

УДК 550.4: 543.34: 543.427.4

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СУЛЬФАТ-ИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО МЕТОДУ ВЫСУШЕННОЙ КАПЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРТАТИВНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Татьяна Николаевна Лубкова^{1✉}, Ольга Александровна Липатникова²,
Ольга Романовна Филатова³, Ирина Владимировна Балыкова⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; tanya_lubkova@mail.ru ✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lipatnikova_oa@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; orlova8313@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; irin707@gmail.com

Аннотация. Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения сульфат-иона в водных растворах с предконцентрированием по методу высушенной капли с помощью портативного энергодисперсионного спектрометра NITON FXL 959 GOLDD+. Рассмотренная методика апробирована в широком диапазоне содержания сульфат-иона (10–4200 мг/л) при анализе образцов подземных вод надъярусного водоносного комплекса Московской области и вод, дренирующих сульфидное медно-порфировое оруденение Находкинского рудного поля (Западная Чукотка). Верификация методики выполнена по результатам исследования вод методами ионной хроматографии и титриметрии.

Ключевые слова: природные воды, сульфидные месторождения, сульфат-ион, рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (РФА-ЭД), портативный спектрометр РФА-ЭД

Для цитирования: Лубкова Т.Н., Липатникова О.А., Филатова О.Р., Балыкова И.В. Рентгенофлуоресцентный анализ сульфат-иона в водных растворах по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 2. С. 59–67.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF SULFATE-ION IN AQUEOUS SOLUTIONS BY DRIED DROP TECHNIQUE USING A PORTABLE SPECTROMETER

Tatiana N. Lubkova^{1✉}, Olga A. Lipatnikova², Olga R. Filatova³, Irina V. Balykova⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; tanya_lubkova@mail.ru ✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lipatnikova_oa@mail.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; orlova8313@yandex.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; irin707@gmail.com

Abstract. In this paper authors propose the methodology of X-ray fluorescence determination of sulfate-ion in aqueous solutions with preconcentration by dried drop technique using portable energy dispersive spectrometer NITON FXL 959 GOLDD+. The represented measuring procedure has been tested in a wide range of sulfate-ion concentrations (10–4200 mg/l) during exploration of the groundwater samples of the Over Jurassic Aquifer complex of the Moscow region and drainage water of the sulfide porphyry-copper mineralization of the Nakhodka ore field (Western Chukotka). Verification of the measuring procedure is based on results of the water investigation by ion chromatography and titration methods.

Keywords: natural waters, sulfide deposits, sulfate-ion, energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF), portable EDXRF, dried drop technique

For citation: Lubkova T.N., Lipatnikova O.A., Filatova O.R., Balykova I.V. X-ray fluorescence analysis of sulfate-ion in aqueous solutions by dried drop technique using a portable spectrometer. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 2: 59–67 (In Russ).

Введение. Сульфат-ион — важнейший компонент химического состава поверхностных и подземных вод. Основной его источник — химическое выветривание и растворение гипса и ангидрита, а также окисление сульфидных минералов и серы. Значительное количество сульфат-иона поступает в водные объекты с промышленными и бытовыми сточными водами. При отсутствии техногенного

воздействия содержание сульфат-иона в водах водотоков и водоемов, как правило, варьирует в диапазоне n –($n \cdot 100$) мг/л; в подземных водах его количество может достигать более высоких значений (до $n \cdot 1000$ мг/л в районах сульфидных месторождений). Повышенное содержание аниона ухудшает органолептические свойства и увеличивает жесткость воды. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для

водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 100 мг/л [Приказ..., 2016], для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования — 500 мг/л [СанПиН 1.2.3685–21].

Определение сульфат-иона в питьевых, природных, сточных, технологических водах, водных вытяжках из почв и твердых отходов — востребованная задача гидрохимии, экологической геохимии, промышленной экологии, реализуемая как в рамках анализа макрокомпонентного состава вод, так и при индивидуальном контроле за содержанием аниона, например, при исследовании процессов кислотного дренажа.

В настоящее время для анализа сульфат-иона в водах применяют ряд методов. К специализированным методам, основанным на осаждении сульфат-иона хлоридом бария (реже нитратом свинца), относятся гравиметрический, турбидиметрический и титриметрический методы. Диапазон измерения содержания сульфат-иона гравиметрическим методом (арбитражный для питьевых вод [ГОСТ 4389–72]) составляет 50–500 мг/л [РД 52.24.483–2005]; турбидиметрическим методом с фотометрическим окончанием — 2–50 мг/л [ГОСТ 31940–2012; РД 52.24.405–2018]; титриметрическими прямыми и обратными методами — в среднем 10–5000 мг/л [ГОСТ 31940–2012; РД 52.24.401–2018; РД 52.24.406–2018]. Широкое распространение также получили методы ионной хроматографии и капиллярного электрофореза, аттестованные на определение расширенного анионного состава воды, исключая (гидро) карбонат-ион, и позволяющие выполнять анализ сульфат-иона, в том числе при их сверхнизком (от 0,00 μ г/л [ФР.1.31.2013.15128]) и низком (от 0,1 мг/л [ФР.1.31.2018.29956]) содержании анионов.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) сульфат-иона в водных растворах может базироваться на определении серы в образцах с последующим пересчетом содержания элемента на содержание аниона. Допущение, что сера в растворе присутствует только в виде сульфат-иона, правомерно для большинства гидрохимических обстановок.

В настоящее время метод РФА серы в жидких образцах аттестован только для нефти, нефтепродуктов, автомобильного топлива [ГОСТ Р 51947–2002; ГОСТ Р 52660–2006; ГОСТ ISO 20847–2014]. Применительно к водам этот метод (как правило, с предварительным концентрированием различными способами [Van Grieken, 1982; Sampling..., 1997; Marguí et al., 2010; Пашкова, Ревенко, 2013]) традиционно применяют для анализа макрокатионов и токсичных металлов, однако отдельные исследования посвящены определению анионов, в том числе сульфат-иона [Андреева, 1992; Sampling..., 1997]. В качестве приборной базы при РФА вод могут быть использованы не только стационарные, но и портативные варианты энергодисперсионных спектрометров [Melquiades et al., 2011; Marguí et al., 2012], что позволяет выполнять

анализ непосредственно в полевых условиях. Портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры выпускаются многими ведущими приборостроительными компаниями (Bruker, Innov-X Systems, Oxford Instruments, Skyray, SciAps и др.) и активно используются для решения широкого круга задач. Технические характеристики спектрометров (рентгеновские трубки мощностью 3–5 кВт, U 6–50 кВ, I до 200–500 мкА; фильтры первичного излучения; кремниевые детекторы большой площади поверхности — SDD с типичным разрешением до 150 эВ и скоростью счета до 200 000 импульс/с; опция продувки гелием) определяют достаточно низкие пределы обнаружения серы в твердых образцах (в среднем 0,005–0,01% для кварцевой матрицы), что создает предпосылки для успешного анализа водных растворов после пробоподготовки с получением твердого гомогенного концентрата.

В статье предложена методика рентгенофлуоресцентного определения сульфат-иона в водных растворах с предконцентрированием по методу высушенной капли с помощью портативного энергодисперсионного спектрометра NITON FXL 959 GOLDD+ (Thermo Scientific, США). Рассмотренная методика апробирована при анализе образцов подземных вод, отобранных при опробовании родников на территории различных районов Московской области, а также вод, дренирующих сульфидное медно-порфировое оруденение Находкинского рудного поля (Баимская золото-меднорудная зона, Западная Чукотка). Верификация методики выполнена по результатам исследования вод методами ионной хроматографии и титриметрии.

Методика рентгенофлуоресцентного определения сульфат-иона в водных растворах. Предлагаемая методика направлена на определение серы в образцах после предконцентрирования методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-ЭД) и дальнейший пересчет содержания элемента на содержание аниона. В РФА растворов наиболее востребованные методы предварительного концентрирования — сорбция на различных материалах (активированном угле, целлюлозе, сфероноксине, ионообменных смолах, селективных мембранах), осаждение металлов пирролидинтиокарбаминамом аммония (APDC) и метод высушенной капли, который использован в нашей работе.

Метод высушенной капли максимально простой и экономичный — каплю анализируемого раствора наносят на специально подготовленный фильтр или полимерную пленку и высушивают, используя внутренний стандарт. Основные требования к элементу внутреннего стандарта — возможность его количественного определения при измерении и фактическом отсутствии в исходном растворе. Метод пробоподготовки позволяет выполнять анализ образцов малого объема (n 10– n 100 мкл), уступая, однако, другим методам по степени концентрирования исходных растворов.

Определение серы в растворе базируется на детектировании характеристического K -излучения элемента ($S\ K\alpha$ 2,31 кэВ) при анализе пленки высушенной аликвоты, измерении интенсивности этого излучения, коррекции сигнала на интенсивность внутреннего стандарта и последующем расчете концентрации по градуировочному графику, построенному по результатам анализа серии рабочих градуировочных растворов.

При анализе тонких пленок наблюдается минимум абсорбционных матричных эффектов, что обеспечивает низкое значение фона и, соответственно, повышает чувствительность измерений. Высокое содержание суспензированных веществ, например в речных и сточных водах, затрудняет приготовление излучателя в виде «тонкого» слоя, приводит к матричным эффектам и снижению чувствительности анализа [Пашкова, Ревенко, 2013]. Во избежание присутствия взвешенного вещества процедуру концентрирования воды целесообразно проводить после предварительной фильтрации через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

Основные спектральные помехи в случае анализа серы могут быть связаны с присутствием в образце высокой концентрации фосфора, хлора (близкое расположение спектральных линий, $P\ K\alpha$ 2,01 кэВ, $Cl\ K\alpha$ 2,62 кэВ), свинца (интерференция $Pb\ M\alpha$ 2,35 кэВ и $S\ K\alpha$ 2,31 кэВ). Из-за низкой растворимости фосфатов и соединений свинца реальный эффект спектральных интерференций может быть проявлен при анализе хлоридных высокоминерализованных вод. В этом случае рентгенофлуоресцентное определение серы целесообразно выполнять после перевода хлоридов в осадок (например, осаждением эквивалентным количеством $AgNO_3$). Отметим, что высокое содержание солей в морских водах и рассолах, как и в случае взвешенных веществ, может затруднять приготовление излучателя в виде «тонкого» слоя и обуславливать увеличение предела обнаружения анализа (на 10–30%). Снижение чувствительности анализа и матричные эффекты могут быть частично компенсированы разбавлением образца.

Подготовка и анализ образцов. Процедура приготовления излучателя заключалась в высушивании фиксированной аликвоты образца, в которую добавлен внутренний стандарт, на подложке из майларовой пленки. В качестве внутреннего стандарта был использован скандий (стандартный образец раствора скандия, Sigma-Aldrich 68418, 974 ± 6 мг/кг Sc в 5% HNO_3). Подготовку смешанных растворов для предконцентрирования проводили весовым методом. В микроцентрифужную пробирку из полипропилена пипет-дозатором отбирали 0,4 мл образца (рабочего градуировочного раствора или водной пробы), добавляли 0,025 мл раствора внутреннего стандарта. Содержимое пробирки тщательно перемешивали путем многократного встряхивания, затем с помощью пипет-дозатора наносили аликвоту раствора ($V=0,05$ мл) в виде капли на пленку из майлара

($s=4$ мкм), закрепленную на кювете для РФА. Затем капли высушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение 45 мин. Процедуру нанесения аликвоты раствора на пленку и ее высушивание повторяли дважды, суммарный объем концентрируемого раствора, таким образом, составлял 100 мкл.

Отметим, что при анализе вод с повышенным содержанием ионов кальция ($n \cdot 100$ мг/л и более) без предварительного разбавления исходной пробы возможны сложности в корректном определении интенсивности внутреннего стандарта из-за интерференции $Sc\ K\alpha$ и $Ca\ K\beta$ (4,09 кэВ и 4,01 кэВ соответственно). В этом случае следует либо увеличить концентрацию скандия в анализируемом растворе, либо использовать другой элемент в качестве внутреннего стандарта (например, титан, $K\alpha$ 4,51 кэВ).

Анализ подготовленных излучателей выполняли с использованием портативного энергодисперсионного спектрометра NITON FXL 959 GOLDD+. Источником первичного излучения служит рентгеновская трубка с Ag -анодом (мощность трубки 4 Вт, ускоряющее напряжение 6–50 кВ, максимальная сила тока 200 мкА). Детектор — геометрически оптимизированный дрейфовый большой площади поверхности (45 мм², Geometrically Optimized Large Area Drift Detector), скорость счета до 250 000 импульс/с, разрешение до 140 эВ на $K\alpha$ 5,9 кэВ. Прибор оснащен системами вращения образца и продувки измерительной камеры гелием (HeliFlush) для повышения пределов обнаружения легких элементов (от Mg до Cl), коллиматором пучка излучения с выбором диаметра пятна измерения. Обработка спектров автоматическая (алгоритмы фундаментальных параметров и нормализации по Комптону), реализуется в программном обеспечении Thermo Scientific NDT, ver. 8.4.3. Расчет концентрации элементов также осуществляется в автоматическом режиме по серии встроенных градуировочных графиков с возможностью их коррекции по стандартным образцам состава веществ с близкой к измеряемым образцам матрицей. Полученные данные могут быть экспортированы в MS Excel для дальнейшей обработки.

При определении серы анализ высушенных капель выполняли в режиме, использующем при обработке спектров алгоритм нормализации по Комптону и без продувки измерительной камеры гелием. Диаметр пятна измерений составлял 8 мм, что превышает диаметр высушенной капли. Определение серы и скандия (внутреннего стандарта) проводили при номинальном напряжении 20 кВ, время измерения 60 с. Каждый образец анализировали 3–7 раз (в условиях повторяемости и воспроизводимости), выборочно проводили контроль правильности измерений стандартным методом добавок. Измеренные значения интенсивности излучения элементов автоматически пересчитаны программным обеспечением в значения массового содержания по встроенным калибровкам, актуальным для насыщенного слоя. Затем с учетом коррекции на внутренний стандарт

были рассчитаны значения условного содержания серы в растворе образца, $C_{[S]}^*$, мг/кг:

$$C_{[S]}^* = \frac{C_{[S, XRF]}^* \cdot C_{[Sc]} \cdot m_{[Sc]}}{C_{[Sc, XRF]}^* \cdot m_{[S]}},$$

где $C_{[S, XRF]}^*$ и $C_{[Sc, XRF]}^*$ — измеренные значения содержания серы и скандия в пленке высушенной аликвоты раствора образца с внутренним стандартом, мг/кг; $C_{[Sc]}$ — известная концентрация скандия в растворе внутреннего стандарта, мг/кг; $m_{[Sc]}$ и $m_{[S]}$ — масса аликвот растворов внутреннего стандарта и образца (г) соответственно.

Условное содержание серы в растворе образца далее пересчитывали на содержание сульфат-иона по градуировочному графику исходя из тождественности плотности рабочих градуировочных и анализируемых водных растворов. Серию рабочих растворов (содержание сульфат-иона 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 500 мг/л) готовили путем разбавления стандартного образца с массовой концентрацией сульфат-иона 1 мг/см³ (ГСО 8746-2006) бидистиллированной водой, которую также использовали в качестве бланка. Каждый рабочий раствор анализировали после предконцентрирования не менее 5 раз в условиях воспроизводимости. Анализ градуировочной зависимости показал ее линейность и стабильность в широком диапазоне концентрации (рис. 1), что позволяет использовать предложенную методику для анализа вод различного состава.

Апробация и верификация методики измерений. Апробация предлагаемой методики определения сульфатов выполнена при анализе вод принципиально разного состава: а) родников, расположенных на территории Новой Москвы и Московской области, испытывающих антропогенную нагрузку (72 образца); б) водотоков Находкинского рудного

поля (Баимская золото-меднорудная зона, Западная Чукотка), гидрохимические особенности состава которых обусловлены развитием в бассейне водосбора сульфидного меднопорфирового оруденения с эпitherмальной золото-серебряной минерализацией (15 образцов). Обобщенная характеристика образцов приведена в табл. 1. Макрокомпонентный состав вод в точках опробования представлен на рис. 2. Для отображения состава использована диаграмма Пайпера [Piper, 1944], построенная с использованием модуля GSS программного пакета The Geochemist's Workbench (GWB).

Опробование родников выполнено в летний период 2020 г. Родники дренируют верхний водоносный горизонт. Согласно проведенному крупномасштабному картированию гидрогеологических условий Москвы и Московской области [Позднякова и др., 2012] в верхней толще в области распространения московской и донской морен водоносные горизонты и разделяющие их слабопроницаемые отложения объединяют в надморенный водоносный комплекс, а всю залегающую над юрскими глинами водоносную толщу — в надюрский водоносный комплекс (горизонт), распространенный повсеместно. В пределах селитебных районов и промзон подземные воды надморенного и надюрского комплексов загрязнены, характеризуются повышенной минерализацией, сверхнормативным содержанием нитратов, токсичных металлов и нефтепродуктов.

Опробование водотоков Находкинского рудного поля проведено в летний период 2013 г. Непосредственно после отбора образцов выполнен полный макро- и микроэлементный анализ состава вод [Лубкова и др., 2015]. Анализ сульфат-иона по предлагаемой методике реализован в дубликатах образцов, которые после предварительной фильтрации через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм

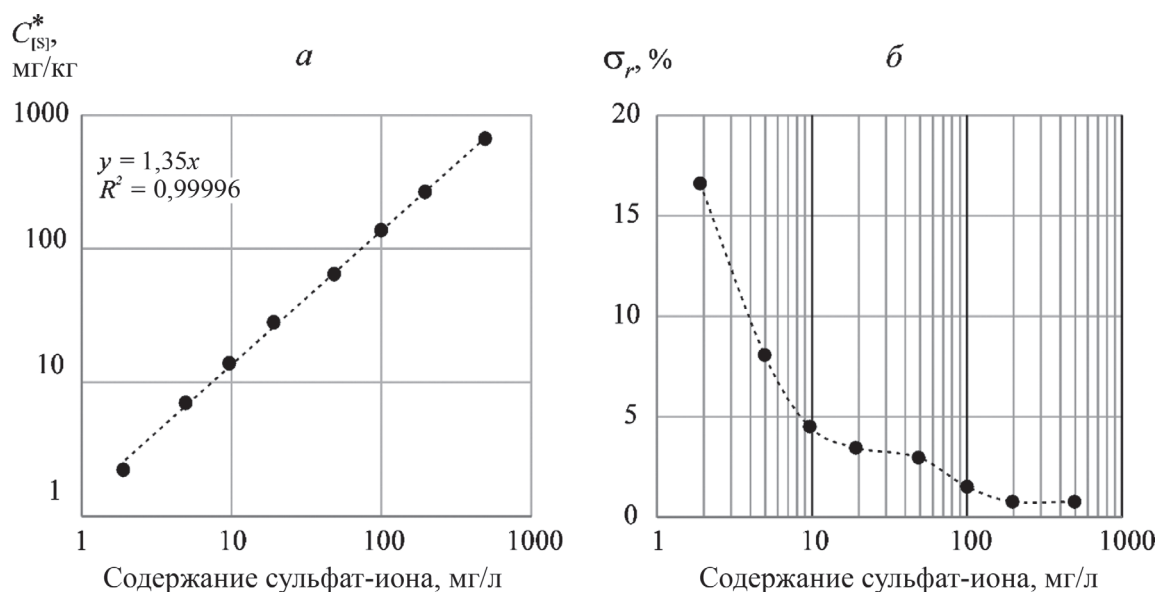
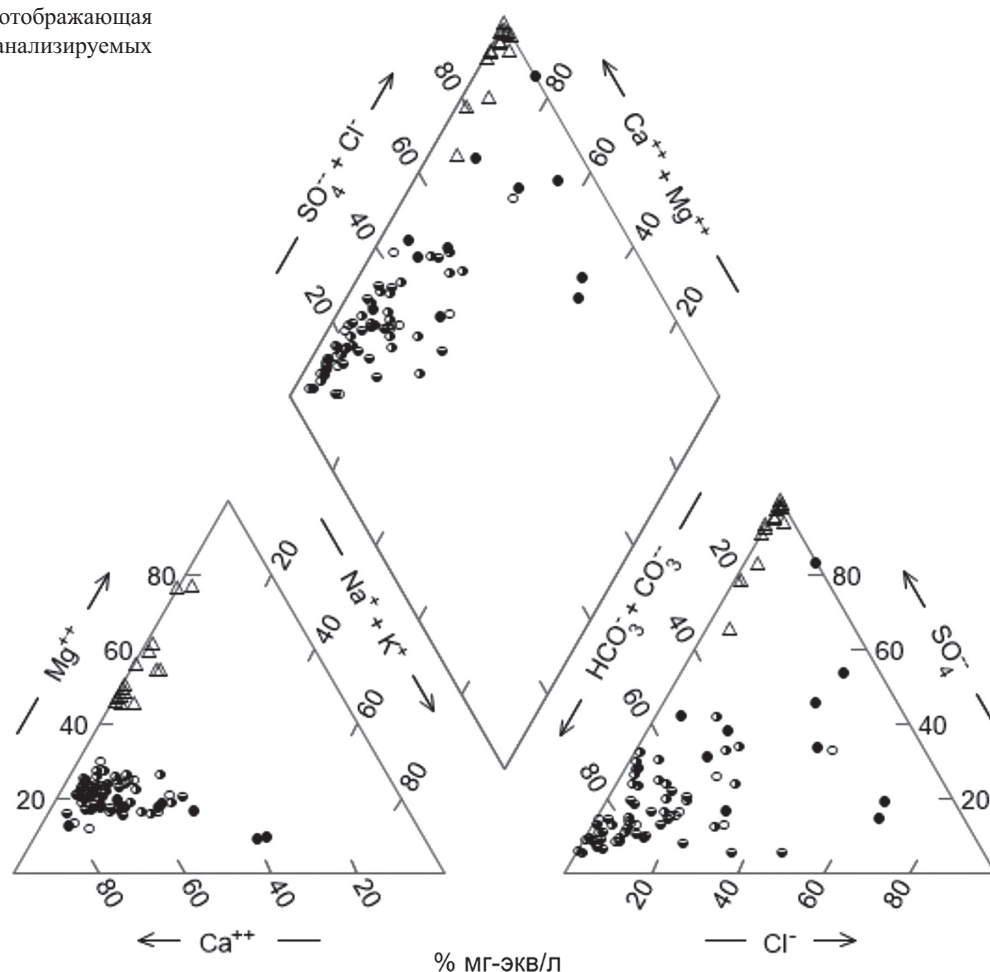


Рис. 1. Результаты анализа рабочих градуировочных растворов сульфат-иона методом РФА-ЭД: а — вид градуировочной зависимости, б — относительное стандартное отклонение результатов измерений в условиях воспроизводимости ($n=5 \div 9$)

Рис. 2. Диаграмма Пайпера, отображающая макрокомпонентный состав анализируемых образцов воды



Макросостав изученных образцов воды

- родники на территории Новой Москвы
- родники на территории городского округа Балашиха, Московская область
- ◐ родники на территории Пушкинского района, Московская область
- ◑ родники на территории Одинцовского района, Московская область
- △ поверхностные воды Находкинского рудного поля, Западная Чукотка

были заморожены и хранились при температуре -20 ± 2 °C.

Первичный анализ вод родников на сульфат-ион выполнен методом ионной хроматографии (ионный хроматограф Dionex ICS-2000, Thermo), поверхностных вод рудного района — методом йодометрического титрования в соответствии с общепринятой методикой [Резников, 1954]. Содержание сульфат-иона в анализируемых образцах вод варьирует в диапазоне 11–125 и 77–4226 мг/л соответственно. Полученные данные использованы для верификации методики определения сульфат-иона методом РФА-ЭД и оценки воспроизводимости измерений разными методами (по результатам двух определений в n пробах в соответствии с [Методические..., 1979]):

$$\sigma_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{i1} - C_{i2})^2}{2n}}, \quad \sigma_r = \frac{\sigma_{\text{воспр}}}{C_{\text{ср}}} 100\%,$$

$$\text{где } C_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i1} + C_{i2})}{2n},$$

а C_{i1} и C_{i2} — результаты определения сульфат-иона в i -й пробе методом РФА-ЭД и стандартизованным методом (ионной хроматографии либо йодометрического титрования) соответственно.

Содержание сульфат-иона в водных пробах, определенное по предлагаемой методике, приведено в табл. 2 и 3. Относительное стандартное отклонение при определении сульфат-иона методом РФА-ЭД составляет: для диапазона содержания 10–50 мг/л — в среднем 5% (максимально 10%), более 50 мг/л — 2% (максимально 6%).

В табл. 2 и 3 также представлены результаты первичного анализа вод на сульфат-ион, выполненные методами ионной хроматографии и йодометрического титрования. Графическое сопоставление данных свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов определения сульфат-иона, получен-

Таблица 1

Таблица 2

Обобщенная характеристика образцов для исследования

Место-положение	Число образцов	Характеристика состава вод
Родники, Московская область и Новая Москва		
Городской округ Балашиха	11	Минерализация 0,14–0,85 г/л; рН 5,4–7,1; воды хлоридно-сульфатные, сульфатно-гидрокарбонатные, хлоридные и сульфатно-хлоридные кальциевые либо натриево-кальциевые, содержание нитратов до 54 мг/л
Одинцовский район	21	Минерализация 0,35–0,77 г/л; рН 7,2–7,9; воды гидрокарбонатные кальциевые, содержание нитратов до 53 мг/л
Пушкинский район	28	Минерализация 0,12–0,57 г/л; рН 6,5–7,9; воды гидрокарбонатные или сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые, содержание нитратов до 64 мг/л
Новая Москва	12	Минерализация 0,24–0,74 г/л; рН 6,6–7,7; воды гидрокарбонатные кальциевые, содержание нитратов до 60 мг/л
Поверхностные водотоки, Находкинское рудное поле, Западная Чукотка		
Водотоки, дренирующие медные штокверки и околорудные ореолы	10	Минерализация 0,2–5,6 г/л; рН 3,2–7,5; воды сульфатные кальциево-магнєвые и магнєвые, высоко- и экстравысокометалльные * по содержанию комплекса микроэлементов (суммарно 1–250 мг/л)
Водотоки, дренирующие эпitherмальную Au-Ag минерализацию	5	Минерализация 2,2–3,0 г/л; рН 6,3–7,6; воды сульфатные кальциево-магнєвые, высокометалльные по содержанию комплекса микроэлементов (суммарно 1–50 мг/л)

* По [Plumlee et al., 1999].

ных РФА-ЭД и другими методам (рис. 3); отношение значений концентрации аниона в пробах находится в диапазоне 0,9–1,1. Расхождения, выходящие за границы указанного диапазона, зафиксированы менее чем в 5% образцов вод родников, ранее проанализированных методом ионной хроматографии, при этом разница в значениях содержания не превышает 30% (табл. 3).

Оценка воспроизводимости результатов определения сульфат-иона в воде методом РФА-ЭД и стандартным методом в разных диапазонах концентрации приведена в табл. 4. Согласно полученным данным относительные расхождения содержания сульфат-иона по данным РФА-ЭД и ионной хроматографии или йодометрического титрования сопоставимы с величиной случайной ошибки определения аниона по предлагаемой в работе методике (2–8%).

Результаты определения сульфат-иона в воде родников методами ионной хроматографии (ИХ) и РФА-ЭД

Номер п/п	Местоположение, номер образца	Сульфат-ион, мг/л							$\frac{C_{\text{ср}}^{\text{РФА-ЭД}}}{C_{\text{ср}}^{\text{ИХ}}}$
		метод ИХ	метод РФА-ЭД						
			$C_{\text{ср}}$	n	C_{min}	C_{max}	$C_{\text{ср}}$	σ	
1	Городской округ Балашиха	Б-1	125	6	122	126	123	2	1,0
2		Б-2	113	4	112	115	114	1	1,0
3		Б-3	89	5	86	89	87	1	1,0
4		Б-4	78	4	77	78	77	1	1,0
5		Б-5	73	6	65	71	68	3	0,9
6		Б-5a	70	7	65	71	67	3	1,0
7		Б-6	45	6	44	48	46	2	1,0
8		Б-7	92	7	91	92	92	1	1,0
9		Б-8	27	4	25	29	28	2	1,0
10		Б-9	87	4	80	83	82	2	0,9
11		Б-9a	125	7	118	122	121	2	1,0
12	Одинцовский район	ОД-1	24	6	27	30	28	1	1,2
13		ОД-3	21	5	22	25	24	2	1,1
14		ОД-5	38	6	39	41	40	1	1,1
15		ОД-6	35	4	38	40	39	1	1,1
16		ОД-7	56	6	52	55	54	1	1,0
17		ОД-8	31	7	37	41	39	2	1,3
18		ОД-9	24	4	27	27	27	0	1,1
19		ОД-10	32	5	35	39	37	2	1,2
20		ОД-12	25	6	22	27	24	2	1,0
21		ОД-13	16	6	16	19	17	1	1,1
22		ОД-15	59	4	56	59	58	2	1,0
23		ОД-16	16	4	17	19	18	1	1,1
24		ОД-17	26	4	24	27	26	2	1,0
25		ОД-18	76	6	74	77	75	1	1,0
26		ОД-21	32	4	28	31	29	2	0,9
27		ОД-24	35	4	36	39	37	2	1,1
28		ОД-25	57	6	55	62	58	3	1,0
29		ОД-26	56	4	59	65	61	3	1,1
30		ОД-27	47	4	40	44	42	1	0,9
31		ОД-28	74	5	68	74	70	2	0,9
32		ОД-30	22	4	20	23	21	1	1,0

Окончание табл. 2

Номер п/п	Местоположение, номер образца	Сульфат-ион, мг/л							$\frac{C_{\text{ср}}^{\text{РФА-ЭД}}}{C_{\text{ср}}^{\text{ИХ}}}$
		метод ИХ	метод РФА-ЭД						
			$C_{\text{ср}}$	n	C_{min}	C_{max}	$C_{\text{ср}}$	σ	
33	Пушкинский район	П-1	20	3	20	24	22	2	1,1
34		П-2	29	3	27	31	30	2	1,0
35		П-4	17	3	17	19	18	1	1,1
36		П-5	22	3	19	22	21	1	1,0
37		П-6	17	3	17	20	18	1	1,1
38		П-7	20	5	18	21	20	2	1,0
39		П-8	20	5	18	20	20	1	1,0
40		П-9	26	6	25	28	27	1	1,0
41		П-10	23	5	23	25	24	1	1,0
42		П-11	20	4	20	21	20	1	1,0
43		П-12	12	5	11	13	12	1	1,0
44		П-13	21	6	20	23	21	1	1,0
45		П-14	18	4	16	17	16	0	0,9
46		П-15	38	4	35	38	37	2	1,0
47		П-16	33	5	35	38	37	1	1,1
48		П-17	49	6	47	52	48	2	1,0
49		П-18	22	4	22	23	23	0	1,0
50		П-20	48	5	48	49	49	0	1,0
51		П-21	75	3	80	84	82	2	1,1
52		П-23	45	3	44	45	44	1	1,0
53		П-25	38	4	34	39	36	2	0,9
54		П-27	27	7	27	32	30	2	1,1
55		П-29	16	3	15	17	16	1	1,0
56		П-30	55	3	52	54	53	1	1,0
57		П-31	36	3	38	39	38	1	1,1
58		П-32	30	6	31	33	32	1	1,1
59		П-33	28	5	29	31	30	1	1,1
60		П-34	49	5	46	50	48	2	1,0
61	Новая Москва	Т-1	29	3	25	26	25	1	0,9
62		Т-2	30	5	29	32	31	1	1,0
63		Т-3	22	4	21	23	22	1	1,0
64		Т-4	38	4	35	38	36	1	0,9
65		Т-5	11	5	10	11	10	1	0,9
66		ПД-1	55	4	58	61	60	2	1,1
67		ПД-2	32	5	29	32	30	1	0,9
68		ПД-3	59	5	56	63	59	4	1,0
69		ПД-4	59	4	54	57	56	2	0,9
70		ПД-5	81	4	77	82	80	2	1,0
71		ДМ-1	22	5	18	20	19	1	0,9
72		МЖ-1	67	4	68	73	71	2	1,1

Примечания. C_{min} , C_{max} , $C_{\text{ср}}$ — минимальное, максимальное и среднее содержание соответственно (по результатам n измерений образца методом РФА-ЭД); σ — стандартное отклонение по выборке.

Таблица 3
Результаты определения сульфат-иона в воде водотоков рудного района методами йодометрического титрования (Титр) и РФА-ЭД

Номер п/п	Местоположение, номер образца		Сульфат-ион, мг/л						$C_{\text{ср}}$ РФА-ЭД
			Метод Титр	Метод РФА-ЭД					
				$C_{\text{ср}}$	n	C_{min}	C_{max}	$C_{\text{ср}}$	σ
1	Водотоки, дренажные медные штоckerки и окорудные ореолы	СН-1	349	3	388	394	392	3	1,1
2		СН-2	432	3	443	446	445	2	1,0
3		СН-3	247	3	251	256	253	3	1,0
4		СН-5*	4226	3	4091	4303	4204	107	1,0
5		СН-8	289	3	301	310	306	5	1,1
6		СН-9	139	3	158	162	159	2	1,1
7		СН-10	83	3	85	88	86	2	1,0
8		СН-18	77	3	73	78	76	2	1,0
9		СН-21	398	3	391	400	396	4	1,0
10		СН-22	453	3	450	458	455	4	1,0
11	Водотоки, дренажные медные штоckerки и окорудные ореолы	СН-4*	1941	3	1976	2059	2026	44	1,0
12		СН-6*	1693	3	1623	1653	1640	16	1,0
13		СН-7*	1454	3	1461	1557	1519	51	1,0
14		СН-23*	2174	5	1995	2129	2049	52	0,9
15		СН-24*	1597	6	1545	1700	1604	68	1,0

Примечания. C_{min} , C_{max} , $C_{\text{ср}}$ — минимальное, максимальное и среднее содержание соответственно (по результатам n измерений образца методом РФА-ЭД); σ — стандартное отклонение по выборке; * анализ образцов выполнен с предварительным разбавлением.

Таблица 4
Воспроизводимость результатов определения сульфат-ионов в воде методом РФА-ЭД и стандартизованным методом в разных диапазонах концентрации

Диапазон содержания сульфат-иона, мг/л	РФА-ЭД — ИХ		РФА-ЭД — Титр	
	n	$\sigma_r^{\text{воспр}}, \%$	n	$\sigma_r^{\text{воспр}}, \%$
<50	50	6	—	—
50–200	22	3	3	8
200–1000	—	—	6	4
1000–5000	—	—	6	2

Примечания. n — число проанализированных образцов, 009 — относительное среднеквадратическое отклонение по результатам двух определений в n пробах разными методами; прочерк — нет данных.

Заклучение. Предложенная методика рентгенофлуоресцентного определения сульфатов в водных растворах с предконцентрированием по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра позволяет получать воспроизводимые результаты в широком диапазоне концентрации аниона при сохранении линейности и стабильности градуировочной зависимости.

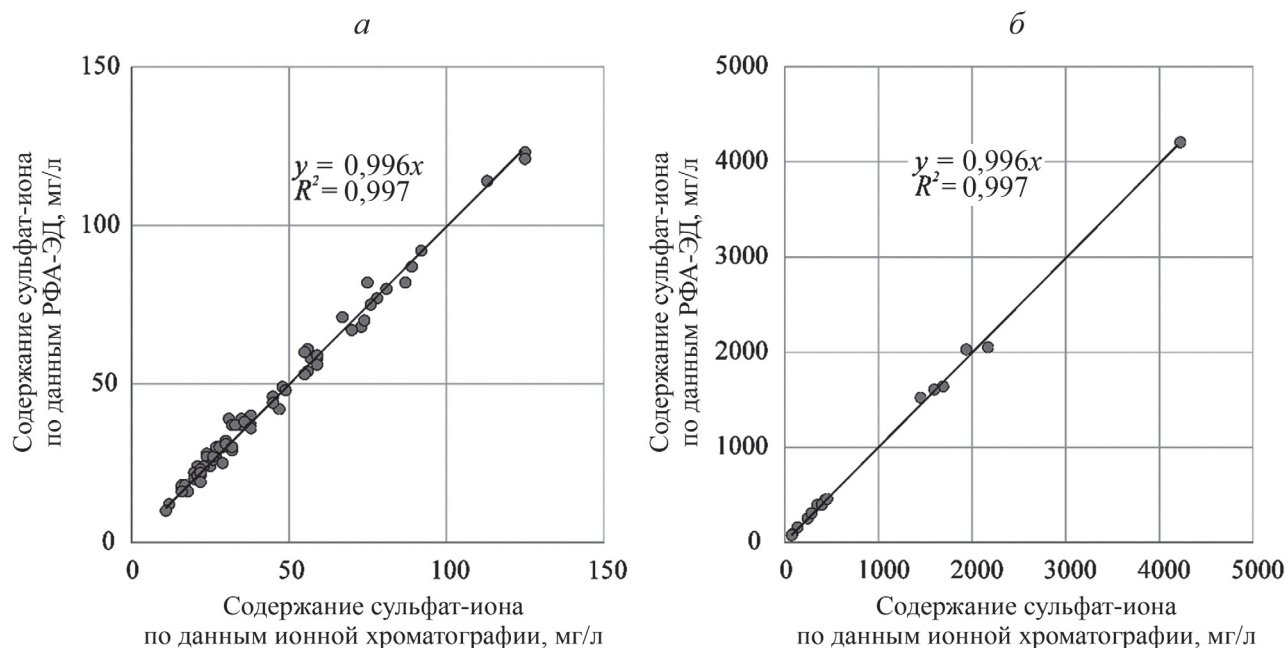


Рис. 3. Воспроизводимость результатов определения сульфат-иона в воде методом РФА-ЭД и другими аналитическими методами: а — родники, метод ионной хроматографии, $n=72$; б — водотоки рудного района, метод йодометрического титрования, $n=15$

Верификация методики, выполненная по результатам исследования образцов вод методами ионной хроматографии и йодометрического титрования, показала, что относительные расхождения значений содержания сульфат-иона, полученных по данным РФА-ЭД и стандартизованного метода, сопоставимы с величиной случайной ошибки определения аниона по предлагаемой в работе методике ($<10\%$). С учетом простоты пробоподготовки, минимальной стоимости расходных материалов и

экспрессности выполнения измерений, активного использования портативных спектрометров в геологии и смежных областях предложенная методика имеет широкие возможности для анализа водных растворов разного состава, в том числе, в условиях полевых лабораторий.

Финансирование. Разработка методики и ее апробация применительно к водам рудного района выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-17-00200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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.

ГОСТ 4389–72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов: межгосударственный стандарт (дата введения 1974-01-01). М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 9 с.

ГОСТ 31940–2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов: межгосударственный стандарт (дата введения 2014-01-01). М.: Стандартинформ, 2013. 16 с.

ГОСТ Р 51947–2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии: государственный стандарт РФ (дата введения 2003-07-01). М.: Госстандарт России, 2013. 7 с.

ГОСТ Р 52660–2006. Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектроскопией с дисперсией по длине волны: национальный стандарт РФ (дата введения 2008-01-01). М.: Стандартинформ, 2007. 19 с.

ГОСТ ISO 20847–2014. Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия на основе энергетической дисперсии: межгосударственный стандарт (дата введения 2019-01-01). М.: Стандартинформ, 2018. 16 с.

Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Шестакова Т.В., Липатникова О.А. Состав и формы нахождения элементов в поверхностных водах Находкинского рудного поля, Чукотка: Мат-лы II Всеросс. науч. конф. с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 481–484.

Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.

Пашикова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 122–140.

Позднякова И.А., Кожеевникова И.А., Костинова И.А., Томс Л.С. Оценка условий взаимосвязи водоносных горизонтов на основе крупномасштабного картирования

геологического строения и гидрогеологических условий г. Москвы // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2012. № 6. С. 527–539.

Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 № 45203). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения: 22.06.2021).

Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (Зарегистрировано в Минюсте России 29 января 2021 г. № 62296). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения: 22.06.2021).

РД 52.24.483–2005. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом: руководящий документ (дата введения 2005-07-01) — Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Р.-на-Д.: ГУ Гидрохимический институт, 2005. 20 с.

РД 52.24.401–2018. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений титриметрическим методом с нитратом свинца: руководящий документ (дата введения 2019-10-01) — Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Р.-на-Д.: ГУ Гидрохимический институт, 2018. 32 с.

РД 52.24.405–2018. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений турбидиметрическим методом: руководящий документ (дата введения 2019-10-01) — Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Р.-на-Д.: ГУ Гидрохимический институт, 2018. 26 с.

РД 52.24.406–2018. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений титриметрическим методом с хлоридом бария: руководящий документ (дата введения 2019-10-01) — Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Р.-на-Д.: ГУ Гидрохимический институт, 2018. 32 с.

Резников А.А., Муликовская Е.П. Методы анализа природных вод. М.: Госгеолтехиздат, 1954. 236 с.

ФР.1.31.2013.15128. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в пробах технологических водных сред АЭС турбидиметрическим методом. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/288689> (дата обращения: 22.06.2021).

ФР.1.31.2018.29956. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель» (М 01-58-2018). Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/296634> (дата обращения: 22.06.2021).

Marguí E., Hidalgo M., Queralt I. et al. Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks // Spectrochim. Acta. Pt B. 2012. Vol. 67. P. 17–23.

Marguí E., Van Grieken R., Fontàs C. et al. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-Ray fluorescence techniques // Appl. Spectroscopy Rev. 2010. Vol. 45, N 3. P. 179–205.

Melquiades F.L., Parreira P.S., Appoloni C.R. et al. Quantification of metals in river water using a portable EDX-RF system // Appl. Radiation and Isotopes. 2011. Vol. 69, N 2. P. 327–333.

Piper A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses // Transactions, Amer. Geophys. Union. 1944. Vol. 25, N 6. P. 914–928.

Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R. et al. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit // The Environ. Geochemis. of Mineral Deposits. Pt B. Case Studies and Research Topics: Society of Economic Geologists // Rev. Econ. Geol. 1999. Vol. 6B. P. 373–432.

Sampling, storage and sample preparation procedures for X-ray fluorescence analysis of environmental materials. Vienna: IAEA, 1997. 55 p.

Van Grieken R. Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 143. P. 3–34.

Статья поступила в редакцию 18.10.2021;
одобрена после рецензирования 26.10.2021;
принята к публикации 28.04.2022.