

На правах рукописи

Болотоков Андзор Адалгериевич

Рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием поликапиллярной оптики

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2015

Работа выполнена в лаборатории сорбционных методов Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и в обществе с ограниченной ответственностью «Институт физической оптики»

Научные руководители: **Хамизов Руслан Хажсетович**
доктор химических наук,
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН

Кумахов Мурадин Абубекирович

доктор физико-математических наук, профессор,
Общество с ограниченной ответственностью «Институт
физической оптики»

Официальные оппоненты: **Куприянова Татьяна Александровна**
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории химического анализа,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова (ИОНХ) РАН.

Негодаев Михаил Александрович
доктор физико-математических наук, главный научный
сотрудник,
ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева (ФИАН)
РАН

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки (ФГБУН) Институт земной коры СО РАН**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2015 г., в ___ часов
на заседании Диссертационного совета Д 002.109.01. по аналитической химии при
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ)
РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института
www.geokhi.ru. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е. А. Захарченко

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) играет большую роль в современной аналитической химии, благодаря тому, что он является неразрушающим методом, позволяет проводить многоэлементный анализ, отличается высокой спектральной селективностью к определяемым элементам. Аппаратурное оформление этого метода относительно простое, особенно, в варианте энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА), соответствующие приборы весьма доступны. В то же время, существует ряд ограничений, которые не позволяют вовлечь рентгенофлуоресцентный метод в широкую аналитическую практику, например, в мониторинге природных водных сред, контроле сточных вод и растворов в технологических процессах. Основным недостатком современных приборов на основе метода ЭДРФА является невысокая чувствительность. Пределы обнаружения элементов со средними атомными номерами для рядовых приборов не ниже десятков ppm (мг/кг). Кроме того, аналитические инструменты на основе этого метода, мало приспособлены для анализа жидких сред. Это связано с физическими эффектами, приводящими к большим величинам фонов в спектрах флуоресценции, часто соизмеримым с интенсивностями характеристических линий. Применение комбинированных схем анализа, включающих стадию сорбционного концентрирования, решает проблему повышения чувствительности, но связано с большой длительностью анализа (часы), а также с использованием больших объемов анализируемых растворов. После появления доступной для химиков-аналитиков рентгеновской оптики, а именно фокусирующих многоканальных рентгеновских линз (поликапиллярных линз Кумахова) возникли реальные перспективы создания аналитических инструментов для микроанализа растворов, что могло бы решить большинство проблем. Однако до настоящего времени не были исследованы аналитические возможности ЭДРФА с поликапиллярной оптикой в применении к воде и водным растворам, а также не были предложены рациональные схемы микроанализа жидких сред.

Цель работы

Исследование аналитических возможностей ЭДРФ-микроанализа с поликапиллярной оптикой в применении к воде и водным растворам, разработка высокочувствительного метода определения микроэлементов из сверхмалых проб и создание прибора нового типа на базе этих методов.

Основные задачи работы:

– разработка и создание действующего макета ЭДРФ-микроанализатора для проведения экспериментальных работ;

– изучение аналитических характеристик при прямом определении элементов из реальных растворов, обоснование преимуществ фокусировки первичного рентгеновского излучения;

– изучение эффекта концентрирования элементов при испарении микрокапли водного раствора на гидрофобной поверхности, изучение возможности влияния на концентрирование аналитов при внесении в испаряемую каплю гидрофильных микрочастиц;

– разработка высокочувствительного способа определения микроэлементов из сверхмалых объемов воды. Изучение мешающих факторов и определение ограничений предложенного способа;

– разработка, создание и апробация опытного образца ЭДРФ-микроанализатора – прибора с поликапиллярной оптикой и соответствующего программного обеспечения.

Научная новизна работы

Разработаны научные основы рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с использованием сфокусированного рентгеновского излучения.

Впервые обнаружен эффект полного «стягивания» микрокапли раствора вокруг гидрофильной частицы в ходе ее испарения на гидрофобной поверхности; на основе этого эффекта предложен способ высокочувствительного ЭДРФ-микроанализа малых объемов воды и разбавленных водных растворов с использованием фокусирующей рентгеновской оптики.

Практическая значимость

Предложенные подходы для прямого анализа растворов с использованием фокусирующих рентгеновских линз могут быть использованы на практике для контроля сложных технологических процессов.

Разработанный способ высокочувствительного ЭДРФ-микроанализа единичной микрокапли с помощью ее испарения на гидрофобной поверхности в присутствии гидрофильной микрочастицы может быть использован при анализе питьевых, хозяйственно бытовых и разбавленных сточных вод.

Разработанный прибор с программным обеспечением и аппаратное оформление способов прямого анализа концентрированных растворов и анализа методом испарения микрокапли в присутствии микрогранулы сорбентов могут быть внедрены в приборостроении. В ООО Институт физической оптики организовано мелкосерийное производство разработанного прибора.

На защиту выносятся:

– действующий макетный образец микроанализатора, программное обеспечение для управления прибором и для обработки результатов измерений;

– результаты исследования химико-аналитических возможностей ЭДРФА жидких сред с использованием фокусирующих поликапиллярных линз, способ прямого анализа концентрированных растворов;

– способ высокочувствительного ЭДРФ-микроанализа единичной микрокапли с помощью ее испарения на гидрофобной поверхности в присутствии гидрофильной микрочастицы, аналитические характеристики способа;

– опытный образец прибора для микроанализа растворов методом ЭДРФА с поликапиллярной оптикой с программным обеспечением, результаты апробации прибора.

Апробация работы

Основные результаты исследований доложены на XII Международной научной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов (ИОНИТЫ-2010)» (Воронеж, 2010г.); VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Новосибирск, 2011г.); III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011г.); XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2011)» (Воронеж, 2011г.); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012г.); II съезде аналитиков России (Москва, 2013г.); IV Всероссийском симпозиуме с

международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, в том числе, 3 статьи в журналах из Перечня ВАК, а также 8 тезисов докладов на научных конференциях, получен 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав с описанием проведенных экспериментов и полученных результатов, выводов, списка использованной литературы.

Материал диссертации изложен на 134 страницах, содержит 40 рисунков и 16 таблиц. Список использованной литературы содержит 140 наименований.

Основное содержание работы

В **главе 1** диссертации изложен обзор литературы, который включает описание возможностей и перспектив рентгенофлуоресцентного микроанализа, способов фокусировки рентгеновского излучения, включая поликапиллярную оптику, известных подходов для повышения чувствительности ЭДРФА в анализе растворов, комбинированных схем анализа, в том числе, комбинации РФА с сорбционным концентрированием в числе методов определения элементного состава жидкостей. Показаны недостатки известных подходов, которые связаны с большой длительностью анализа (часы), а также с использованием относительно больших объемов анализируемых растворов. Появление доступной для химиков-аналитиков рентгеновской оптики, а именно, фокусирующих многоканальных рентгеновских линз открыли возможность создания аналитических инструментов для микроанализа растворов, что могло бы решить многие проблемы. Первые микроанализаторы с рентгеновскими линзами с фокусным пятном порядка 100 мкм (серии «Фокус»), изготовленные в Институте рентгеновской оптики (ИРО), не давали при анализе растворов практических преимуществ перед серийными коммерческими приборами. Несмотря на то, что впоследствии в ИРО (переименованном позже в Институт физической оптики (ИФО)), были созданы поликапиллярные мини-линзы с фокусами

от 10 до 30 мкм, а также адаптированные к ним специальные острофокусные рентгеновские трубки, их использование требовало специальных разработок, поэтому до появления наших работ не было приборов на их основе. В связи с этим до настоящего времени не были исследованы аналитические возможности ЭДРФА с рентгеновской оптикой в применении к воде и водным растворам. Не были также предложены рациональные схемы микроанализа жидких сред. Все это определило изложенные выше задачи диссертационного исследования.

Глава 2 посвящена описанию использованных материалов, элементной базы и аппаратуры, изложению экспериментальных методик.

Для изготовления двух действующих образцов: макетного и опытного рентгенофлуоресцентных спектрометров для микроанализа была использована разработанная в Институте рентгеновской оптики базовая схема с поликапиллярными рентгенооптическими системами (линзами Кумахова, рис. 1).

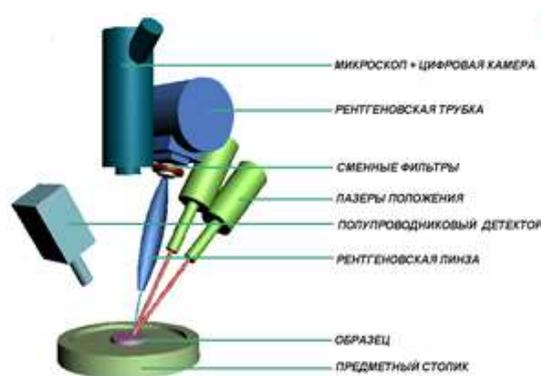


Рис. 1. Схема спектрометра.

Макетный образец прибора, использованный для проведения предварительных исследований был изготовлен на основе мини-линзы с размером фокусного пятна 10 мкм. Для изготовления макета были использованы полупроводниковый Si-PIN детектор Amptek с энергетическим разрешением 175 эВ, анализатор импульсов «Colibri» (предприятие «Грин Стар»), малогабаритный моноблок (высоковольтный источник питания с рентгеновской трубкой с фокальным пятном 100 мкм) с медным анодом напряжением $U_{max} = 35$ кВ и мощностью $P_{max} = 5$ Вт, портативный цифровой USB микроскоп «Dino-Lite» и другая элементная база.

Химико-аналитические исследования проводились также на созданном нами опытном образце спектрометра – микроанализатора на основе мелкосерийной мини-линзы с фокусным пятном 26 мкм. Были использованы: малогабаритный моноблок с острофокусной рентгеновской трубкой (10 мкм) с медным анодом, максимальным напряжением $U_{max} = 40$ кВ и мощностью $P_{max} = 4$ Вт, полупроводниковый SDD детектор с энергетическим разрешением 128 эВ с аналого-цифровым

преобразователем, портативный цифровой USB микроскоп «Dino-Lite» и другие элементы, включая два лазера для подсветки области фокусировки.

В ходе экспериментальных исследований получали спектры рентгеновской флуоресценции аналитов из различных многокомпонентных сред. Для прямого РФА в объеме раствора и в микрокапле использовали промышленную фосфорную кислоту (с ОАО «Аммофос», г. Череповец и Белореченского завода минеральных удобрений), содержащую фосфор, серу, железо, титан, кальций, калий, а также микрокомпоненты, включая РЗЭ. Для анализа с предварительным концентрированием использовали модельные растворы, содержащие медь, цинк, железо, кобальт, никель, марганец в виде солей (сульфатов) на фоне 0,25 г/л раствора хлорида натрия в деионизованной воде или на фоне реальной Московской водопроводной воды. Для приготовления модельных растворов, также как и во всех других случаях, связанных с проведением экспериментов, применяли соответствующие химические реактивы квалификации «ХЧ».

В экспериментах с предварительным концентрированием аналитов были использованы сорбционные материалы: ДЭТАТА с диэтилентриаминтетраацетатными группировками, синтезированный Цизиным Г.И. в МГУ на основе гранулированного хлорметилированного слабосшитого (2 % ДВБ) полистирола гелевого типа с диаметром частиц 80 – 120 мкм, а также сульфополистирольный катионит SAC 8 (8 % сшивающего агента - дивинилбензола), представляющий собой аналог широко известного ионита КУ-2х8, в виде микросфер (с размерами гранул 50 мкм) производства ООО «Хромресурс».

Использовали несколько модификаций методики РФ-микроанализа. На предметный столик спектрометра помещали держатель образцов, выполненный из фторопласта в виде сборного пустотелого цилиндра ($H = 20$ мм, $D = 30$ мм) с отверстием на торце ($d = 10$ мм), на который во время сборки натягивали майларовую пленку толщиной 6 мкм. На пленку помещали микрокаплю анализируемого раствора, например, концентрированной фосфорной кислоты. В случае анализа воды с концентрированием использовали разработанную нами методику: на пленку в районе отверстия помещали микрогранулу сорбента, которую фиксировали в фокусе микроскопа, следя за манипуляциями на экране компьютера. Проводили съемку спектра флуоресценции исходного сорбента (контрольный опыт), затем микрогранулу

покрывали микрокаплей анализируемого раствора объемом 1 мкл с использованием микродозатора, как это показано на рис. 2.

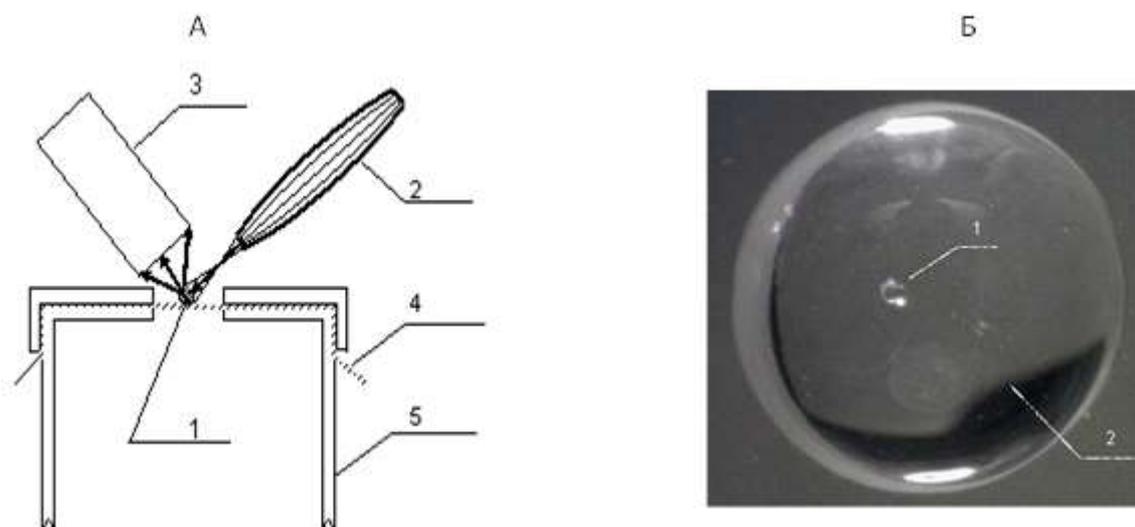


Рис. 2. Схема получения спектра флуоресценции (А) и капля анализируемого раствора с зерном сорбента (Б). А: 1 – зерно сорбента, 2 – поликапиллярная линза, 3 – полупроводниковый детектор, 4 – майларовая пленка, 5 – цилиндр из фторопласта. Б: 1 – зерно сорбента, 2 – микрокапля в 1 мкл на гидрофобной поверхности.

При работе с модельными растворами оставляли указанную микрокаплю высыхать в течение 10-15 мин, после чего еще раз проводили съемку спектра флуоресценции зерна сорбента при указанных условиях. В этих же условиях снимали «фоновый» спектр пленки в окрестности зерна в области высыхания капли. При работе с водопроводной водой проводили разработанные нами дополнительные манипуляции, которые описаны в следующем разделе, в частности, вводили в воду дозированное количество HNO_3 (х.ч.), а поверхность пленки предварительно смазывали пеларгоновой кислотой (х.ч.). При прямом рентгенофлуоресцентном анализе в объеме раствора, держатель с майларовой пленкой переворачивали и использовали в качестве сосуда, куда заливали около 8 мл анализируемого раствора.

Для подтверждения правильности рентгенофлуоресцентных анализов, а также для уточнения концентрации компонентов в растворах сравнения, использовали независимые методы анализа, включая ИСП-АЭС (на приборе Optima-4300 DV ФГУП ВИМС), ИСП-МС (на приборе Element-XF, ГЕОХИ РАН), а также химические методы анализа, включая комплексометрию и фотометрические методы анализа с органическими реагентами.

Полученные в работе результаты и их обсуждение изложены в **главе 3** диссертации. В первом разделе главы описаны действующие макетный и опытный образцы приборов, изготовленные для выполнения предварительных экспериментальных исследований с высокой абсолютной локальной чувствительностью 10^{-12} - 10^{-14} г.

Для управления спектрометрами нами была разработана оригинальная программа, описанная во втором разделе главы 3, в которой впервые использован математический алгоритм восстановления первичного спектра рентгеновской трубки в результате рассеяния на мишени из легкой матрицы, предложенный в ИРО [1]. Программа состоит из нескольких модулей с одним интерфейсом. Ее стандартная часть, как и в других программах, позволяет проводить качественный и количественный анализ химических элементов от Na^{11} до U^{92} , содержащихся в пробе. В программе реализованы два метода количественного анализа – без использования стандартных образцов (метод фундаментальных параметров) со 100 % нормировкой и с использованием одного или более стандартных образцов (метод относительных интенсивностей).

Отличительная особенность разработанной нами программы, состоит в следующем: первоначальная форма спектра рентгеновского излучения, испускаемого анодом рентгеновской трубки, претерпевает значительные искажения из-за присутствия в спектрометрическом тракте различного рода фильтров, коллиматоров, в том числе и капиллярной рентгеновской оптики, процессов рассеяния в среде на дистанции анод-образец-детектор, что в итоге значительно загроубляет точность МФП. Восстановление спектра рентгеновской трубки основано не на теоретическом расчете, а с помощью обработки экспериментальной спектрометрической информации, полученной в результате рассеяния рентгеновского излучения на легких мишенях.

Третий раздел этой главы посвящен обоснованию выбора поликапиллярной оптики для повышения чувствительности РФА. Показано, что использование поликапиллярных линз приводит к повышению чувствительности метода РФА за счет действия двух эффектов:

- 1) эффекта частичной фильтрации с поглощением высокоэнергетической части спектра, в частности, тормозного излучения, что приводит к существенному снижению

фоновой составляющей (эффект фильтрации хорошо демонстрируются данными, приведенными на рис. 3);

2) фокусировки рентгеновского излучения поликапиллярной оптикой, которая позволяет нам захватить первичный пучок в широком угловом диапазоне и направить на чрезвычайно малые объекты с незначительным рассеиванием первичного излучения и уменьшением поглощения флуоресценции.

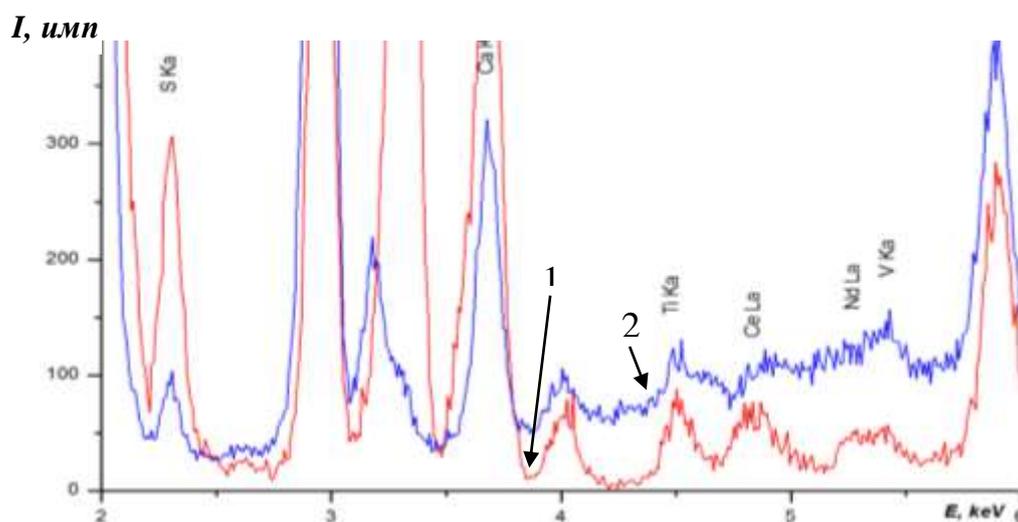


Рис. 3. Фрагмент спектров флуоресценции фосфорной кислоты полученных с использованием фокусирующей линзы (спектр красного цвета - 1) и с использованием коллиматора (спектр синего цвета - 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мкА.

В последнем случае, например, когда речь идет о прямом анализе единичной микрокапли, основным фактором, позволяющим объяснить увеличение соотношения сигнал-фон, является уменьшение толщины анализируемого слоя, что снижает эффекты поглощения и рассеяния, особенно, в области мягкого рентгеновского излучения.

В четвертом разделе главы 3 диссертации приведены результаты экспериментальной апробации возможностей РФА с поликапиллярной оптикой, связанные с увеличением соотношения сигнал-фон, для прямого анализа реальных объектов. В качестве таких объектов были выбраны различные типы промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая представляет собой сложный многокомпонентный раствор, содержащий большое количество примесей. Выбор ЭФК связан с тем, что в последнее время к ней проявляется большой интерес как к перспективному источнику РЗМ, а также как к сырью для получения очищенной

фосфорной кислоты. Кроме того, концентрированные растворы фосфорной кислоты удобны для проведения аналитических экспериментов, так как практически не испаряются в ходе анализа. Исследования были проведены в кооперации с технологами из научно-технологической компании ООО «Нью-Кем Текнолоджи», а также совместно с сотрудниками ГЕОХИ РАН и НИУИФ им. Я.В. Самойлова. Метод РФА с поликапиллярной оптикой был использован нами для оперативного контроля процессов очистки ЭФК с одновременным извлечением РЗМ: в ходе пилотных испытаний на территории завода производителя – ООО «Еврохим-БМУ» в г. Белореченске Краснодарского края, а также в ходе стендовых испытаний в НИУИФ с использованием экстракционной фосфорной кислоты производства ОАО «Аммофос», г. Череповец. Микроанализатор был использован в режимах определения макрокомпонентов ЭФК в объеме раствора, а также определения макро- и микрокомпонентов в единичных микрокаплях. На рис. 4 показаны сравнительные спектры флуоресценции ЭФК с использованием коллиматора и с использованием поликапиллярной оптики на микрокапле, на котором видны L-линии некоторых редкоземельных элементов с содержаниями порядка $4,9 \cdot 10^{-3} \%$ и $2,2 \cdot 10^{-3} \%$, в частности, церия и неодима соответственно.

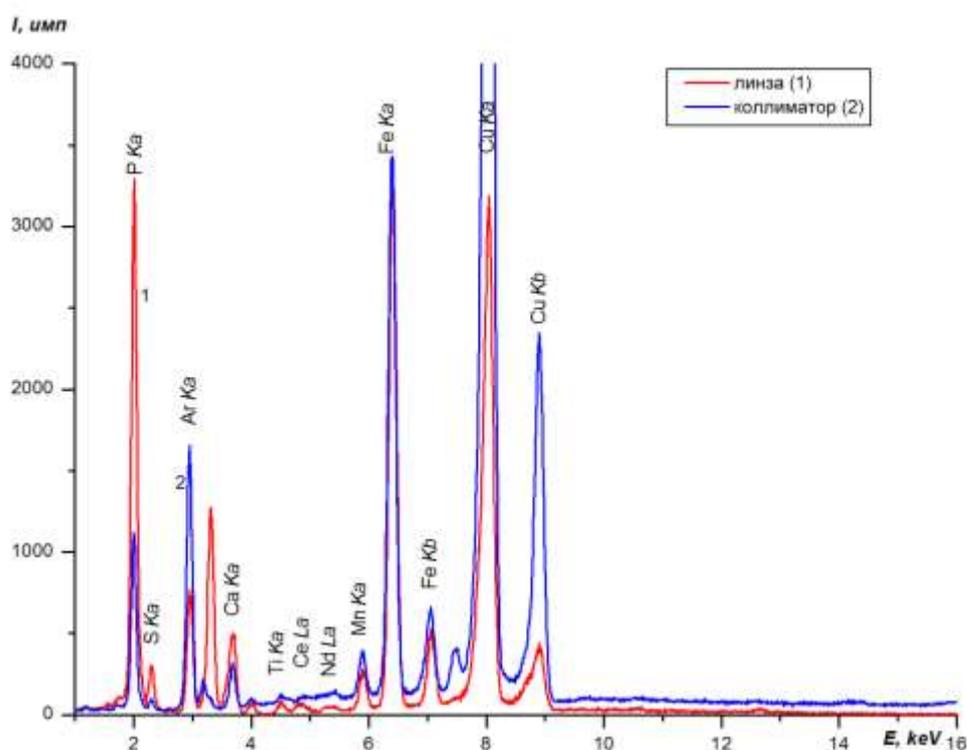


Рис. 4. Спектры флуоресценции ЭФК при анализе микрокапли (спектр 1) и при обычном анализе с использованием коллиматора (спектр 2).

Прямой анализ промышленной фосфорной кислоты стандартными методами РФА не позволяет определять эти компоненты.

Пятый раздел главы 3 диссертации посвящен описанию нового подхода, примененного в данной работе к подготовке микропробы для дальнейшего рентгенофлуоресцентного анализа. Он основан на следующем наблюдении: в ходе испарения капли раствора на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы гидрофильного сорбционного материала остаточная жидкость, постепенно уменьшающаяся в объеме, всегда окружает микрогранулу. После испарения содержимое исходного раствора, т.е. практически все количество определяемых компонентов, переносится на сорбент. Это позволяет применять рентгенофлуоресцентный микроанализ с фокусировкой первичного излучения с помощью поликапиллярной линзы на микрогранулу сорбента. На рис. 5 приведены спектры флуоресценции микрогранул сорбента в исходном состоянии и после высыхания на них единичных микрокапель модельных растворов с содержанием микрокомпонентов 0,2 и 2,0 мг/л. Данные спектры получены на макетном образце спектрометра, снабженного поликапиллярной линзой с фокусным пятном 10 мкм.

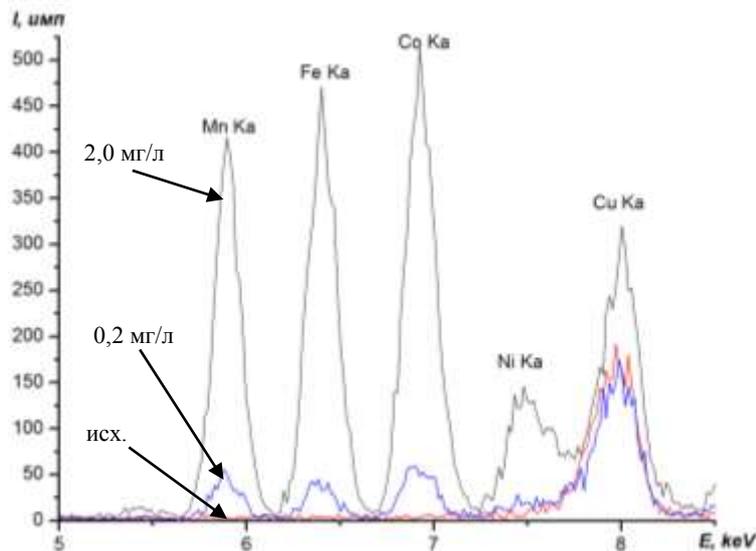


Рис. 5. Спектры флуоресценции микрогранулы сорбента ДЭТАТА после высыхания на нем микрокапли модельного раствора на основе деионизованной воды и 0,25 г/л NaCl с содержанием металлов по 2,0 мг/л; 0,2 мг/л и исходного сорбента. Время экспозиции спектров 300 с.

Получение отчетливых аналитически значимых спектральных пиков (K α -линии) марганца, железа и кобальта (которые не проявляются в спектре для исходного сорбента) при концентрациях микрокомпонентов 0,2 мг/л свидетельствует о высокой чувствительности комбинированного метода. Пик меди представляет собой излучение самой рентгеновской трубки. Отсутствие аналитически значимых пиков остальных микрокомпонентов не связано с какими-то принципиальными ограничениями, а

определяется типом используемой трубки, например, характеристическое излучение от медного анода может возбуждать только часть спектра флуоресценции с меньшими энергиями.

Отличительной особенностью спектров, приведенных на рис. 5, является практическое отсутствие фоновой составляющей, что связано с приведенными выше факторами, повышающими соотношение сигнал-фон в микроанализе с использованием поликапиллярной оптики. Дополнительным фактором может быть количественный перенос аналитов, содержащихся в капле в фазу микрогранулы, т.е. эффект концентрирования при котором поток первичного излучения фокусируется на малую площадку, и число «центров», рассеивающих или отражающих первичное излучение, при прочих равных условиях, ограничено, и фон может быть практически приближен к нулю. Для такого утверждения, также как и для возможности стандартизации условий измерения необходимо убедиться в том, что действительно имеет место количественный перенос аналитов в фазу сорбента. Это можно проверить по наличию или отсутствию следов определяемых компонентов на всей площадке (рядом с микрогранулой), которую первоначально занимала микрокапля.

Наконец важной метрологической характеристикой методики, является ее прецизионность (внутрилабораторная прецизионность).

Некоторые результаты и метрологические характеристики методики, полученные в экспериментах с модельным раствором на основе деионизованной воды, представлены в табл. 1 и 2.

Термин «интегральная интенсивность», используемый в табл. 1, означает сумму количеств импульсов по всем каналам детектора, по которым идет счет для пика данного компонента в ходе набора спектра (появление нескольких каналов в пике связано с уширением спектральных линий). Разброс размеров микрокапель, приведенный в последнем столбце табл. 1, определяется просто погрешностью микрошприца. Нулевые значения интенсивностей спектральных линий, полученные при измерениях следа рядом с образцами, приведенные в таблице, означают, что в предложенном методе наблюдается количественное извлечение определяемых микроэлементов из капли раствора в ходе ее высыхания на микрогранулу сорбента. В табл. 2 приведены значения вероятного стандартного отклонения (S) и относительного

стандартного отклонения (S_r), \bar{I} – средние интенсивности для одной серии, n – число измерений в каждой серии ($n = 5$).

Таблица 1. Результаты исследования спектров единичных гранул сорбента ДЭТАТА до и после высушивания капли раствора с исходным содержанием компонентов по 0,2 мг/л.

Интегральная интенсивность пика (имп. за 300 с) до нанесения образца / после высушивания образца / след рядом с зерном			Размер зерна, мкм	Размер микрокапли, мкм
Mn	Fe	Co		
68 / 239 / 0	141 / 153 / 0	124 / 313 / 0	110	2097
66 / 207 / 0	108 / 172 / 0	119 / 206 / 0	93	2033
66 / 234 / 0	232 / 353 / 0	116 / 240 / 0	114	2313
54 / 331 / 0	150 / 359 / 0	111 / 435 / 0	101	2084
75 / 321 / 0	211 / 285 / 0	113 / 339 / 0	105	2055

Таблица 2. Метрологические характеристики результатов концентрирования на сорбенте ДЭТАТА ($n=5$).

Растворы	Элементы	\bar{I}	S	S_r	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{I}
2,0 мг/л	Mn	1348	72,3	0,1	89,5	0,1
	Fe	1798	110,9	0,1	137,5	0,1
	Co	1961	214,0	0,1	265,4	0,1
0,5 мг/л	Mn	399	95,2	0,2	118,1	0,3
	Fe	478	256,7	0,5	315,7	0,7
	Co	475	115,7	0,2	143,5	0,3
0,2 мг/л	Mn	201	57,9	0,3	71,7	0,4
	Fe	96	74,1	0,8	91,9	1,0
	Co	190	90,0	0,5	111,7	0,6

Как видно из табл. 2 для ряда измерений наблюдаются большие значения относительного стандартного отклонения. Такой эффект можно объяснить неравномерностью распределения аналитов в фазе сорбента, что проявляется при малом размере фокусного пятна и большом размере микрогранулы сорбента.

Абсолютные значения случайных погрешностей для доверительной вероятности 0,95 ($\Delta(0,95)$), а также соответствующие значения относительных погрешностей (Δ/\bar{I}) оценивали с помощью t-распределения Стьюдента.

Таким образом, предложенный подход позволяет получать на энергодисперсионном спектрометре результаты, сравнимые с результатами

комбинированных схем анализа с предварительным накоплением на современных РФ-приборах с дисперсией по длинам волн [2] при значительно меньшей продолжительности полного анализа. Другое преимущество – существенное уменьшение объема анализируемой пробы и практический переход к микроанализу растворов, что находится в русле современных тенденций развития аналитической химии [3].

С учетом всех результатов полученных с использованием макетного образца прибора был разработан, создан и апробирован опытный образец спектрометра рис. 6.

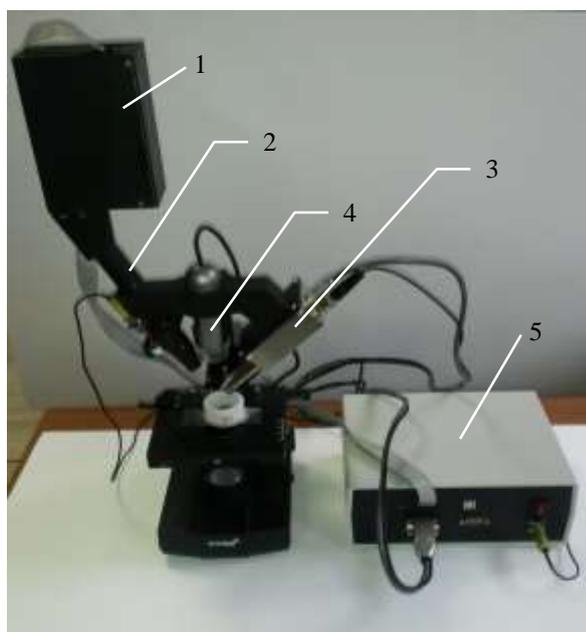


Рис. 6. Опытный образец рентгенофлуоресцентного спектрометра микроанализатора:
1 – рентгеновская трубка с генератором (моноблок);
2 – поликапиллярная линза в кожухе;
3 – полупроводниковый детектор;
4 – цифровой микроскоп;
5 – управляющая электроника.

Отличительные особенности опытного образца с точки зрения использованной элементной базы приведены выше. Главная особенность состояла в применении линзы с большим фокусным пятном (26 мкм), что по нашим предположениям должно было улучшить повторяемость результатов при сохранении высокой чувствительности. Кроме того, было принято решение об использовании сорбционных гранул меньшего размера и с меньшим гранулометрическим разбросом. При этом появляется возможность «накрывать» первичным пучком всю микрогранулу находясь в незначительном удалении от фокуса линзы.

В отличие от макетного образца в опытном образце спектрометра были предусмотрены дополнительные элементы и функции (лазеры для позиционирования и серийные микроподвижки) повышающие его потребительские качества.

На первой стадии испытаний опытного образца были воспроизведены или улучшены результаты измерений с использованием модельных растворов. На модельных растворах с использованием сорбционного материала (коллектора) Sac8.

При переходе к водопроводной воде и модельным растворам на ее основе возникают эффекты, мешающие количественному переносу определяемых элементов из исходной жидкой фазы на твердую фазу, непосредственно облучаемую рентгеновским пучком. Можно выделить два основных фактора: 1) как правило, в природной воде содержатся водорастворимые поверхностно-активные вещества, и в следе от испарения капли на гидрофобной пленке остаются аналитически значимые количества определяемых элементов; 2) в природных водах содержатся малорастворимые вещества, которые в ходе испарения могут осаждаться в виде микрокристаллов в области следа от капли еще до того, как эта капля полностью испарится и все содержимое сконцентрируется вокруг гидрофильной микрогранулы. В этом случае указанные микрокристаллы, также обладая определенными гидрофильными свойствами, сами начинают служить дополнительными центрами концентрирования компонентов, содержащихся в исходной капле, что также приводит к потере части компонентов. В результате дополнительных исследований разработана методика, позволяющая устранить мешающие эффекты. Ее суть: пленку перед помещением на нее микрогранулы гидрофильного материала необходимо смазывать нерастворимым в воде и водных растворах жидким поверхностно-активным веществом, а в каплю анализируемого раствора вводить от 1 до 5 % конц. HNO_3 или HClO_4 или отбирать эту каплю из раствора, в который предварительно введены эти кислоты до концентрации 1-5 %. Смазывание рентгенопрозрачной гидрофобной пленки нерастворимым в воде и водных растворах жидким поверхностно-активным веществом препятствует адсорбции компонентов анализируемого раствора, а применение кислот, концентрирующихся в ходе испарения капли, позволяет, во-первых, разрушать водорастворимые поверхностно-активные вещества, содержащиеся в исходном анализируемом растворе, и, во-вторых, препятствовать осаждению микро- и нанокристаллов малорастворимых примесей на поверхности пленки. Данные кислоты не содержат элементов, мешающих определению. Использование HNO_3 предпочтительнее, так как она содержит только легкие элементы, которые не определяются методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. В

качестве нерастворимых поверхностно-активных веществ предпочтительно использовать одну из жирных органических кислот от пентановой (валериановой) до нонановой (пеларгоновой). С использованием предложенной методики проведен анализ единичных микрокапель водопроводной воды и модельных растворов на ее основе, содержащих железо, марганец и кобальт на сорбенте SAC 8. Эксперименты проводили, как описано выше, за исключением того, что пленку в районе отверстия на торце держателя смачивали пеларгоновой кислотой и помещали на нее микрогранулу сорбента, которую фиксировали в фокусе микроскопа. Из анализируемого раствора с помощью микродозатора предварительно отбирали аликвоту 1000 мкл и добавляли в нее 100 мкл 30 % HNO_3 ос.ч. Полученные результаты приведены в табл. 3. Статистические пределы обнаружения C_{\min} для элементов составляют 10^{-7} %.

Таблица 3. Метрологические характеристики результатов концентрирования на сорбенте SAC 8

с (Me) в растворе, мг/л	Элемент	\bar{I}	S	Sr	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{I}
0,2 (n = 5)	Mn	716	25	0,03	68	0,10
	Fe	448	40	0,08	99	0,22
	Co	787	51	0,06	141	0,18
0,5 (n = 5)	Mn	1583	82	0,05	227	0,14
	Fe	1251	80	0,06	222	0,18
	Co	1725	69	0,04	192	0,11
1,0 (n = 8)	Mn	2237	126	0,06	298	0,13
	Fe	3320	216	0,06	512	0,15
	Co	2586	112	0,04	264	0,10
2,0 (n = 8)	Mn	5050	308	0,06	730	0,14
	Fe	5715	493	0,09	1165	0,20
	Co	5198	278	0,05	657	0,13

На рис. 7 приведены спектры флуоресценции микрогранул сорбента в исходном состоянии и после высыхания на них единичных капель модельных растворов на основе водопроводной воды, содержащих Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn на уровне 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 мг/л. С использованием полученных данных построены градуировочные зависимости и методом введено-найденно определены концентрации металлов в ряде растворов. Анализируемый раствор готовили следующим образом: отбирали по 500 мкл растворов с концентрациями 1 и 0,5 мг/л (0,2 и 0,5; 1,0 и 2,0), затем добавляли в

него 100 мкл 30 % HNO₃. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты (мг/л) определения марганца, железа и кобальта в многокомпонентных растворах методом введено – найдено ($P = 0,95, n = 5$)

Введено	Найдено		
	Mn	Fe	Co
0,35±0,04	0,30±0,06	0,37±0,07	0,31±0,06
0,75±0,07	0,75±0,10	0,83±0,13	0,81±0,12
1,50±0,09	1,51±0,11	1,53±0,12	1,59±0,15

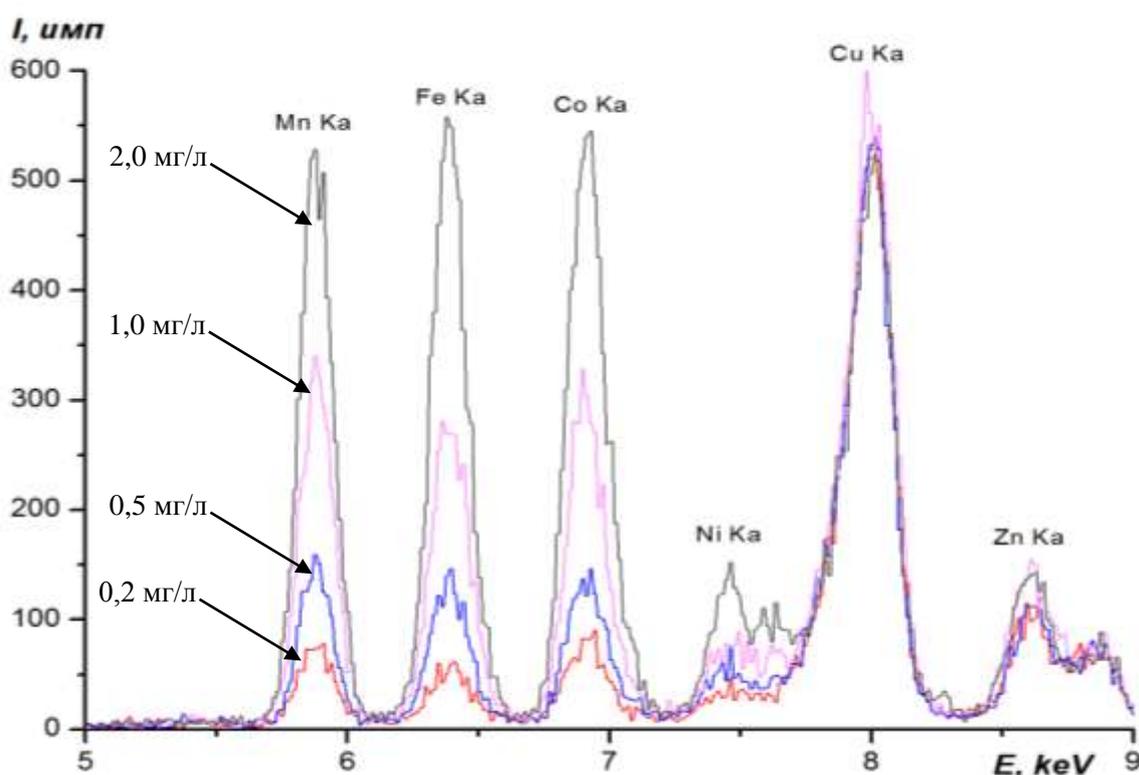


Рис. 7. Спектры флуоресценции микрогранулы сорбента Sac8 после высыхания на нем микрокапли модельного раствора на основе водопроводной воды с содержанием металлов по 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 мг/л.

Последний шестой раздел результирующей главы диссертации посвящен демонстрации дополнительных возможностей созданных приборов для ЭДФ-микроанализа. Приведенные результаты показывают, что эти приборы, ориентированные на анализ растворов, сохраняют и даже улучшают возможности для изучения составов сплавов, геологических объектов и других материалов.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность создания высокочувствительного метода микроанализа растворов при условиях применения апробированных нами новых подходов. Это, во-первых, использование новых возможностей, связанных с поликапиллярной оптикой, а именно, многоканальными линзами, фокусирующими рентгеновское излучение при одновременном обеспечении широкого угла захвата первичного излучения рентгеновской трубки, и, во-вторых, предварительное концентрирование микроэлементов в микрогрануле сорбента или на ее поверхности сорбционным или иным способом с последующим микроанализом твердой фазы. Метод представляется весьма перспективным и требует дальнейших исследований для описания его физико-химических закономерностей и оптимизации условий анализа.

Выводы

1. Разработан и создан макетный образец ЭДРФ-микроанализатора с поликапиллярной рентгеновской линзой с фокусным пятном 10 мкм и острофокусной рентгеновской трубкой мощностью 5 Вт с фокусным пятном 100 мкм, разработано и апробировано соответствующее программное обеспечение для получения и обработки спектров рентгеновской флуоресценции, отличающееся оригинальным методом восстановления первичного спектра, основанного на рассеивании рентгеновского излучения на легкой мишени на основе фторопласта.
2. С использованием макетного образца прибора и концентрированного раствора промышленной фосфорной кислоты экспериментально показано, что применение сфокусированного первичного рентгеновского пучка в ЭДРФА приводит к возможности прямого анализа микро-объемов растворов, на рентгенопрозрачной подложке с определением микроэлементов, включая редкоземельные металлы, на уровне 10^{-3} % и выше. Показано, что основными факторами повышения чувствительности микроанализа являются: снижение спектрального фона и повышение соотношения сигнал-фон за счет частичной фильтрации с поглощением высокоэнергетической части первичного спектра, а также за счет уменьшения поглощения и рассеяния на тонких слоях анализируемых образцов.
3. Разработана и на модельных растворах, содержащих марганец, железо и кобальт в концентрациях 0,2 ppm и выше ($2 \cdot 10^{-5}$ % и выше) на фоне хлорида натрия (0,25

г/л) апробирована комбинированная схема анализа единичной микрокапли с предварительным концентрированием, основанная на обнаруженном эффекте полного «стягивания» микрокапли раствора вокруг гидрофильной частицы – сорбционного материала, в ходе ее испарения на гидрофобной поверхности с количественным переносом аналитов из жидкой фазы в фазу сорбционного материала. На основании изучения чувствительности и промежуточной прецизионности анализа определены рациональные параметры рентгенооптической схемы микроанализатора, в том числе, соотношения фокусных пятен линзы и трубки.

4. Впервые разработан и создан опытный образец ЭДРФ рентгенобезопасного портативного микроанализатора с поликапиллярной рентгеновской линзой с фокусным пятном 26 мкм и острофокусной четырехэлектродной рентгеновской трубкой мощностью 3 Вт с регулируемым фокусным пятном от 10 мкм и выше, с абсолютной локальной чувствительностью 10^{-12} - 10^{-14} г, снабженный системой миниатюрных лазеров для позиционирования, а также электронной системой визуализации процесса пробоподготовки.
5. Опытный образец прибора апробирован на примере определения марганца, железа и кобальта на уровне 0,2 ppm и выше ($2 \cdot 10^{-5}$ % и выше) в модельных растворах на фоне реальной водопроводной воды. Пределы обнаружения предлагаемого способа составляют 10^{-7} %. Впервые разработана методика предподготовки, позволяющая устранить мешающие факторы, связанные с образованием «следа» от микрокапли природной воды в ходе ее испарения, и включающая обработку гидрофобной поверхности пеларгоновой кислотой и добавление в анализируемую пробу азотной кислоты. При значительно меньших значениях полного времени анализа (15 мин включая испарение и измерение) предлагаемый подход позволяет получать на энергодисперсионном спектрометре результаты, сравнимые с результатами, достигаемыми в комбинированных схемах анализа с предварительным накоплением на современных РФ приборах с дисперсией по длинам волн.

Цитируемая литература

1. Afanasiev, I.B. Usage of fundamental parameters method for quantitative analysis of spectra acquired on spectrometer with Kumakhov lens / I.B. Afanasiev, V.V. Danichev,

V.F. Ivanov, R.I. Kondratenko, V.A. Mikhin // Proceedings of SPIE. X-Ray and Neutron Capillary Optics II. 2000. V. 4144. P. 174.

2. Takao Moriyama. 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 / Takao Moriyama // The Rigaku J. 2009. Vol. 25. № 1. P. 13.
3. Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова // М. Наука. 2007. С. 320.

**Результаты исследований опубликованы
в журналах, входящих в перечень ВАК**

1. **Болотоков, А.А.** Способ восстановления спектральной зависимости возбуждающего излучения в рентгенофлуоресцентных спектрометрах с капиллярной оптикой / А.А. Болотоков, В.В. Даничев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 4. С. 15.
2. **Болотоков, А.А.** О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием / А.А. Болотоков, М.А. Кумахов, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов, Е.Б. Подгорная // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 88.
3. **Болотоков, А.А.** О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием / А.А. Болотоков, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 8. С. 801.

В других изданиях, включая сборники и материалы конференций

1. Хамизов, Р.Х. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты / Р.Х. Хамизов, А.Н. Крачак, А.Н. Груздева, **А.А. Болотоков**, С.Х. Хамизов, А.Н. Смирнов // Сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». М.: НИУИФ. 2011. С. 180.
2. **Болотоков, А.А.** Микрофокусный малогабаритный рентгенофлуоресцентный спектрометр с поликапиллярной оптикой Кумахова / А.А. Болотоков, А.Н. Груздева, А.С. Щербаков, Н.С. Ибраимов, Р.Х. Хамизов // Тезисы VII

- Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Новосибирск. 19-23 сентября 2011 г. С. 32.
3. Щербаков, А.С. Рентгеновские флуоресцентные микроанализаторы элементного состава на основе поликапиллярных линз Кумахова / А.С. Щербаков, **А.А. Болотоков**, Н.С. Ибраимов // Тезисы VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Новосибирск. 19-23 сентября 2011 г. С. 45.
 4. Лютцау, А.В. Поликапиллярная оптика Кумахова и ее применение / А.В. Лютцау, **А.А. Болотоков**, Н.С. Ибраимов, Е.В. Лихущина, Д.В. Зайцев, С.В. Никитина // Тезисы VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Новосибирск. 19-23 сентября 2011 г. С. 169.
 5. **Болотоков, А.А.** Рентгенофлуоресцентный микроанализ с предварительным концентрированием растворов / А.А. Болотоков, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар. 2-8 октября 2011 г. С. 104.
 6. Груздева, А.Н. Рентгенофлуоресцентный микроанализ с предварительным концентрированием растворов / А.Н. Груздева, **А.А. Болотоков**, Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов // Материалы XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2011)». Воронеж. 17-21 октября 2011 г. С. 341.
 7. **Болотоков, А.А.** Поликапиллярная оптика Кумахова и аналитические приборы на ее основе / А.А. Болотоков, Д.Б. Зайцев, А.С. Щербаков, А.В. Лютцау // Аналитика. 2012. № 4. С. 14.
 8. Груздева, А.Н. Микрофокусная рентгенофлуоресцентная спектрометрия и ее применение для анализа растворов / А.Н. Груздева, **А.А. Болотоков**, Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов // Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар. 23-29 сентября 2012 г. С. 148.
 9. **Болотоков, А.А.** Высокочувствительный анализ микрообъемов воды и водных растворов рентгенофлуоресцентным методом / А.А. Болотоков, М.А. Кумахов, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов // Материалы II съезда аналитиков России. Москва. 23-27 сентября 2013 г. С. 381.
 10. Хамизов, Р.Х. Концентрирование элементов из малых объемов водных растворов с последующим рентгенофлуоресцентным микроанализом с использованием поликапиллярной оптики / Р.Х. Хамизов, **А.А. Болотоков**, М.А. Кумахов, А.Н.

Груздева // Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар. 28 сентября - 04 октября 2014 г. С. 190.

Патенты

Пат. 2484452 Российская Федерация, МПК G01N 23/223, G01N 1/40, G01N 33/18.

Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с предварительным их концентрированием из сверхмалых проб воды и водных растворов / **Болотоков А.А.**, Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Кумахов М.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Институт физической оптики», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук. – № 2012122335/15; заявл. 31.05.12; опубл. 10.06.13, Бюл. № 16.