7	1.0	6.40	4.9	-	-
Ti	-	0.5	3.24	-	280	-
V	5	-	2.48	2.0	-	-
Cr	1.7	0.3	1.98	1.7	-	240
Mn	1.2	0.3	1.58	1.3	170	170
Fe	1.0	-	1.34	0.8	70	90
Co	0.8	-	-	0.9	140	-
Ni	0.6	0.2	1.0	0.7	110	110
Cu	0.6	0.2	0.88	0.6	100	100
Zn	0.5	0.2	0.80	0.4	80	80
As	0.5	-	-	0.4	60	30
Se	0.5	-	-	0.3	-	20
Rb	0.8	1.9	-	0.4	-	-
Sr	0.9	3.4	0.64	4.1	-	-
Cd	4.9	-	-	-	-	9
Sn	-	-	-	-	-	40
Sb	8.0	-	-	-	-	-
Ba	9.0	1.4	-	4.1	-	490
Hg	0.8	-	-	-	-	-
Pb	0.9	2.0	1.30	0.4	120	10

Примечание: «-» – отсутствие данных.

[93]), морских (NASS-2 [110], NASS-4 [113], CASS-1 [110], CASS-2 [113], CASS-4 [117], CRM 505 [115]), сточных (SPS-WW2 [125]), дождевых (TMRain-95 [93]) вод и др. Расхождения между аттестованными и измеренными величинами обычно не превышают 5-20 %. В качестве контрольных методов используют ИСП-АЭС [66, 79, 123, 127], ИСП-МС [79, 82, 87, 111, 134, 136], атомно-абсорбционную спектрометрию (ААА) [79, 80, 82, 85, 110, 111, 142], инверсионную вольтамперометрию (ИВ) [83, 92, 110, 111], ионную хроматографию [85, 87] (ИХ), нейтронно-активационный анализ [86, 96]. В работах [16, 19, 32] методики РФА ПВО использовали для контроля правильности результатов измерений, полученных РФА с традиционной геометрией после предварительного концентрирования.

Karhikeyan S. и др. [91] провели межлабораторный эксперимент по определению 11 микроэлементов (Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Fe, Cd, Co, V, As и Al) в СО дождевой воды. Использовали шесть разных аналитических методов: ИСП-МС, ААС с электротермической атомизацией (ЭТА ААС), ИВ, РФА ПВО, ИСП-АЭС, ИХ. Метод РФА ПВО показал эффективность при многоэлементном анализе дождевой воды, но для количественного определения Cd, Co и As требовалось проведение процедуры предварительного концентрирования, и результаты определений этих элементов не были использованы для аттестации СО. Аналитические данные для Cu, Pb, Mn, Ni и Zn были вполне сопоставимы между результатами ИСП-МС, ЭТА ААС и РФА ПВО.

## Заключение

Большое число зарубежных работ и отдельные отечественные исследования показывают, что метод РФА ПВО занимает достойное место среди методов, зарекомендовавших себя в практике элементного анализа вод: атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др. Основными преимуществами этого варианта РФА является использование небольшого объема пробы для анализа, простота приготовления и измерения излучателей, широкий круг определяемых элементов и достаточно низкие пределы их обнаружения. Этот метод может быть использован для определения элементов в природных, питьевых и сточных водах. Таким образом, хотя на первый взгляд вода и является достаточно простым объектом для РФА ПВО, но для получения надёжных результатов необходимо учитывать данные об общем составе воды и возможные взаимные влияния элементов. Стадия пробоподготовки является важнейшей при РФА ПВО и усложняется в случае проб с высоким содержанием суспензированных частиц, высокоминерализованных, загрязнённых и сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-Ray fluorescence techniques / E. Margui et al. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. V. 45, № 3. P. 179-205.
2. Толоконников И.А., Савичев А.Т., Москалец А.С. Новые возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного способа для анализа питьевых вод // *Ж. аналит. химии.* 2009. Т. 64, № 9. С. 944-948.
3. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы // Р.Х. Хамизов и [др.] // *Ж. аналит. химии.* 2009. Т. 64, № 9. С. 939-943.
4. Артамонов Д.О., Иванов П.А., Орлова О.В. Определение химического состава высокоминерализованных пластовых вод методом рентгенофлуоресцентного анализа // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тез. докл., Новосибирск, 2011. С. 115.
5. Lemberge P., Van Espen P.J. Quantitative energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of liquids using partial least-squares regression // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 2. P. 77-85.
6. Kot B., Baranowski R., Rybak A. Analysis of mine waters using X-ray fluorescence spectrometry // *Polish J. Environ. Stud.* 2000. V. 9, № 5. P. 429-431.
7. X-Ray fluorescence analysis of the principal elements of the seawater salt composition in the tropical Atlantic / V.N. Anokhin et al. // *Sov. J. Phys. Oceanogr.* 1992. V. 3, № 3. P. 209-214.
8. Дегтерев А.Х., Филиппов Е.М. Рентгенофлуоресцентный анализ морской воды // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1982. Т. 32, № 2. С. 256-261.
9. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
10. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: «ИСМА», 2011. 252 с.
11. Экспериандова Л.П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе твердых сред // *Украинский химический журнал.* 2005. Т. 71, № 9. С. 31-38.
12. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. Analysis of waste water by X-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 3. P. 259-263.
13. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение микроэлементов в воде с использованием квазитвердых излучателей // *Химия и технология воды.* 2007. Т. 29, № 6. С. 506-515.
14. Метод приготовления проб в рентгеновском анализе воды / В.Ф. Волков и [др.] // *Заводская лаборатория.* 1988. Т. 54, № 12. С. 46-48.

15. Рентгенофлуоресцентное определение тяжёлых металлов в сточных водах промышленных предприятий / В.Н. Таланова и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64, № 11. С. 28-29.
16. Ali M., Tarafdar S.A. Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A major recent health hazard in Bangladesh // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. V. 256, № 2. P. 297-305.
17. Elder J.F., Perry S.K., Brady F.P. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to trace metal analysis of natural waters // *Environ. Sci. Technol.* 1975. V. 9, № 12. P. 1039-1042.
18. Determination of soluble elements in water by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with polyvinylpyrrolidone-thionalide / R. Panayappan et [al.] // *Anal. Chem.* 1978. V. 50, № 8. P. 1125-1126.
19. Mazo-Gray V., Sbriz L., Alvarez M. Determination of traces of heavy metals in estuarine waters of Barbacoas Bay, Colombia, by X-Ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1997. V. 26, № 2. P. 57-64.
20. Alvarez A.M., Alvarez J.R.E., Alvarez R.P. Heavy metal analysis of rainwaters: Application of APDC precipitation and energy dispersive X-ray fluorescence // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. V. 245, № 3. P. 485-489.
21. Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system / F.L. Melquiades et [al.] // *Talanta.* 2007. V. 73, № 1. P. 121-126.
22. Sub-ppm determination of Hg and Cr in water: Cr speciation / D. Leyva et [al.] // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 5. P. 355-360.
23. Bbosa N.B., Oyoo W.S., Gichuru G.M. Use of TXRF and convectional energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF) to determine trace metal concentrations in waters of Nakivubo channel and Lake Victoria // *Lakes & Reservoirs: Res. Man.* 2010. V. 15, № 2. P. 101-110.
24. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of mine waters from the Migori gold mining belt in Southern Nyanza, Kenya / O.B. Odumo et [al.] // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2011. V. 87, № 3. P. 260-263.
25. Рентгенофлуоресцентное определение тяжёлых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах / В.П. Гордеева и [др.] // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57, № 8. С. 834-841.
26. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters / V.P. Gordeeva et [al.] // *Talanta.* 2003. V. 61, № 3. P. 315-329.
27. Рентгенофлуоресцентное определение токсичных элементов в водах с использованием сорбционных фильтров / Г.И. Цизин и [др.] // *Заводская лаборатория.* 1993. Т. 59, № 10. С. 1-5.
28. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в водах / И.Ф. Серегина и [др.] // *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 48, № 1. С. 166-175.
29. Detata-filters for metal preconcentration and multielement determination in natural waters / G.M. Varshal et [al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1994. V. 57, № 2. P. 107-124.
30. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных сорбентах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазанами / З.А. Темердашев и [др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74, № 10. С. 4-7.
31. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов на импрегнированных целлюлозных фильтрах / З.А. Темердашев и [др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76, № 8. С. 3-6.
32. de Almeida E., do Nascimento Filho V.F., Menegario A.A. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water // *Spectrochim. Acta.* 2012. V. 71-72B. P. 70-74.
33. Андреева И.Ю., Дрогобужская С.В. Определение молибдена, вольфрама, ванадия, хрома и мышьяка в водах спектроскопическими методами после сорбционного концентрирования // *Журн. аналит. химии.* 1990. Т. 45, № 5. С. 904-908.
34. Андреева И.Ю., Поливанов Н.Г., Богомолова Д.Н. Рентгеноспектральное определение фосфат-, арсенат-, силикат- и сульфат ионов в водах с предварительным концентрированием на волокне-ионообменнике // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 42, №2. С.383-387.
35. Яновская Э.С., Карманов В.И., Слободяник Н.С. Особенности рентгенофлуоресцентного определения следов токсичных металлов с предварительным извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62, № 6. С. 611-615.
36. Adsorption of toxic metal ions onto silica with covalently bound 8-Hydroxyquinoline / E.S. Yanovska et [al.] // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2006. V. 24, № 3. P. 229-238.
37. Yamini Y., Amiri N., Karimi M. Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 6. P. 474-478.

38. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжёлых металлов в природных водах после группового концентрирования на сфероноксине / Г.Д. Брыкина и [др.] // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 10. С. 1750-1753.
39. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди, никеля, цинка и хрома в сточных водах / Н.И. Щербинина и [др.] // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 4. С. 766-772.
40. Carlton D.T., Russ J.C. Trace level water analysis by energy dispersive X-ray fluorescence // X-Ray Spectrom. 1976. V. 5, № 3. P. 172-174.
41. Edwards T., Ferrier B., Harriman R. Preliminary investigation on the use of ion-exchange resins for monitoring river water composition // Sci. Total Environ. 1993. V. 135, № 1-3. P. 27-36.
42. Heiden E.S., Gore D.B., Stark S.C. Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration // X-Ray Spectrom. 2010. V. 39, № 3. P. 176-183.
43. Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ion-exchange resin disk / T. Inui et [al.] // X-Ray Spectrom. 2011. V. 40, № 4. P. 446-450.
44. X-ray fluorescence trace metal analysis of environmental liquid samples after membrane preconcentration / E. Margui et [al.] // Spectroscopy Europe. 2008. V. 20, № 1. P. 11-14.
45. X-ray fluorescence spectrometric determination of sulfur-containing anionic surfactants in water after their enrichment on a membrane filter as an ion-pair complex with a cationic surfactant / S. Taguchi et [al.] // Analyst. 2001. V. 126, № 11. P. 2078-2081.
46. Improvement approaches for the determination of Cr(VI), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation / C. Fontàs et [al.] // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38, № 1. P. 9-17.
47. Hettipathirana T.D. Speciation of sub-parts per billion levels of Cr(III) in waters by solid-phase adsorption followed by thin-layer x-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrom. 2001. V. 30, № 5. P. 330-337.
48. X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk / W. Abe et [al.] // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35, № 3. P. 184-189.
49. Determination of trace chromium (VI) in drinking water using X-ray fluorescence spectrometry after solid-phase extraction / P.R. Aranda et [al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 398, № 2. P. 1043-1048.
50. Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples preconcentrated with solid-phase extraction disks / E. Margui et [al.] // Spectrochim. Acta. 2012. V. 67B. P. 17-23.
51. Murata M., Murokado K. A formed filter paper medium for microdroplet analyses of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrom. 1982. V. 11, № 4. P. 159-163.
52. Moriyama T. Trace heavy element analysis for wastewater and river water by X-ray fluorescence spectrometry. Examples for ppm to sub ppm level analysis of heavy elements. // The Rigaku J. 2009. V. 25, № 1. P. 13-14.
53. Energy-dispersive X-ray analysis of trace metals in micro amounts of aqueous samples by an ultra-thin film droplet method / K. Sugihara et [al.] // X-Ray Spectrom. 1999. V. 28, № 6. P. 446-450.
54. Микрофокусная рентгенофлуоресцентная спектрометрия и ее применение для анализа растворов / А.Н. Груздева и [др.]. // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. Краснодар, 2012. С. 148.
55. О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием / А.А. Болотоков и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, № 1. С. 88-99.
56. Prange A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications // Spectrochim. Acta. 1989. V. 44B, № 5, P. 437-452.
57. Klockenkämper R., von Bohlen A. Elemental analysis of environmental samples by total reflection X-Ray fluorescence: a review // X-Ray Spectrom. 1996. V. 25, № 4. P. 156-162.
58. Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
59. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis – a review // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36, № 5. P. 289-300.
60. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
61. 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.
62. 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.
63. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982, 154 с.
64. Савенко В.С. Биофильность химических элементов и её отражение в химии океана // Вест. МГУ, сер. 5, геогр. 1997. №1. С. 3-7.
65. Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной

- природы: Аналитический обзор. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН, серия «Экология», 1996. 48 с.
66. Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples / S. Mukhtar et [al.] // *Analyst*. 1991. V. 116. P. 333-338.
67. Holynska B., Ostachowicz B., Wegrzynek D. Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary preconcentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1996. V. 51B, № 7. P. 769-773.
68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. 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.
72. Bromate determination in water after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis / V.S. Hatzistavros et [al.] // *Anal. Chem.* 2007. V. 79, № 7. P. 2827-2832.
73. Hatzistavros V.S., Kallithrakas-Kontos N.G. Determination of trace perchlorate concentrations by anion-selective membranes and total reflection X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chem.* 2011. V. 83, № 9. P. 3386-3391.
74. Chromium speciation by TXRF analysis / N. Kallithrakas-Kontos et [al.] // *X-ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 2. P. 152-156.
75. Koulouridakis P.E., Kallithrakas-Kontos N.G. Selective mercury determination after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chem.* 2004. V. 76, № 15. P. 4315-4319.
76. Koulouridakis P.E. Low level lead determination after membrane complexation and TXRF analysis / P.E. Koulouridakis et [al.] // *Microchim. Acta*. 2004. V. 146. P. 245-250.
77. Kallithrakas-Kontos N., Hatzistavros V. TXRF cation analysis by anionic membrane collection // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 3. P. 229-233.
78. Aretaki I.N., Koulouridakis P., Kallithrakas-Kontos N. Total reflection X-ray fluorescence mercury analysis after immobilization on quartz surfaces // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 562, № 2. P. 252-257.
79. 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. Holynska et [al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 362, № 3. P. 294-298.
80. 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.
81. Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation / A.C.M. Costa et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2003. V. 58B, № 12. P. 2199-2204.
82. Dogan M., Soylak M. Determination of some trace elements in mineral spring waters by total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) // *J. Trace. Microprobe Tech.* 2002. V. 20, № 2. P. 261-268.
83. 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.
84. Determination of trace elements in the water cycle by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry / A. Prange et [al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 195. P. 275-287.
85. Muia L.M., Razafindramisa L.F., Van Grieken R.E. Total reflection X-ray fluorescence analysis using an extended focus tube for the determination of dissolved elements in rain water // *Spectrochim. Acta B*. 1991. V. 46, № 10. P. 1421-1427.
86. 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 № 3. P. 135-138.
87. Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovka/Russia by IC, TXRF and ICP-MS / P. Hoffmann et [al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 357, № 8. P. 1142-1148.
88. Sampling, storage and sample preparation procedures for X-ray fluorescence analysis of environmental materials. IAEA, Vienna, 1997. 55 p.
89. Simabuco S.M., Matsumoto E. Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis // *Spectrochim. Acta*. 2000. V. 55B, № 7. P. 1173-1179.
90. Schmeling M. Total reflection X-ray fluorescence for environmental samples // *ICDD, Adv. in X-ray Anal.* 2002. V. 45, P. 544-553.
91. Karthikeyan S., Balasubramanian R. Interlaboratory study to improve the quality of trace element determinations in rainwater // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 576, № 1. P. 9-16
92. Alvarez A.M., Alvarez J.R.E., Alvarez R.P. Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of



- TXRF and ASV analytical capabilities // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 273, № 2. P. 427-433.
93. 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.
94. Dhara S., Misra N.L. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater // *Pramana – J. Phys.* 2011. V. 76, № 2. P. 361-366.
95. Determination of trace elements in river water and suspended solids by TXRF spectrometry / U. Reus et [al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. V. 347, № 10-11. P. 430-435.
96. Prange A., Boddeker H., Kramer K. Determination of trace elements in river- water using total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta.* 1993. V. 48B, № 2. P. 207-215.
97. Miesbauer H. Multielement determination in sediments, pore water and river water of Upper Austrian rivers by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta.* 1997. V. 52B, № 7. P. 1003-1007.
98. 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.
99. On-line preconcentration flow system for multi-elemental analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / A.A. Menegario et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 2003. V. 58B. P. 543-549.
100. A hydride generation flow system for determination of arsenic and selenium by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / A.C.F. Gomes et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 2004. 59B, № 9. P. 1481-1484.
101. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of element inlets from mining activities at the upper Tisza catchment area, Hungary / M. Ovari et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 2004. 59B, № 8. P. 1173-1181.
102. Holemann J.A., Schirmacher M., Prange A. Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet // *Global and Planetary Change.* 2005. V. 48, V. 1-3. P. 112-125.
103. Multielement determination in river-water of Sepetiba Bay tributaries (Brazil) by total reflection X-ray fluorescence using synchrotron radiation / A.C.M. Costa et [al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 269, № 3. P. 703-706.
104. Valentinuzzi M.C., Sánchez H.J., Abraham J. Total reflection X-ray fluorescence analysis of river waters in its stream across the city of Cordoba, in Argentina // *Spectrochim. Acta.* 2006. V. 61B, № 10-11. P. 1175-1179.
105. Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / G. Zarazua et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 2006. V. 61B, № 10-11. P. 1180-1184.
106. 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.
107. Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques / J. Osan et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 2007. V. 62B, № 2. P. 123-136.
108. 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.
109. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil / R.M. Lattuada et [al.] // *J. Hazardous Materials.* 2009. V. 163, № 2-3. P. 531-537.
110. 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.
111. Freimann P., Schmidt D., Neubauer-Ziebarth A. Reference materials for quality assurance in sea-water analysis: performance of total-reflection X-ray fluorescence in the intercomparison and certification stages // *Spectrochim. Acta.* 1993. V. 48B, № 2. P. 193-198.
112. Simultaneous determination of germanium, arsenic, tin and antimony with total-reflection X-ray fluorescence spectrometry using the hydride generation technique for matrix separation - first steps in the development of a new application / E. Haffer et [al.] // *Spectrochim. Acta.* 1997. V. 52B, № 7. P. 935-944.
113. Gerwinski W., Schmidt D. Automated solid-phase extraction for trace-metal analysis of seawater: sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence measurements // *Spectrochim. Acta.* 1998. V. 53B, № 9. P. 1355-1364.
114. Multi-element characterization of estuarine sediments and waters / M.M. Costa et [al.] // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 5. P. 410-413.
115. 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.
116. 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.
117. 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.
118. Misra N.L., Dhara S., Singh Mudher K.D. Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta*. 2006. V. 61B, № 10-11. P. 1166-1169.
119. Misra N.L. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence characterizations of nuclear materials // *Pramana – J. Phys.* 2011 V. 76, № 2. P. 201-212.
120. Aretaki I.I., Kallithrakas-Kontos N.G. Total reflection X-ray fluorescence selenium analysis after reduction and quartz reflector adsorption // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 979-982.
121. Yadav V.B., Jha S.K. Status of trace and toxic elements pollution in creek ecosystem using TXRF method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. V. 295. P. 1759-1762.
122. Knoth J., Schwenke H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1978. V. 291, № 3. P. 200-204.
123. Stosnach H. Trace element analysis using a benchtop TXRF spectrometer // *ICDD, Adv. in X-ray Anal.* 2005. V. 48. P. 236-245.
124. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence / P.M. Pimentel et [al.] // *Talanta*. 2008. V. 74, № 5. P. 1231-1235.
125. 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.
126. Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry / E. Margui et [al.] // *Talanta*. 2010. V. 82, № 2. P. 821-827.
127. Cataldo F. Multielement analysis of a municipal landfill leachate with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). A comparison with ICP-OES analytical results // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 293, № 1. P. 119-126.
128. Elemental content in deionized water by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / G.A. Tavares et [al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. V. 287, № 2. P. 377-381.
129. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain / S.S. Farias et [al.] // *Sci. Total Environ.* 2003. V. 309, № 1-3. P. 187-199.
130. Heavy metals in groundwater using synchrotron radiation total reflection X-ray analysis / S. Moreira et [al.] // *Instrum. Sci. Tech.* 2006. V. 34, № 5. P. 567-585.
131. 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.
132. Elements concentration analysis in ground-water from the North Serra Geral aquifer in Santa Helena-Brazil using SR-TXRF spectrometer / G.C. Justen et [al.] // *Water Sci. Technol.* 2012. V. 66, № 5. P. 1029-1035.
133. Juvonen R., Parviainen A., Loukola-Ruskeeniemi K. Evaluation of a total reflection X-ray fluorescence spectrometer in the determination of arsenic and trace metals in environmental samples // *Geochemistry: Exploration, Environment Analysis*. 2009. V. 9, № 2. P. 173-178.
134. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль*. 2013. № 1. С. 10-20.
135. Characterization by total reflection X-ray fluorescence spectrometry of filtered water into the cave under the Sun Pyramid in Teotihuacan City / T. Martinez et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2008. V. 63B, № 12. P. 1420-1425.
136. A contribution to the study of the heavy-metal and nutritional element status of some lakes in the southern Andes of Patagonia (Argentina) / B. Markert et [al.] // *Sci. Total Environ.* 1997. V. 206, № 1. P. 1-15.
137. A small TXRF analyzer and its applications / Y.H. Tian et [al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. V. 217, № 2. P. 243-245.
138. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of runoff water and vegetation from abandoned mining of Pb-Zn ores / A.F. Marques et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2003. V. 58B, № 12. P. 2191-2198.
139. Analytical performance of different X-ray spectroscopic techniques for the environmental monitoring of the recultivated uranium mine site / A. Alseycz et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2007. V. 62B, № 8. P. 769-776.
140. Element determination in natural biofilms of mine drainage water by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / M. Mages et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2006. V. 61B. P. 1146-1152.
141. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using pre-concentration with alumina / H. Barros et [al.] // *Spectrochim. Acta*. 2010. V. 65B, № 6. P. 489-492.
142. Simultaneous determination of elemental content in water samples by total reflection X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry / M.G. Macedo-Miranda et [al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 280, № 2. P. 427-430.
143. Stosnach H. Environmental trace-element analysis using a benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometer // *Anal. Sci.* 2005. V. 21, № 7. P. 873-876.
144. A new TXRF vacuum chamber with sample changer analysis using a silicon drift detector for

- chemical analysis / C. Strelt et [al.] // Spectrochim. Acta. 2004. V. 59B, № 8. P. 1199-1203.
145. Strelt C. Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements // Spectrochim. Acta. 1997. V. 52B, № 3. P. 281-293.
146. Tarsoly G., Ovari M., Zaray Gy. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. 2010. V. 65B, № 4. P. 287-290.
147. Analysis of low Z elements in various environmental samples with total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / H. Hoefler et [al.] // Spectrochim. Acta. 2006. V. 61B, № 10-11. P. 1135-1140.
148. Imashuku S., Tee D.P., Kawai J. Improvement of total reflection X-ray fluorescence spectrometer sensitivity by flowing nitrogen gas // Spectrochim. Acta. 2012. V. 73B. P. 75-78.
149. Kurunczi S., Sakurai K. Natural water specimen preparation for TXRF analysis using a Johansson wavelength-dispersive spectrometer // X-Ray Spectrom. 2005. V. 34, № 1. P. 56-58.
150. Synchrotron radiation induced TXRF / C. Strelt et [al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23, № 6. P. 792-798.
151. TRFA-спектрометр для элементного анализа Руководство по эксплуатации PICOFOX. Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2008. 121 с.
152. Steinmeyer S., Kolbesen B.O. Capability and limitations of the determination of sulfur in inorganic and biological matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. 2001. V. 56B, № 11. P. 2165-2173.
153. 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.
154. Characteristics of picoliter droplet dried residues as standards for direct analysis techniques / U.E.A. Fittschen et [al.] // Anal. Chem. 2008. V. 80, № 6. P. 1967-1977.
155. 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.
156. An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy / A. Ritschel et [al.] // Spectrochim. Acta. 1999. 54B, № 10. P. 1449-1454.
157. Saturation effects in TXRF on micro-droplet residue samples / D. Hellin et [al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19, № 12. P. 1517-1523.
158. Investigation of element distribution and homogeneity of TXRF samples using SR-micro-XRF to validate the use of an internal standard and improve external standard quantification / C. Horntrich et [al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400, № 8. P. 2649-2654.
159. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.
160. 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.
161. Aster B., von Bohlen A., Burba P. Determination of metals and their species in aquatic humic substances by using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. 1997. V. 52B, № 7. P. 1009-1018.
162. A procedure for overlapping deconvolution and the determination of its confidence interval for arsenic and lead signals in TXRF spectral analysis / A. Moya-Riffo et [al.] // X-Ray Spectrom. 2013. V. 42, № 2. P. 93-99.
163. Environmental matrix reference materials. [Электронный ресурс]: [http://www.referanskimya.com/pdfs/lgc/01.Enviro\\_Waters.pdf](http://www.referanskimya.com/pdfs/lgc/01.Enviro_Waters.pdf) (дата обращения 13.03.2013).

## DETERMINATION OF ELEMENTS IN WATER 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*

In the literature review the advances are discussed achieved in the application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) to study the elemental compositions of different types of water. The special features of the main stages of analysis are described. Particular attention is given to the equipment, sample preparation procedure and error sources in TXRF of waters with various compositions. The examples of matrix effects and spectral interferences in TXRF and metrological characteristics of techniques are presented.

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