

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Общество с ограниченной ответственностью «Институт физической оптики»

На правах рукописи

Болотоков Андзор Адалгериевич

Рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием поликапиллярной оптики

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:
Доктор химических наук
Хамизов Р.Х.
Доктор физико-математических наук
профессор Кумахов М.А.

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Общая характеристика работы	6
Глава 1 Обзор литературы	10
1.1 μ РФА возможности и перспективы	10
1.2 Способы фокусировки рентгеновского излучения	12
1.3 Способы повышения чувствительности ЭДРФА в анализе растворов	22
1.4 Комбинация РФА с сорбционным концентрированием в ряду методов определения элементного состава жидкостей	24
1.5 Анализ единичной капли	35
1.6 Постановка задач диссертационной работы	38
Глава 2 Методическая часть	40
2.1 Используемая аппаратура	40
2.2 Элементная база. Поликапиллярная линза	41
2.3 Используемые сорбенты	42
2.4 Определяемые элементы, анализируемые среды. Приготовление модельных растворов	43
2.5 Методики проведения экспериментальных исследований	50
2.5.1 Исследование растворов на основе деионизованной воды	50
2.5.2 Исследование растворов на основе водопроводной воды	52
2.5.3 Прямой анализ экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в объеме раствора и в микрокапле	53
Глава 3 Результаты и их обсуждение	54
3.1 Макетный и опытный образцы спектрометров	54
3.2 Программа сбора и обработки спектров флуоресценции	58
3.2.1 Метод фундаментальных параметров	60
3.2.2 Метод относительных интенсивностей	62

3.2.3 Процедура восстановления первичного спектра рентгеновской трубки	64
3.2.4 Примеры восстановления спектров РТ и количественного анализа проб методом фундаментальных параметров	68
3.3 Обоснование выбора поликапиллярной оптики для повышения чувствительности РФА	72
3.4 Прямой анализ растворов на примере экстракционной-фосфорной кислоты	81
3.4.1 Определение макрокомпонентов ЭФК в объеме раствора	82
3.4.2 Определение компонентов ЭФК в единичной микрокапле раствора	88
3.5 Комбинированная схема с предварительным концентрированием	93
3.5.1 РФ-микроанализ многокомпонентных модельных и реальных растворов с предварительным концентрированием на единичных зернах сорбентов	95
3.5.2 Использование сорбентов ДЭТАТА	96
3.5.3 Сульфополистирольный катионит SAC 8	102
3.5.4 Переход к реальным растворам на основе водопроводной воды	104
3.6 Микроанализ различных образцов прямым методом (примеры использования)	112
Выводы	118
Список литературы	120

Список условных обозначений

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия;

ЭТААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете;

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

НАА – нейтронно-активационный анализ;

РИ – рентгеновское излучение;

РОС – рентгенооптическая система;

РФС – рентгенофлуоресцентный спектрометр;

ВДФФС – волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр;

ЭДФФА – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ;

ЭДФФС – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;

ПВО – полное внешнее отражение;

ЭЗМА – электронно-зондовый микроанализ;

МФП – метод фундаментальных параметров;

i – индекс основной характеристической линии i -го элемента;

$j, j=1 \dots N$ – индекс суммирования по всем матричным элементам;

C_i – концентрация i -го элемента;

$E_{edj\epsilon i}$ – энергия края поглощения основной линии i -го элемента;

E – энергия падающего рентгеновского излучения;

E_i – энергия основной характеристической линии i -го элемента;

E' – энергия спектра падающего на образец рентгеновского излучения;

E_0 – энергия максимального края поглощения легкой мишени;

E_{\max} – энергия соответствующая напряжению анода рентгеновской трубки;

E_c – Комптоновская энергетическая шкала;

$E_i, i=1 \dots n_e$ – дискретная энергетическая шкала анализатора;

$E'_j, j=1 \dots n$ – дискретная энергетическая шкала для искомого спектрального распределения, $E_1 = E'_1, E_{n_e} = E'_n, n < n_e$;

$E_{c_j}, j=1 \dots n$ – дискретная Комптоновская энергетическая шкала;

n_e – количество рассматриваемых каналов анализатора $E_0 \leq E_i \leq E_{\max}$;

w_i – соответствующие весовые коэффициенты;

λ – длина волны падающего на образец рентгеновского излучения;

φ – угол падения рентгеновского излучения;

ψ – угол рассеянного на детектор излучения;

k_i – коэффициент нормировки, зависит от условий эксперимента;

$\mu_i(E)$ – массовый коэффициент поглощения излучения в i -ом элементе;

$D_{ij}(C, E)$ – коэффициент подвозбуждения основной характеристической линии i -го элемента всеми характеристическими линиями остальных элементов;

$f(E, E')$ – функция разрешения детектора;

$\sigma(E)$ – дисперсия распределения Гаусса;

$\text{eff}(E')$ – эффективность регистрации детектора;

d_i – толщина i -го слоя;

$\mu_i(E')$ – массовый коэффициент поглощения в i -ом слое;

$\tau_{\text{Si}}(E')$ – коэффициент фотоэлектрического поглощения в слое кремния;

$S_{\text{дет}}$ – площадь окна детектора.

Введение. 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:

1. Разработка и создание действующего макета ЭДРФ-микроанализатора для проведения экспериментальных работ.
2. Изучение аналитических характеристик при прямом определении элементов из реальных растворов, обоснование преимуществ фокусировки первичного рентгеновского излучения.
3. 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.
4. Разработка высокочувствительного способа определения микроэлементов из сверхмалых объемов воды. Изучение мешающих факторов и определение ограничений предложенного способа.
5. 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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 μ РФА возможности и перспективы

Среди существующих методов локального анализа наибольший интерес представляют методы неразрушающего определения состава вещества. Неразрушающие методы локального анализа основаны на возбуждении характеристических линий элементов исследуемого образца с помощью заряженных частиц (в основном это электронно-зондовый микроанализ – ЭЗМА) или с помощью сфокусированных фотонов рентгеновского излучения. Рентгенофлуоресцентный микроанализ является одним из перспективных отраслей неразрушающего анализа, в том числе локального анализа малых объектов, микровключений, определения пространственного распределения как основных, так и следов микроэлементов в образце. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки.

В ЭЗМА первичный электронный пучок, сфокусированный конденсорными линзами, падает на поверхность образца. Электроны с энергией 10-30 кэВ проникают в исследуемый образец на глубину порядка 1 мкм при этом они могут отклоняться от первоначальной траектории на расстояние до 1 мкм. Актом взаимодействия первичных электронов с исследуемым образцом является в том числе и генерация рентгеновского излучения, которое регистрируется либо кристаллом-анализатором с пропорциональным газозаполненным детектором либо полупроводниковым детектором. Основным достоинством ЭЗМА является высокая объемная локальная чувствительность (10^{-13} - 10^{-15} г) [1]. Экспериментальные основы метода, конструктивные особенности и принципы действия узлов микрозондовых приборов изложены в ряде книг [1, 2]. К недостаткам можно отнести малую чувствительность ~ 100 ppm, связанную с большим фоном и возможность проведения анализа только в вакууме. Таким

образом, в ЭЗМА рентгеновское излучение (РИ) в анализируемом образце возбуждают электронным потоком.

Второй способ, свободный от недостатков присущих ЭЗМА получил развитие с появлением эффективных рентгенооптических систем, предложенных М.А. Кумаховым в середине 80-х годов (поликапиллярных линз Кумахова) для управления (фокусировки и коллимации) рентгеновским излучением [3, 4]. Особенности использования капиллярной оптики для проведения рентгенофлуоресцентного микроанализа рассмотрены в многочисленных публикациях, например, в [5, 6, 7]. Реализация капиллярной оптики для фокусировки рентгеновских пучков внесла существенный вклад в разработку ряда новых аналитических приборов [8, 9], в которых первичным источником возбуждения атомов исследуемого вещества является рентгеновское излучение. Таким образом, стало возможным получение фотонных микропучков высокой яркости на рентгеновских трубках небольшой мощности (несколько Вт). Возможность получения спектров с локальных областей и картирование поверхности привели к многочисленным применениям РФ-микроанализа в исследовании различных материалов, в том числе промышленных материалов, металлов, сплавов, предметов искусств, криминалистических образцов, биологических образцов, красок, геологических образцов и т.д. [10, 11, 12, 13].

Необходимость анализа образцов, которые не могут быть доставлены в лабораторию по разным причинам, в том числе, проведение массовых исследований полевых геологических образцов, а также особых предметов, представляющих большую ценность, таких как произведения искусств, привело к разработке портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров (РФС) [14, 15, 16]. Этому способствовало развитие элементной базы спектрометров – малогабаритных острофокусных рентгеновских трубок, совмещенных с высоковольтными источниками питания, полупроводниковых энергодисперсионных детекторов высокого разрешения с Пельтье охлаждением и рентгеновской оптики.

Использование поликапиллярной рентгеновской линзы позволяет проводить локальный анализ, исследовать микрочастицы, микровключения, получать не только карту распределения элементов по поверхности, но также строить трехмерные модели распределения элементов по глубине (3D-микроанализ). Схема трехмерного микроанализа была предложена в начале 1990-х годов [17, 18], а первые работы были выполнены при исследованиях культурных и археологических объектов [19, 20]. В работе [21] дан обзор работ по количественному 3D-микроанализу.

1.2 Способы фокусировки рентгеновского излучения

С момента открытия в 1895 г. Вильгельмом Конрадом Рентгеном нового типа излучения, а впоследствии названного самим автором X-лучами прошло более ста лет. С тех пор постоянно совершенствуются источники и детекторы рентгеновского излучения. Прохождение X-лучей через вещество, с их различным поглощением, нашло широкое практическое применение во многих сферах человеческой деятельности.

Открытый А. Комптоном в 1920-х годах [22] эффект полного внешнего отражения (ПВО) положило начало исследованиям в области управления X-лучами. Исследования с полыми стеклянными капиллярами по транспортировке рентгеновского излучения были начаты в начале 1930-х годов. В результате этих работ [23] было обнаружено наличие критического угла – максимального угла между падающим излучением и поверхностью, при котором возможно отражение. Зафиксировали и зависимость величины критического угла от различных параметров, в том числе от материала поверхности и энергии излучения. В монографии [24] дано подробное описание физических основ эффекта полного внешнего отражения рентгеновского излучения.

Критический угол скольжения, за которым начинается полное внешнее отражение, определяется законом Снеллиуса [25]:

$$\cos \theta_c = n_2/n_1 \approx 1-\delta,$$

где n_1 и n_2 - показатели преломления сред 1 и 2.

В настоящее время существуют различные способы управления пучками рентгеновского излучения: многослойные интерференционные зеркала, зонные пластинки Френеля, дифракционные решетки [26, 27], брэгг-френелевские линзы [28], кристаллические монохроматоры [25], рентгеновские капиллярные и поликапиллярные фокусирующие системы (оптика Кумахова) [29, 30, 31], фокусирующие оптические системы на основе деформируемых кристаллов и периодических структур [32, 33], планарные преломляющие линзы [34, 35].

Наряду с невысокой эффективностью фокусировки излучения и значительными технологическими трудностями создания зонных пластинок Френеля они обладают низкой устойчивостью к механическим и радиационным воздействиям из-за малой толщины элемента [36]. Брэгговские и многослойные зеркала, кристаллические монохроматоры и решетки, спектрально селективны и не позволяют управлять X-лучами с широким спектром рентгеновского излучения [37].

Планарные преломляющие линзы ограничены использованием в составе мощных (синхротронных) источников и фокусировкой пучков только в жестком диапазоне рентгеновского излучения от 10 кэВ и выше [36].

Из существующих на сегодняшний день фокусирующих широкополосных рентгенооптических систем, следует выделить поликапиллярную оптику, т.к. по сравнению с другими фокусирующими устройствами имеет ряд преимуществ:

- большой угол захвата, обеспечиваемый рентгеновской линзой в сочетании с рентгеновской трубкой, который во много раз превышает угол захвата любой другой существующей оптики;
- возможность создания квазипараллельного пучка по горизонтали и вертикали, причем размер пучка может варьироваться от нескольких квадратных миллиметров до нескольких квадратных сантиметров;
- создание сфокусированного пучка диаметром от нескольких микрон и больше или создание "виртуального" источника с точечным или линейным фокусом.

– поликапиллярная оптика – наиболее эффективная оптика, которая легко сочетается с традиционными рентгеновскими трубками, имеющими анод конечного размера.

– возможность переноса формы катодного узла рентгеновской трубки на образец.

В капиллярных рентгенооптических системах используется эффект полного внешнего отражения рентгеновского излучения от внутренних стенок каналов. Изогнутые специальным образом капилляры позволяют создавать системы многократного отражения и поворачивать РИ на угол, значительно превышающий критический. Собрав вместе большое количество изогнутых с разным радиусом кривизны капилляров и расположив их таким образом, чтобы они направляли излучение в одну точку, можно создать рентгеновскую линзу. Такой системой и является поликапиллярная линза (оптика Кумахова), в которой имеются миллионы изогнутых поверхностей рис. 1. Поликапиллярная оптика Кумахова, используя эффект многократного ПВО рентгеновского излучения от гладких поверхностей, позволяет получать сфокусированные или квазипараллельные пучки в широком диапазоне энергий [38, 5, 39]. Таким образом, используя капиллярную оптику можно переносить фокальное пятно рентгеновской трубки на исследуемый объект с незначительными потерями.

Эффект полного внешнего отражения наблюдается при углах падения не превышающих некоторый угол θ_c , называемый критическим [23]. Величина этого угла зависит от материала отражающей поверхности, энергии падающего излучения и описывается следующей формулой:

$$\theta_c = \frac{h\omega_p}{E}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка; ω_p – частота собственных колебаний электронов в материале.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона; m_e – его масса; n_e - концентрация электронов.

Применение поликапиллярных рентгенооптических систем дает возможность управлять рентгеновскими пучками в широком энергетическом спектре и углов, повышая аналитические характеристики приборов и расширяя области их использования [40]. Измерения, проведенные в диапазоне энергий 0,5-1,5 кэВ на синхротронном излучении в вакууме и 4-50 кэВ на излучении рентгеновской трубки в воздухе, доказывают высокую эффективность капиллярных рентгенооптических систем для поворота и транспортировки рентгеновского излучения, не достижимую иными известными способами [29].

Одна из важных характеристик рентгенооптических капиллярных систем рис. 2. – фокусные расстояния, т.е. дистанции, на которых линза наиболее эффективно захватывает РИ от источника и на которых выходное фокусное пятно достигает минимальных размеров (F1 и F2 соответственно). Т.к. линза может пропускать излучение в прямом и обратном направлениях, обозначение F1 и F2 условно.

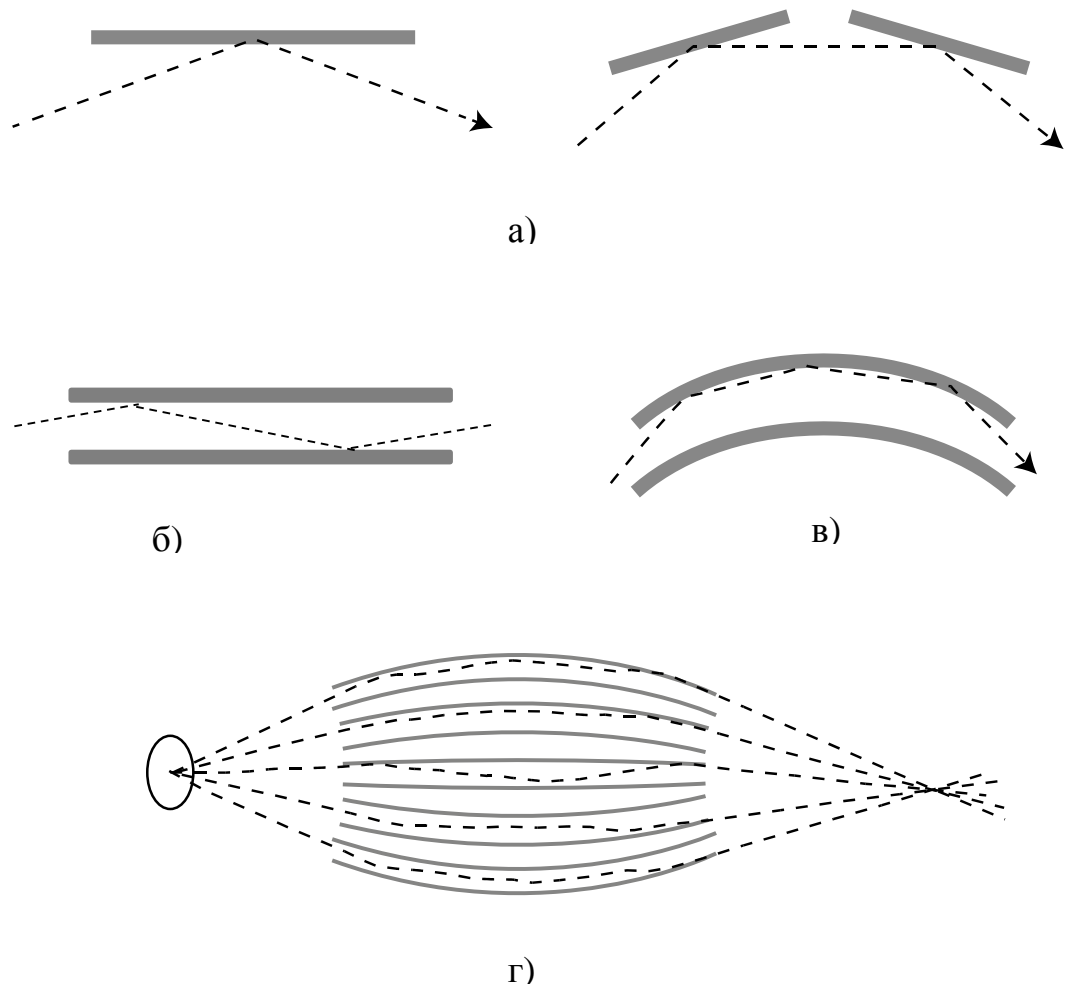


Рис.1. Схемы прохождения лучей в различных оптических системах:

а – однократное отражение от плоского зеркала и от двух зеркал;

б – прохождение излучения по прямому единичному каналу;

в – прохождение излучения по изогнутому единичному каналу;

г – прохождение излучения в поликапиллярной линзе.

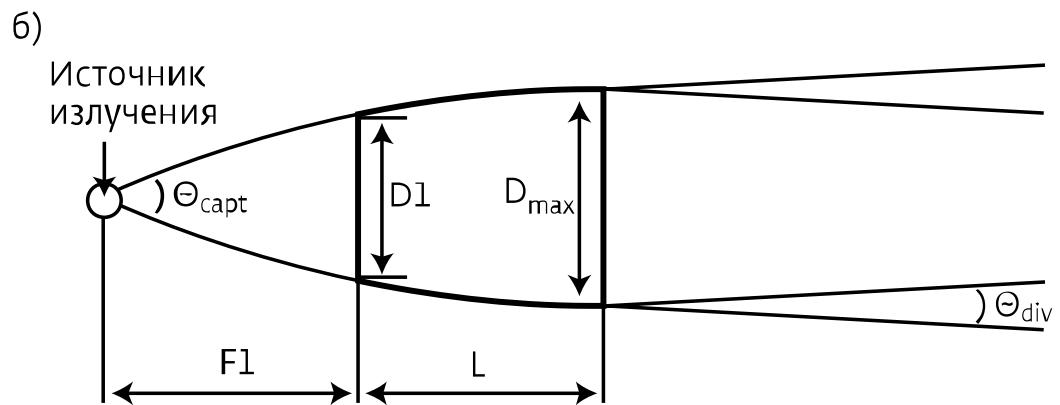
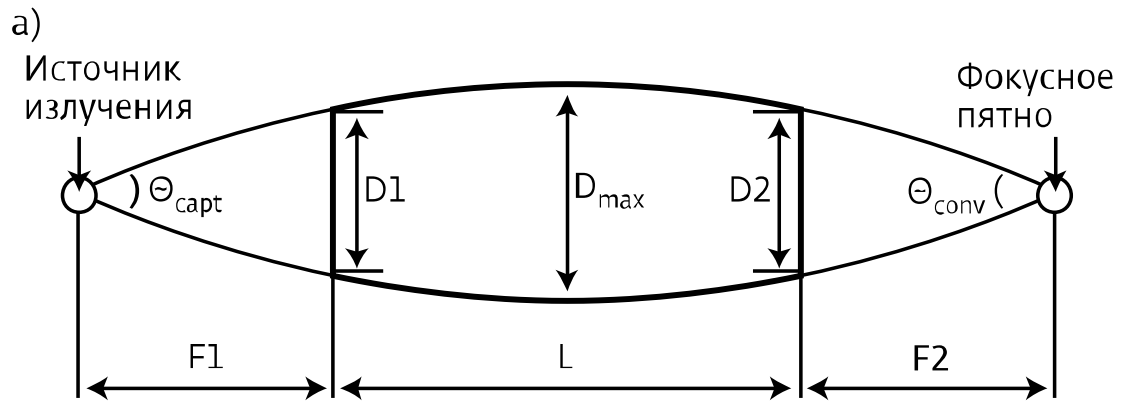


Рис. 2. Оптика Кумахова:

а – фокусирующая линза;

б – полулинза.

Собранная в конце 1980-х годов первая сборная фокусирующая рентгенооптическая система показала высокую эффективность использования капиллярных волноводов для сбора, транспортировки и фокусировки рентгеновского излучения. При этом, достигнуто увеличение плотности потока на несколько порядков [41] за счет фокусировки.

В лаборатории Курчатовского института под руководством проф. М.А. Кумахова были собраны несколько таких систем как для фокусировки излучения рентгеновской трубки, так и создания квазипараллельных пучков. В работе [29] приведено подробное описание первых рентгенооптических систем, а здесь приведены кратко некоторые характеристики линзы:

– система представляла собой комплект из 2000 изогнутых полых стеклянных капилляров длиной 98 см с внешним диаметром 0,4 мм и диаметром канала 0,36 мм. Упакованная в плотную гексагональную структуру в поперечном сечении, площадь каналов составляла 73 % всей площади входного и выходного концов системы. Входной и выходной фокусные расстояния системы были равны 5 см, считая от концов капилляров, которые определялись наклоном прямолинейных участков этих капилляров к оси системы. Прямолинейные участки имели длину по 5 см. В средней части капилляры были равномерно изогнуты с радиусом кривизны от 2 м во внешнем слое и до $R = \infty$ для центрального прямого капилляра. Данная система была испытана на воздухе. В качестве источника излучения служила рентгеновская трубка БСВ-25 с медным анодом. Минимальная энергия излучения составляла 4 кэВ. Увеличение плотности энергии, обусловленное фокусировкой, на минимальной энергии превышала 3000. Система захватывала излучение от источника в апертурном угле 23° и на расстоянии 108 см фокусировала в пятно диаметром порядка 1 мм (данные из [29]).

С начала 1990-х годов, в Институте рентгеновской оптики, в то время, лаборатории Института им. Курчатова, было разработано пять поколений рентгенооптических систем – линз и полулинз:

сборная монокапиллярная линза;

монокристаллическая линза;

сборная поликристаллическая линза;

монокристаллическая поликристаллическая линза;

монокристаллическая интегральная микролинза, в которой впервые реализована субмикронная технология, созданная в ИРО.

Диаметр канала изменился от нескольких десятых долей мм для линз первого поколения до субмикронного уровня в последнем случае. Число каналов увеличилось с нескольких тысяч до нескольких миллионов, при этом первая линза была длиной около 1 м, а субмикронные линзы последнего поколения имеют длину всего около 1 см, размер фокусного пятна уменьшился с нескольких мм до нескольких микрон.

Измеряемыми параметрами для рентгенооптических фокусирующих систем являются угол захвата, трансмиссия, переднее и заднее фокусные расстояния, диаметр фокусного пятна, спектральное окно, коэффициент усиления.

Изготавливаемые в ИРО, рентгенооптические системы различаются по многим параметрам некоторые из них приведены в табл. 1, условно их можно разделить по геометрическим размерам на несколько классов. Имеются линзы с фокусным расстоянием менее 1 мм, с размером пятна несколько мкм.

Таблица 1

Условная градация рентгенооптических систем по геометрическим параметрам

	Длина L, мм	Максимальный диаметр D _{max} , мм	Фокусные расстояния F, мм	Диаметр фокусных пятен D _{spot} , мкм
Большие линзы	150-400	10-20	≥70	≥500
Средние линзы	100-150	6-12	≥40	≥100
Минилинзы	50-100	2-5	5-30	20-100
Микролинзы	15-70	1-3	0,5-20	5-50

Коэффициент трансмиссии, показывает соотношение количества вышедших из линзы квантов излучения и количества попавших на вход линзы. У некоторых типов РОС этот параметр может достигать 40-50 %, практически сравниваясь с соотношением площади каналов и общей площади сечения, но оценивать РОС только по этому параметру не верно, т.к. сам по себе он не показателен. Более обосновано оценивать возможности РОС фокусировать и пропускать излучение в широком диапазоне энергий. Современные поликапиллярные линзы позволяют получать выходные фокусные пятна размером 10 мкм и менее – и это для излучения от обычной микрофокусной рентгеновской трубки.

В [42, 43] описаны методы оценки пропускания типичных поликапиллярных систем, оценки усиления и размера пятна, а также сравнительные характеристики РОС, рассчитанные теоретически и исследованные на экспериментальном стенде.

Использование линз может на 2-3 порядка увеличить плотность потока рентгеновского излучения [44], падающего на образец по сравнению с плотностью излучения, падающего в отсутствие линзы. В зависимости от конкретной задачи параметры линз могут варьироваться, обеспечивая требуемые характеристики: геометрические размеры, фокальные расстояния, размеры сфокусированных пятен [45].

При исследовании прохождения рентгеновского излучения через различные монокапиллярные и поликапиллярные линзы, обнаружено их фильтрующее свойство – способность пропускать РИ определенного диапазона энергий из непрерывного спектра рентгеновской трубки в большом энергетическом диапазоне. Поликапиллярная оптика может использоваться для фокусировки как мягкого излучения до 5 кэВ, так и для более жесткого излучения с энергией до 50 кэВ [46] и выше до 80 кэВ [47], получая значительный выигрыш интенсивности в фокусном пятне по сравнению с использованием соразмерной диафрагмы.

Величина полосы пропускания, иначе – спектральное окно, для конкретной линзы (полулинзы) зависит в первую очередь от диаметра отдельных капилляров, кривизны, длины, технологии изготовления. По величине полосы пропускания поликапиллярные структуры можно разделить на узкополосные (с шириной полосы – 2,5-5,5 кэВ) и широкополосные (4-30 кэВ). Технологически возможно изготовление рентгеновских фильтрующих линз (полулинз) с дискретными полосами пропускания. Кроме технологических приемов, управление полосой пропускания возможно за счет диафрагмирования центральной или периферийной области выходного сечения рентгенооптической системы, реализовать соответственно обрезание высокоэнергетической или низкоэнергетической части спектра рентгеновского излучения.

Благодаря поликапиллярным рентгенооптическим системам стало возможным создание малогабаритных, безопасных аналитических инструментов (приборов) для рентгенофлуоресцентного микроанализа в которых первичный возбуждающий пучок является не электронным, а рентгеновским. В работе [48] описаны различные аналитические инструменты с использованием поликапиллярной оптики, их характеристики, особенности применения.

Испытания, проведенные на одном из первых настольных коммерческих энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных микроанализаторов с использованием поликапиллярной оптики [49], показали высокие аналитические характеристики. Кроме увеличения плотности излучения и уменьшения фокального пятна [50] РОС могут быть оптимизированы для коррекции первичного спектра рентгеновской трубки с целью оптимального возбуждения определенных элементов.

Капиллярная оптика находит широкое применение в большом ассортименте аналитических приборов – дифрактометрах, спектрометрах, рефлектометрах, приборах для фазово-контрастных исследований, в микроскопии и других устройствах [51]. Применение фокусирующих рентгенооптических систем в составе малогабаритных острофокусных рентгеновских трубок мощностью несколько Вт дает возможность создания портативных безопасных

микроанализаторов [52]. Такие малогабаритные, потребляющие мало энергии спектрометры необходимы в передвижных лабораториях для массового внелабораторного анализа [53].

«Создание приборов с поликапиллярной оптикой является одним из наиболее важных достижений в аналитической рентгеновской технике за последнее двадцатилетие» [54].

1.3 Способы повышения чувствительности ЭДРФА в анализе растворов

Главным фактором, влияющим на предел обнаружения в РФА при прямом определении металлов в водных растворах, является фон, уменьшающий соотношение сигнал-фон и как следствие, невысокая чувствительность. Основные составляющие фона – рассеянное (когерентно и некогерентно) первичное рентгеновское излучение. Значительное увеличение фона при анализе жидких объектов, определяется высоким содержанием легких элементов на которых происходит рассеивание и ослабление излучения первичного спектра [55, 56]. Кроме того, при анализе твердых образцов с легкой матрицей наблюдается тот же эффект, например, в [57] рассеянный первичный спектр на фторопластовой подложке используется для восстановления спектра рентгеновской трубки.

Для уменьшения пределов обнаружения в методе РФА при анализе водных растворов обычно проводят предварительное концентрирование определяемых элементов [58, 59, 60]. Существует большое количество разнообразных методов концентрирования, основанных на химических, физических и даже биологических принципах [61]. При концентрировании и разделении чаще всего используют сорбцию, осаждение и соосаждение с использованием различных агентов, экстракцию, выпаривание, электровыделение, управляемую кристаллизацию и т.д. [62, 63].

Исследованию в области концентрирования и разделения посвящено много работ, которые нашли отражение в различных монографиях опубликованных российскими и иностранными учеными [64, 65, 66].

В работе [67] описаны наиболее перспективные и распространенные современные методы аналитического разделения и концентрирования, которые включают гибридные методы (разделение-концентрирование с определением) с интенсификацией процессов. Ниже даны кратко основные методы концентрирования их достоинства и недостатки.

Осаждение и соосаждение – один из наиболее эффективных и давно известных методов концентрирования следовых количеств различных элементов. Соосаждение – распределение микрокомпонентов, вызванное выделением коллектора (солей другого металла) в твердую фазу с последующим осаждением подходящим реактивом. В качестве соосадительных агентов используют гидроксиды металлов (железа, алюминия и др.), сульфиды (CdS , HgS), фосфаты ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.), сульфаты (BaSO_4 и др.) и другие неорганические соединения. В работе [68] для определения следов Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg и Pb в водах их предварительно количественно соосаждали с динатриевой солью пиперазин-1,4-бисдитиокарбоновой кислоты с последующим определением элементов на фильтре. Длительность, малая селективность, многооперационность недостатки данного метода.

Выпаривание – это процесс концентрирования растворов твердых веществ при температуре кипения путём частичного удаления растворителя в парообразном состоянии. Выпариванию подвергают водные растворы твердых веществ, и удаляемый растворитель представляет собой водяной пар, так называемый вторичный пар. Выпаривание воды из проб – самый простой способ концентрирования и вполне доступный. Так легко можно увеличить концентрации растворенных веществ в 10-100 раз. Значительно эффективнее выпаривание после экстракции, т. е. выпаривание экстрагента. Применение ограничено некоторыми классами веществ.

Экстракция – способ разделения смесей, основанный на различном распределении вещества между двумя не смешивающимися жидкостями, которые сильно различаются по плотности, что позволяет их легко разделить. Экстракция, в частности жидкостная, используется для абсолютного и относительного концентрирования [69]. Недостатки – применение дорогостоящих реактивов.

Сорбционное концентрирование продемонстрировало значительные достоинства перед другими методами концентрирования, особенно в последние десятилетия [61]. Сорбционные методы концентрирования отличаются высокой эффективностью, обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования, экспрессностью, простотой и возможностью сочетания с различными методами определения. Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Наиболее высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов.

Сорбционное концентрирование – метод недорогой и не требующий применения сложных и дорогих приборов, им относительно легко управлять и достаточно легко автоматизировать. К недостаткам можно отнести продолжительное время анализа.

1.4 Комбинация РФА с сорбционным концентрированием в ряду методов определения элементного состава жидкостей

Существует большое количество методов (химических, спектральных, электрохимических и др.) определения элементного состава жидких проб [70]. Чаще всего для определения различных металлов в растворах используют методы атомной спектроскопии, такие как атомно-абсорбционная

спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (ЭТААС), атомно-эмиссионный анализ, включая атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектральный анализ, главным образом, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Кратко рассмотрим особенности использования каждого метода.

Химические методы анализа (гравиметрические и титриметрические) достаточно точны, погрешность которых обычно составляет 0,05-0,5 % [71]. Но из-за трудоемкости и длительности выполнения, химические методы редко используют для определения металлов в растворах. Кроме того, возникают трудности с подбором подходящих реагентов, а иногда требуются дополнительные процедуры пробоподготовки для извлечения определяемого металла [72, 56]. Основная область применения химических методов анализа – прецизионное определение больших и средних количеств веществ [73].

Методы, основанные на явлении радиоактивности (нейтронно-активационный анализ НАА), дают возможность определять очень малые содержания до 10^{-9} % и ниже многих элементов. Преимущества НАА как наиболее точного и достоверного метода показано в работе [74] в сравнении с данными, полученными другими методами. Благодаря своим преимуществам этот метод используется для сертификации эталонных образцов [75, 76]. НАА особенно эффективен когда требуется многоэлементный количественный анализ большого количества образцов. К преимуществам НАА относятся [77]:

- высокая чувствительность для большинства элементов, особенно для элементов с $Z > 10$;
- хорошая селективность, связанная со специфичностью ядерно-физических характеристик элементов;
- независимость результатов анализа от вида химических соединений элементов;
- неdestructивный характер анализа и, следовательно, отсутствие риска загрязнений реактивами или неполного растворения образцов;

- простота процедуры подготовки образцов для анализа, хорошая точность порядка $\pm 10\%$ при определении содержаний порядка 10^{-6} г;
- возможность устранения систематических погрешностей, возможность минимизации влияния матричных элементов образцов;
- простота подготовки стандартов сравнения.

К существенным недостаткам НАА относится прежде всего необходимость использования ядерных реакторов, а также проблемы, связанные с хранением и утилизацией радиоактивных отходов.

Электрохимические методы анализа (вольтамперометрия, потенциометрия, кондуктометрия и т.д.) обладая высокой чувствительностью, также не достаточно экспрессны и имеют ограниченный диапазон определяемых элементов. Однако, по сравнению с химическими методами анализа, являются менее трудоемкими. Для проведения анализа требуется подбор определенных условий (температуры, рН, специальных электродов и т.п.) при проведении анализа водно-органических систем [70, 78].

Атомно-абсорбционная спектрометрия используется в разных вариантах, в варианте с электротермической атомизацией обладает наиболее высокой чувствительностью 10^{-10} - 10^{-8} % масс., простотой и надежностью. Использование предварительного концентрирования позволяет уменьшить влияние матричных компонентов. Недостаточная экспрессность в одноэлементном режиме и небольшой рабочий диапазон (3-4 порядка) являются недостатками метода.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – высокочувствительный метод для одновременного многоэлементного анализа в широком диапазоне концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы. Пределы обнаружения по массе составляют 10^{-8} - 10^{-6} %. В связи с этим он широко используется как для анализа высоких концентраций, так и следовых содержаний. Ограничения метода связаны с многочисленными спектральными наложениями при определении металлов, а также проведение десорбции или растворение сорбента после концентрирования.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является сегодня наиболее мощным методом анализа элементного состава вещества. В аналитической химии ИСП-МС заняла место чрезвычайно быстрого, эффективного и высокочувствительного метода (10^{-11} % и ниже) количественного одновременного определения многих элементов в широком диапазоне концентраций. Ограничения ИСП-МС (как и у ИСП-АЭС) связаны с тем, что анализируются только жидкие пробы. Следует отметить, что известен метод ИСП-МС для анализа твердых материалов с так называемой лазерной абляцией. Однако чувствительность этого метода гораздо ниже. Кроме того необходимо учитывать полиатомные интерференции и матричные эффекты [79].

Весьма распространенным и широко используемым методом является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Важной особенностью данного метода является то, что это неразрушающий метод анализа, образцы могут быть жидкими, твердыми, в виде гелей, пленок, покрытий и т.д. Кроме того точность и экспрессность определений, простота пробоподготовки, а также возможность одновременного определения широкого круга элементов, доступность отличают данный метод от остальных. РФА широко используется практически во всех областях науки и техники в том числе в медицине и биологии [80]. Его применяют при анализе природных вод и технологических растворов различного происхождения [81, 82, 83], почвах [84], донных отложениях, морских водорослях, кораллах [85], материалов имеющих историческую или археологическую ценность [86], сталей и сплавов [87], геологических объектов [88, 89], мониторинге качества нефтесырья [90], в технологическом потоке [91] и т.д. Благодаря наличию портативных спектрометров данный метод особенно незаменим при анализе различных материалов *in situ* [92].

Метод РФА основан на регистрации характеристического флуоресцентного излучения элементов, возникающего после облучения исследуемого образца с помощью внешнего источника рентгеновского излучения. Идентификацию химических элементов проводят по положению линий флуоресцентного излучения на шкале энергий характерных для каждого элемента. Интенсивность

этих линий пропорционально его содержанию, что обеспечивает возможность количественного анализа. В зависимости от регистрации вторичного излучения рентгенофлуоресцентные спектрометры (РФС) подразделяются на два типа – волнодисперсионные (ВДФС) и энергодисперсионные (ЭДФС) [93]. Этим методом могут быть определены почти все элементы периодической таблицы от Be до U в широком диапазоне определяемых элементов 0,0001-100 % [94]. Причем одновременно могут определяться как основные элементы, так и содержания следов элементов [95].

В табл. 2 приведены пределы обнаружения различных методов анализа [70, 77, 96].

Таблица 2

Аналитические характеристики различных методов анализа

Символ	Название элемента	Предел обнаружения, мкг/кг			
		НАА	ЭТААС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
1	2	3	4	5	6
Al ¹³	Алюминий	1	0,01	0,2	0,3
Ar ¹⁸	Аргон	0,1	-	-	-
At ⁸⁵	Астат	-	-	-	0,002
Ba ⁵⁶	Барий	1	0,04	0,01	0,002
Be ⁴	Бериллий	-	0,003	0,003	-
B ⁵	Бор	1	15	0,1	0,5
Br ³⁵	Бром	0,1	-	-	0,002
V ²³	Ванадий	0,1	0,1	0,06	0,001
Bi ⁸³	Висмут	-	0,1	10	0,0005

1	2	3	4	5	6
W ⁷⁴	Вольфрам	0,01	-	0,8	0,001
Gd ⁶⁴	Гадолиний	1	8	0,4	0,0001
Ga ³¹	Галлий	0,1	0,01	0,6	0,002
Hf ⁷²	Гафний	0,01	-	10	0,00005
Ge ³²	Германий	10	0,1	0,5	0,010
Ho ⁶⁷	Гольмий	0,1	0,7	3	0,0001
Dy ⁶⁶	Диспрозий	0,01	-	4	0,0001
Eu ⁶³	Европий	6*	0,5	0,06	0,00001
Fe ²⁶	Железо	10	0,01	0,09	0,05
Au ⁷⁹	Золото	3*	0,01	0,9	0,0003
In ⁴⁹	Индий	0,001	0,02	0,4	0,0005
Ir ⁷⁷	Иридий	0,6*	0,5	30	0,001
Yb ⁷⁰	Иттербий	0,1	0,1	0,02	0,00001
Y ³⁹	Иттрий	10	10	0,04	0,0001
I ⁵³	Йод	0,1	-	-	0,002
Cd ⁴⁸	Кадмий	1	0,0002	0,07	0,002
K ¹⁹	Калий	1	0,004	30	0,2
Ca ²⁰	Кальций	100	0,01	0,001	0,5
O ⁸	Кислород	1	-	-	-
Co ²⁷	Кобальт	0,1	0,008	0,1	0,003
Si ¹⁴	Кремний	100	0,005	2	0,001

1	2	3	4	5	6
Kr ³⁶	Криптон	1	-	-	-
Xe ⁵⁴	Ксенон	1	-	-	-
La ⁵⁷	Лантан	0,01	0,5	0,1	0,0001
Li ³	Литий	-	0,01	0,02	0,002
Lu ⁷¹	Лютеций	0,01	-	0,1	0,00001
Mg ¹²	Магний	10	0,0002	0,003	0,1
Mn ²⁵	Марганец	0,01	0,0005	0,01	0,03
Cu ²⁹	Медь	1	0,005	0,04	0,02
Mo ⁴²	Молибден	1	0,02	0,2	0,002
As ³³	Мышьяк	0,01	0,08	2	0,025
Na ¹¹	Натрий	0,1	0,004	0,1	0,5
Nd ⁶⁰	Неодим	10	-	0,3	0,0001
Ne ¹⁰	Неон	100	-	-	-
Ni ²⁸	Никель	10	0,05	0,2	0,03
Nb ⁴¹	Ниобий	100	-	0,2	0,000001
Sn ⁵⁰	Олово	1	0,03	3	0,001
Os ⁷⁶	Осмий	10	2	0,4	0,001
Pd ⁴⁶	Палладий	1	0,05	2	0,0001
Pt ⁷⁸	Платина	1	0,2	0,9	0,00001
Pr ⁵⁹	Празеодим	0,1	-	10	0,0001
Pm ⁶¹	Прометий	-	-	-	0,0005

1	2	3	4	5	6
Pa ⁹¹	Протактиний	-	-	-	0,0005
Ra ⁸⁸	Радий	0,1	-	-	0,001
Re ⁷⁵	Рений	0,1	10	6	0,001
Rh ⁴⁵	Родий	10	0,1	30	0,0001
Hg ⁸⁰	Ртуть	1	0,2	1	0,05
Rb ³⁷	Рубидий	1	-	-	0,001
Ru ⁴⁴	Рутений	1	-	30	0,0001
Sm ⁶²	Самарий	0,01	-	1	0,0005
Pb ⁸²	Свинец	-	0,007	1	0,01
Se ³⁴	Селен	0,1	0,05	1	0,01
S ¹⁶	Сера	-	10	30	0,5
Ag ⁴⁷	Серебро	0,1	0,001	0,2	0,001
Sc ²¹	Скандий	0,01	6	0,4	0,0005
Sr ³⁸	Стронций	10	0,01	0,002	0,005
Sb ⁵¹	Сурьма	0,1	0,08	10	0,0005
Tl ⁸¹	Таллий	-	0,01	40	0,00005
Ta ⁷³	Тантал	0,1	-	5	0,00001
Te ⁵²	Теллур	0,1	0,03	15	0,0001
Tb ⁶⁵	Тербий	0,1	-	0,1	0,00001
Tc ⁴³	Технеций	-	-	-	0,0001
Ti ²²	Титан	10	0,3	0,03	0,05

1	2	3	4	5	6
Th ⁹⁰	Торий	0,1	-	3	0,00001
Tm ⁶⁹	Тулий	1	-	0,2	0,0001
C ⁶	Углерод	-	-	44	-
U ⁹²	Уран	0,01	30	1,5	0,0003
P ¹⁵	Фосфор	1	0,3	15	0,5
F ⁹	Фтор	-	-	-	-
Cl ¹⁷	Хлор	1	-	-	-
Cr ²⁴	Хром	1	0,004	0,08	0,003
Cs ⁵⁵	Цезий	0,1	0,04	-	0,0001
Ce ⁵⁸	Церий	1	-	0,4	0,001
Zn ³⁰	Цинк	1	0,0006	0,1	0,1
Zr ⁴⁰	Цирконий	10	-	0,06	0,001
Er ⁶⁸	Эрбий	1	0,3	1	0,0001

* - в материалах растительного происхождения

По сравнению с указанными в табл. 2 методами, обладающими высокой чувствительностью, метод ЭДРФА в стандартном его варианте является весьма грубым. Пределы обнаружения для металлов средней части периодической таблицы не ниже, чем 10 ppm (10^{-3} %). При оптимальных условиях определения волновой метод РФА характеризуется пределами от 10^{-4} % и выше. Очевидно, что такой чувствительности недостаточно для прямого измерения содержания компонентов во многих природных средах.

Существуют смешанные методы рентгеноспектрального анализа в которых применяется метод полного внешнего отражения – РФА с ПВО. Высокая чувствительность достигается за счет облучения образца первичным пучком под

очень маленьким углом (меньшим критического угла), благодаря чему первичное излучение отражается от поверхности практически не проникая вглубь. Это приводит к резкому уменьшению фона и соответственно к увеличению соотношения сигнал-фон. РФА с ПВО хорошо зарекомендовал себя для анализа природных вод [82]. Данный метод обеспечивает очень высокую чувствительность (от мкг/мл до нг/мл и ниже) при анализе малых количеств [97]. Но в силу своих физических особенностей он дает усредненную информацию по поверхности кристалла – подложки на которую наносится исследуемый слой [98]. Возникает множество актуальных задач, где методом РФА-ПВО осуществить прямое измерение очень малых концентраций элементов не просто [99].

Использование поляризованного рентгеновского излучения для возбуждения анализируемого образца позволяет увеличить чувствительность за счет снижения фонового сигнала [100]. В работе [101] на компактной экспериментальной установке достигнуто уменьшение фона на два порядка благодаря использованию поляризованного излучения.

С целью уменьшения пределов обнаружения аналитов определяемые компоненты переводят тем или иным способом в твердую фазу с одновременным их концентрированием [102]. Используют также методы контролируемого испарения жидкой фазы на специальных поверхностях [103].

Широко используемым методом пробоподготовки, позволяющим снизить пределы обнаружения РФА, является использование сорбционных методов концентрирования [60, 56, 104]. Преимущество данного способа заключается в достижении высоких значений коэффициентов концентрирования (10^3 - 10^4 и более) и как правило в снижении пределов обнаружения по сравнению с классическим методом. Относительная простота стадии концентрирования с последующим определением микрокомпонентов обеспечила разработку и широкое распространение большого числа проточных автоматизированных методов анализа, включающих сорбционное концентрирование [65, 67]. Для предварительного сорбционного концентрирования используют простые и

модифицированные сорбенты, причем наибольшее распространение в аналитической химии получили последние, поскольку обладают большей избирательностью [105, 106]. В обзорных статьях [107, 108] приведены результаты экспериментов, включающих предварительное концентрирование микроэлементов на разных типах сорбентов, которые показывают высокую концентрационную чувствительность на уровне нескольких ppb, где в качестве анализируемых образцов использовали природную и водопроводную воды, а также сточные воды.

В последние годы на основе базовых разработок Института рентгеновской оптики (ИРО) с участием сотрудников ГЕОХИ РАН были созданы простые и высокоэффективные концентраторы многоразового использования на основе сорбционных микросистем – химические поликапиллярные сенсоры и чипы для рентгеноспектральных приборов [109, 110, 111]. В этих встраиваемых в аналитические приборы концентраторах в качестве платформы, использовались многоканальные поликапиллярные стеклянные столбики со сквозными каналами состоящими из сотен тысяч или миллионов каналов каждый из которых содержит одну микрогранулу сорбента. Технология включения сорбентов в поликапиллярные столбики подробно описана [109]. Преимуществом таких накопительных сенсоров, является возможность использования различных ионообменников и молекулярных сорбентов для изготовления химических чипов [110]. В одном таком чипе могут применяться одновременно модификации сорбентов с различным содержанием сшивающего агента в матрице либо сорбенты с различными функциональными группами.

Был также предложен новый вариант сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода определения металлов в растворах, основанный на использовании закономерностей кинетики сорбции и не требующий количественного извлечения определяемых компонентов из анализируемого раствора [112]. В [113] представлены примеры использования концентрирующих систем многоразового использования с сорбентом ДЭТАТА при анализе водопроводной воды с последующим определением

микрокомпонентов на энергодисперсионном полупромышленном образце прибора «XFA-200 Sensor». Пределы обнаружения на данном приборе снижены в среднем на три порядка и составляют для некоторых элементов десятки ppb (Fe-30, Ni-60, Cu-90).

Получение твердых субстанций в виде тонких пленок позволяет улучшить соотношение сигнал-фон, достигая низких пределов обнаружения. Например, в работе [103] при анализе речной воды были достигнуты концентрационные значения на уровне десятков ppb (As-82, Pb-35,3, Se-13, Rb-11) на волнодисперсионном спектрометре ZSX Primus II с пределом обнаружения при прямом анализе растворов несколько единиц ppm. При этом использовали 2-х ступенчатое упаривание в вакууме с использованием специальных подложек Ultra-carry и специальных камер Ultra-dry.

Несмотря на достоинства предложенных подходов, остаются ограничения для их применения связанные с общей продолжительностью анализа (1-2 часа), а также с необходимостью использования относительно больших объемов проб анализируемых растворов (десятки миллилитров и больше), особенно, при небольшом содержании определяемых компонентов.

1.5 Анализ единичной капли

Наиболее современным рентгенофлуоресцентным методом анализа малых проб, а именно, анализа единичной капли, является метод в геометрии полного внешнего отражения (TXRF – Total reflection X-Ray Fluorescence) [88, 114]. В этом методе, первичным монохроматическим рентгеновским лучом облучается высушенная капля анализируемого раствора, помещенного на гладкую поверхность, под малым углом, меньшим, чем критический угол, что снижает поглощение и рассеяние в образце и приводят к повышению чувствительности, позволяя определять содержание следовых количеств элементов от алюминия до урана вплоть до 1 ppb. Однако приборы высокого класса, использующие такой метод, доступны лишь ограниченно по своим ценовым показателям.

Начиная с 50-х годов прошлого столетия, активно разрабатывались другие подходы к рентгенофлуоресцентному или рентгеноспектральному анализу малых проб, в которых преимущественным образом, использовался эффект предварительного концентрирования при высушивании единичной капли на поверхности рентгенопрозрачного материала, например, фильтровальной бумаги или полимерной пленки. Обзор этих работ приведен в [115, 116]. В 1982 г. два японских исследователя, М. Мурата и К. Мирокадо [117], предложили вариант РФА на специальной фильтровальной бумаге, на которой были специальные кольцевые участки, окруженные парафинированными канавками, не дающими содержимому микрокапли (объемом 20-100 мкл) диффундировать за пределы указанного кольца в ходе испарения. Использование такой бумаги и соответствующей методики позволило достигнуть весьма низких пределов обнаружения металлов (от 10 до 100 ppb в зависимости от природы аналита).

В 1997 году компания Process Analytics Inc. (Германия) выпустила на рынок специальную комбинированную пластиковую пленку с гидрофильными кружками диаметром до 2 мм, разделенными гидрофобным материалом [118].

Предложенный в работе [116] способ заключается в использовании рентгенопрозрачной тонкой полипропиленовой пленки на поверхности которого высаживается и высушивается капля объемом 80 мкл. Для учета различий интенсивностей флуоресценции за счет геометрических факторов высушенной капли в анализируемый раствор добавляют реперный элемент с заданным содержанием.

Основные закономерности и ограничения использования метода анализа единичной капли, высушиваемой на различных поверхностях, в том числе, на гидрофобных полимерных пленках, а также комбинированных бумажных фильтрах и полимерных пленках, были проанализированы в работе [115]. В числе ограничений следует отметить необходимость использования относительно мощных рентгеновских источников, использования специальных оптических схем для обеспечения оптимальных размеров пятен, накрывающих

след от капли, возможные потери анализа (попадающих за края «пятна») при использовании интенсивных методов сушки и др.

С появлением рентгеновской оптики, а именно, фокусирующих рентгеновских линз с широким углом захвата, а также соответствующих полулинз, обеспечивающих квазипараллельные пучки, многие проблемы анализа малых проб стали решаться эффективнее. Среди первых публикаций, в которых описано использование поликапиллярных линз для анализа следов от единичных капель, следует отметить работы, выполненные в США в национальной лаборатории в Лос-Аламосе [119], а также в двух компаниях в Roentgenanalytik Messtechnik, Германия и EDAX Inc, США [120]. (При этом следует отметить, что авторы из EDAX Inc, ссылаются на то, что использованы линзы Кумахова, авторы же из Лос-Аламоса считают, что линзы созданы в EDAX Inc). В этих работах были подробно проанализированы возможности использования метода фокусировки, которые позволяют существенно повысить интенсивность аналитических сигналов и уменьшить фоновые составляющие спектров РФА. В обеих работах описан вариант медленного но более точного анализа, в соответствии с которыми, проводится точечное сканирование (mapping) пятна (следа от высушенной капли) и результаты затем интегрируются, а также более быстрый вариант, по которому пятно покрывается первичным пучком, например, расходящимся пучком после точки фокуса.

Анализ результатов всех перечисленных выше работ по РФА малых проб с использованием единичной капли показывают, что дальнейшее развитие могло бы быть обеспечено если бы удалось сконцентрировать все содержимое одной микрокапли (диам. ~ 1,7 мм) до пятна (в несколько десятков микрон), которое покрывается сфокусированным пучком. Это обеспечивало бы и высокую скорость и необходимую точность анализа.

1.6 Постановка задач диссертационной работы

Анализ литературного обзора показывает, что за исключением специальных дорогостоящих технологий и аналитического оборудования, в частности, TXRF, прямой рентгенофлуоресцентный анализ растворов практически мало полезен, что связано с невысокой чувствительностью метода РФА. 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. Опубликовано небольшое число исследований, посвященных анализу проб малых объемов, в частности, единичных капель растворов, после их высушивания на специальных поверхностях.

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 существующих проблем. Дальнейшее развитие этого направления могло бы быть обеспечено если бы удалось сконцентрировать все содержимое одной микрокапли ($\varnothing \sim 1,7$ мм) до пятна (в несколько десятков микрон), которое накрывается сфокусированным пучком. Это обеспечивало бы и высокую скорость, и необходимую точность анализа.

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 Общество с ограниченной ответственностью «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, в том числе, с помощью обеспечения локализации пятен от испарения микрокапли до микронных размеров.

На основании анализа и обобщения литературных данных могут быть сформулированы задачи диссертационного исследования:

- 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.

Глава 2 Методическая часть

2.1 Используемая аппаратура

В работе были использованы описанные в главе 3 макетный и опытный образцы микрорентгенофлуоресцентных спектрометров с использованием базовых рентгенооптических схем, разработанных в Институте рентгеновской оптики с поликапиллярными системами (линзами Кумахова) изготовленными в ИРО. Составные части таких спектрометров приведены на рис. 3.

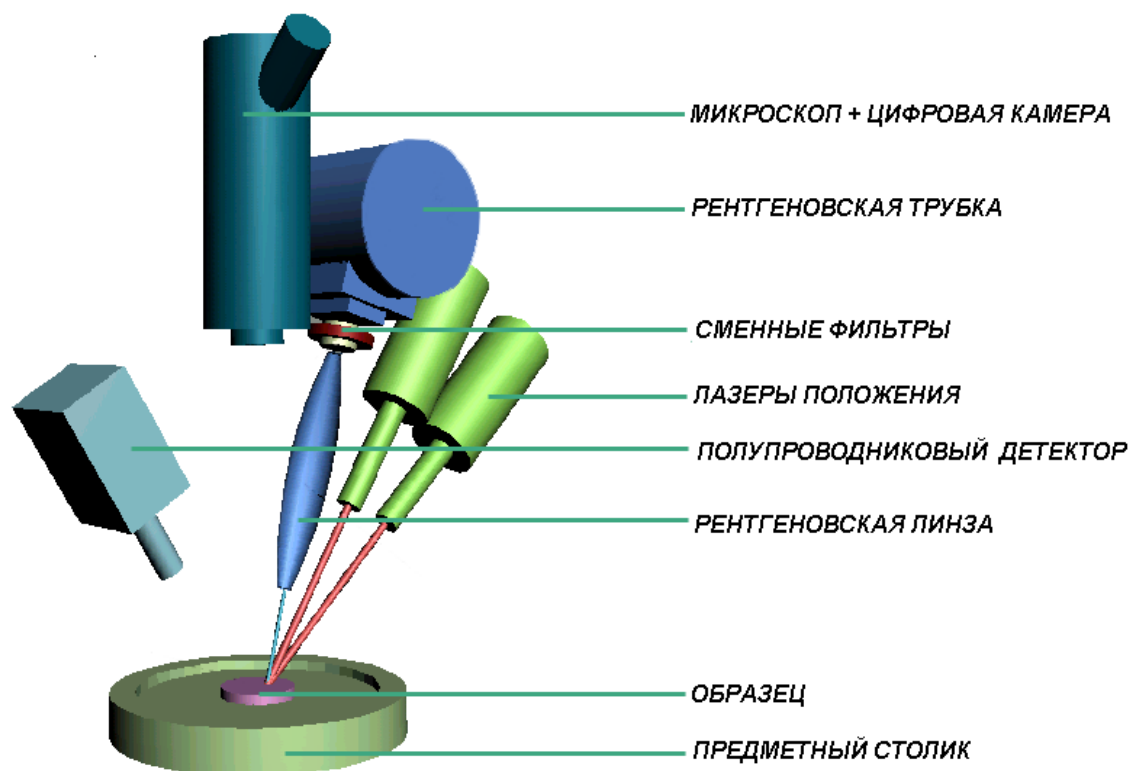


Рис. 3. Блок-схема рентгенофлуоресцентного спектрометра.

2.2 Элементная база. Поликапиллярная линза

Для создания спектрометров (макетного и опытного образца) использовали комплектующие отечественного и зарубежного производства со следующими характеристиками:

- поликапиллярная рентгеновская линза U255d8f4-3-20100603 с размером фокусного пятна 10 мкм, длиной 43 мм, входной и выходной фокусные расстояния 14 мм и 2,5 мм соответственно, диаметр в средней области 4,5 мм (ООО «ИФО»);
- поликапиллярная рентгеновская линза U257a01-1-20110328 с размером фокусного пятна 26 мкм, длиной 37 мм, входной и выходной фокусные расстояния 10 мм и 4,5 мм соответственно, диаметр в средней области 4,7 мм (ООО «ИФО»);
- малогабаритный моноблок (высоковольтный источник питания с рентгеновской трубкой с фокальным пятном 100 мкм) с медным анодом, напряжением $U_{\max} = 35$ кВ и максимальной мощностью $P_{\max} = 5$ Вт (Россия);
- полупроводниковый Si-PIN детектор с энергетическим разрешением 175 эВ охлаждаемый с помощью элемента Пельтье (Amptek);
- анализатор импульсов «Colibri» (предприятие «Грин Стар»);
- малогабаритный моноблок с острофокусной рентгеновской трубкой (с регулируемым фокальным пятном от 10 мкм и выше) с медным анодом, максимальным напряжением $U_{\max} = 40$ кВ и мощностью $P_{\max} = 4$ Вт (совместная разработка – ООО «ИФО», МЭЛЗ и другими отечественными компаниями).
- полупроводниковый SDD детектор с энергетическим разрешением 128 эВ с аналого-цифровым преобразователем и охлаждаемый с помощью элемента Пельтье (Amptek);
- портативный цифровой USB микроскоп «Dino-Lite» с максимальным увеличением 92 крат;

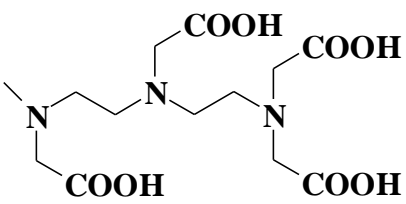
- база – оптический микроскоп «Levenhuk» с ручным позиционированием образца;
- база – оптический микроскоп «Ломо», снабженный двухкоординатным столиком с моторизованным микронным перемещением образца;
- лазеры.

2.3 Используемые сорбенты

В работе использовали два типа сорбентов. В качестве их характеристик в табл. 3 приведены комплексообразующие группы и составы полимерных матриц используемых в работе сорбентов.

Таблица 3

Используемые сорбенты

Сорбент	Комплексообразующие группы	Матрица
ДЭТАТА		хлорметилированный полистирол– дивинилбензол
SAC 8	– SO ₃ H	полистирол– дивинилбензол

Сорбент ДЭТАТА с диэтилентриаминтетраацетатными группировками синтезирован Цизиным Г.И. в МГУ [121] на основе гранулированного хлорметилированного слабосшитого (2 % ДВБ) полистирола гелевого типа с диаметром частиц 80-120 мкм. Синтез проводится путем конденсации

полистирола с соответствующим амином с последующей обработкой аминированных продуктов монохлоруксусной кислотой в щелочной среде [122, 123]. Емкость полученного сорбента по функциональным группам – 1,10 ммоль/г [124]. Перед использованием проводили седиментационное разделение в концентрированном растворе хлорида натрия, а также ситовой рассев сорбента по гранулометрическому составу.

Использовали также сульфополистирольный катионит SAC 8 (8 % сшивающего агента – дивинилбензола), представляющий собой аналог широко известного ионита КУ-2х8, в виде микросфер (с размерами 50 мкм) производства ООО “Хромресурс”. Свойства промышленно выпускаемых образцов сильнокислотного катионита КУ-2х8, структура и основные характеристики рассмотрены в работах [125, 126].

2.4 Определяемые элементы, анализируемые среды. Приготовление модельных растворов.

В ходе экспериментальных исследований получали спектры рентгеновской флуоресценции различных анализируемых материалов, содержащих следующие элементы: медь, цинк, железо, кобальт, никель, марганец. В табл. 4 приведены энергии характеристического излучения указанных элементов (аналитические линии), использованные для определения элементов методом РФА.

Таблица 4

Аналитические линии металлов при определении методом ЭДРФА

Элемент	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Энергия, кэВ						
K α	5,898	6,403	6,930	7,477	8,047	8,638
K β	6,490	7,057	7,649	8,264	8,904	9,571

Для проведения исследований использовали модельные растворы, содержащие указанные элементы в виде солей (сульфатов) в воде московского водопровода или в деионизованной воде с содержанием NaCl 0,25 г/л (в обоих случаях имитировали состав природной воды реки Москва). Для приготовления исследуемых растворов, а также в ходе экспериментов, использовали следующие реактивы:

- ✓ Сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – ч.д.а.
- ✓ Сульфат никеля, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – ч.
- ✓ Сульфат марганца, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – ч.
- ✓ Сульфат цинка, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – хч.
- ✓ Сульфат кобальта, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – хч.
- ✓ Сульфат железа, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – хч.
- ✓ Азотная кислота, HNO_3 , конц – ч.д.а.
- ✓ Хлорид натрия, NaCl – ч.д.а.
- ✓ Вода деионизированная.
- ✓ Вода московского водопровода.
- ✓ Пеларгоновая кислота, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$.

Модельные растворы готовили многократным разбавлением исходных рабочих растворов, полученных растворением точных навесок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Точную навеску, содержащую во всех случаях 10 г исследуемого элемента, переносили в мерную колбу объемом 100 мл, растворяли и доводили до метки дистиллированной водой. Из полученных растворов разбавлением готовили растворы с концентрацией 1 г/л, которые и использовали затем при приготовлении модельных растворов с концентрациями 0,2-2,0 мг/л. Для этого переносили рассчитанное количество раствора в мерную колбу объемом 1 л и доводили до метки отстоянной в течение 1 суток водопроводной водой или раствором NaCl указанной выше концентрации. При разбавлениях использовали лабораторную посуду и пипетки 2 класса точности.

В табл. 5 приведены исследованные модельные растворы и определяемые элементы с их содержаниями.

Растворы 30 % азотной кислоты готовили путем разбавления концентрированной кислоты дистиллированной водой.

Таблица 5

Исследованные растворы

№	Модельный раствор	Определяемые компоненты	Содержание компонентов, мг/л
1.	Деионизованная вода с NaCl 0,25 г/л	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	0,2
			0,5
			1,0
			2,0
2.	Водопроводная вода	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	0,2
			0,5
			1,0
			2,0

В работе использовали неупаренную экстракционную фосфорную кислоту из партии, доставленной с предприятия БМУ и с Череповецкого предприятия. Их составы приведены ниже (табл. 6-9), а также в главе 3.

Таблица 6

Содержание растворенных макрокомпонентов в неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоте производства БМУ.

ПОКАЗАТЕЛЬ	РЕЗУЛЬТАТ
P_2O_5 , %	24,50
SO_3 , %	3,90
F, %	-
CaO, %	0,29
Na_2O , %	0,12
K_2O , %	0,06
SiO_2 , %	0,75
Al_2O_3 , %	0,42
Fe_2O_3 , %	0,53
MgO, %	2,20

Таблица 7

Содержание РЗЭ и некоторых других элементов в неупаренной (продукционной) экстракционной фосфорной кислоте предприятия БМУ. Анализ был проведен по заданию ООО «НьюКем Текнолоджи» в ФГУП «ВИМС» методом ИСП-МС на приборе Elan-6100.

Элемент	ЭФК неупаренная, мг/л (ppm)
Ce	49,0
Nd	22,0
La	24,0
Pr	5,70
Gd	3,60
Sm	3,80
Dy	2,30
Eu	0,97
Er	1,30
Yb	1,30
Tb	0,45
Ho	0,46
Tm	0,19
Lu	0,20
Ba	<0,06

Таблица 8

Содержание растворенных макрокомпонентов в неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоте производства ЧЗМУ.

ПОКАЗАТЕЛЬ	РЕЗУЛЬТАТ
P_2O_5 , %	26,6
SO_3 , %	2,0
F, %	1,8
CaO, %	0,1
Na_2O , %	0,06
K_2O , %	0,01
SiO_2 , %	1,1
Al_2O_3 , %	0,44
Fe_2O_3 , %	0,26
MgO, %	0,053

Таблица 9

Содержание РЗЭ и некоторых других элементов в неупаренной (продукционной) экстракционной фосфорной кислоте производства ЧЗМУ. Анализ был проведен по заданию НИУИФ в ГЕОХИ РАН методом ИСП-МС на приборе Element-XF.

Элемент	ЭФК неупаренная, мг/л (ppm)
Ce	311
Nd	158
La	128
Pr	42,0
Gd	28,0
Sm	27,0
Dy	16,0
Eu	8,3
Er	7,0
Yb	4,0
Tb	3,6
Ho	2,8
Tm	0,76
Lu	0,48
Ba	178

2.5 Методики проведения экспериментальных исследований

2.5.1 Исследование растворов на основе деионизованной воды

Предложенная нами методика экспериментов состояла в следующем. 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 (рентгенопрозрачную полиэтилентерефталатную пленку с низкой смачиваемостью водой) толщиной 6 мкм. На пленку в районе отверстия на торце держателя помещали микрогранулу сорбента, которую фиксировали в фокусе микроскопа, следя за всеми манипуляциями на экране компьютера. Проводили изменение фокуса рентгеновской линзы на зерно сорбента с помощью X-Y-Z подвижки для того, чтобы вся гранула оказалась в потоке первичного рентгеновского излучения. Все эти манипуляции занимали не более 1-2 минут. Проводили съемку спектра флуоресценции исходного сорбента (холостой опыт) как показано на рис. 4 при следующих условиях: напряжение на аноде – 30 кВ, ток – 100 мкА, время набора – от 100 с до 300 с. С использованием микродозатора покрывали микрогранулу каплей анализируемого раствора объемом 1 мкл, как это показано на рис. 5. При работе с модельными растворами оставляли указанную каплю 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, где след от высыхания капли был наиболее отчетливо виден под микроскопом. После проведения анализа, зерно сорбента помещали в сосуд для сбора и регенерации отходов сорбционного материала, пленку заменяли и проводили новый аналитический эксперимент. При работе с реальной водопроводной водой проводили разработанные нами дополнительные манипуляции, которые описаны в следующем разделе.

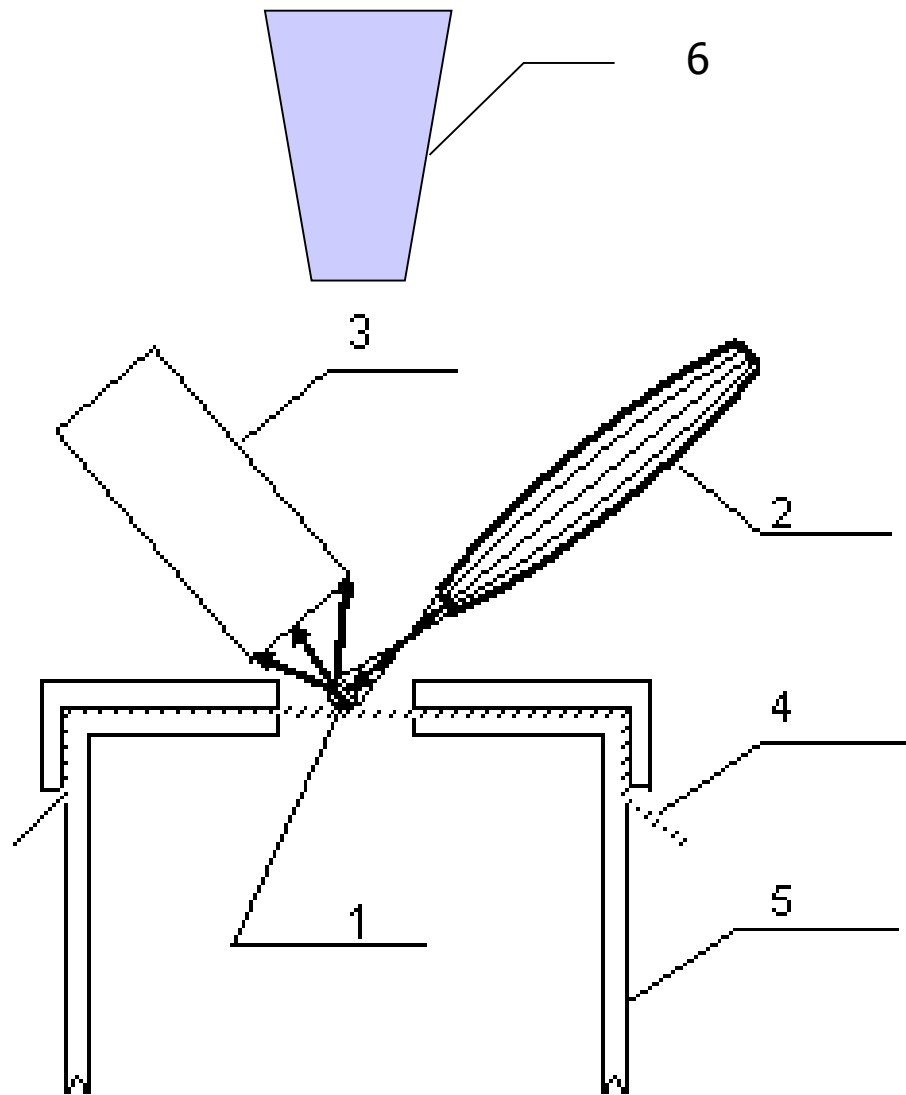


Рис. 4. Схема получения спектра флуоресценции.

1 – зерно сорбента, 2 – поликапиллярная линза, 3 – полупроводниковый детектор, 4 – майларовая пленка, 5 – держатель образца (цилиндр из фторопласта), 6 – цифровой микроскоп.

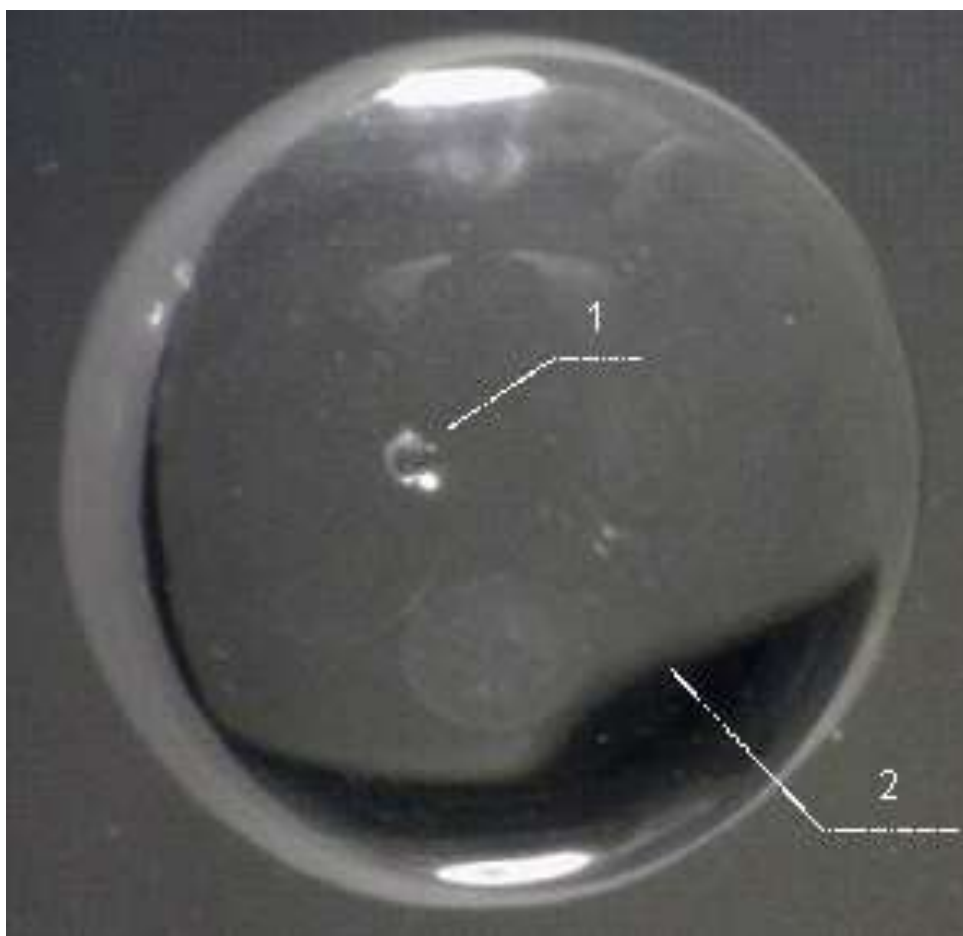


Рис. 5. Зерно сорбента (1) в исходной микрокапле (2) анализируемого раствора.

2.5.2 Исследование растворов на основе водопроводной воды

Методика, разработанная нами [127] и описанная далее в главе 3 была использована в работе. Она состояла в следующем: 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 ввести от 1 до 5 % концентрированной азотной или хлорной кислоты или брать эту каплю из анализируемого раствора, в который предварительно ввели азотную или хлорную кислоту до достижения её концентрации от 1 до 5 %.

Смазывание рентгенопрозрачной гидрофобной пленки нерастворимым в воде и водных растворах жидким поверхностно активным веществом препятствует адсорбции компонентов анализируемого раствора, а применение азотной или хлорной кислоты, концентрирующейся в ходе испарения капли, позволяет одновременно достигать двух результатов: разрушать водорастворимые поверхностно-активные вещества, содержащиеся в исходном анализируемом растворе, и не давать осаждаться микро- и нанокристаллам малорастворимых примесей на поверхности пленки. Данные кислоты не содержат в своем составе элементов, мешающих определению. При этом использование азотной кислоты предпочтительнее, так как она содержит только легкие элементы, которые не определяются методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. В качестве нерастворимых поверхностно-активных веществ предпочтительным является использование любой из гомологического ряда жирных органических кислот от пентановой (валериановой) кислоты до нонановой (пеларгоновой) кислоты). Данные кислоты полностью нерастворимы в воде, что является необходимым условием для использования предложенной методики.

2.5.3 Прямой анализ экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в объеме раствора и в микрокапле

Описанное выше устройство, изготовленное из фторопластового цилиндра и майларовой пленки, переворачивали, и в такую ячейку заливали примерно 8 мл анализируемого раствора (концентрированной фосфорной кислоты). Образец ставили под сфокусированный пучок и снимали спектр РФА обычным способом.

При анализе единичной микрокапли использовали схему анализа, показанную выше на рис. 4, за исключением того, что на рентгенопрозрачную (майларовую) пленку наносили и анализировали микрообъем, накрываемый полностью первичным пучком.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Макетный и опытный образцы спектрометров

Макетный и опытный образцы спектрометров, собранные в настоящей работе, отличались рентгенооптическими системами с разными фокусными пятнами, разными типами детектирующих устройств, а также системой позиционирования образца (ручное и моторизованное). Но главное отличие состояло в описанных ниже в настоящем разделе дополнительных опциях, обеспечивающих возможность анализа единичной микрокапли.

Основной концепцией при разработке данного спектрометра было использование малогабаритных, безопасных источников рентгеновского излучения мощностью рентгеновских трубок 3-5 Вт с одной стороны и чтобы была возможность проведения микроанализа с размерами рентгеновского зонда в диапазоне 10-50 мкм с другой стороны. Кроме того, использование компактных, недорогих, потребляющих мало энергии комплектующих позволило изготовить автономный РФС с поликапиллярной фокусирующей оптикой не уступающей по чувствительности промышленным стационарным ЭДРФС. Такой спектрометр был изготовлен в ИРО с разработкой и изготовлением нестандартных элементов и электронных блоков. Внешний вид РФС с микрофокусным рентгеновским источником совмещенным с высоковольтным блоком питания представлен на рисунках ниже.

Макетный образец спектрометра рис. 6 выполнен на базе микроскопа «Ломо» на который устанавливался двухкоординатный столик с моторизованной подвижкой для позиционирования образца. В данном спектрометре была использована поликапиллярная оптика (линза) с фокальным пятном 10 мкм.

На рис. 7 представлен опытный образец спектрометра на базе доработанного оптического микроскопа с ручным позиционированием образца и укомплектованным поликапиллярной линзой с фокусным пятном 26 мкм.



Рис. 6. Фото макетного образца спектрометра с фокусным пятном 10 мкм.



Рис. 7. Фото опытного образца спектрометра с блоком питания.

Опытный образец спектрометра снабжен источником рентгеновского излучения с возможностью регулирования фокусного пятна на рентгеновской трубке. Данный источник выполнен в виде моноблока, состоящего из высоковольтного источника питания и микрофокусной рентгеновской трубки. Рентгеновская трубка представляет собой четырехэлектродную систему:

- Накал.
- Катод.
- Модулятор.
- Фокусирующая линза.
- Анод.

Цепь накала соединена одним выводом с катодом. Источник питания обеспечивает напряжение накала $\sim 6,3$ В. Анод трубки заземлен. На катод подается регулируемое напряжение – $10\div 40$ кВ. Модулятор определяет ток трубки, он имеет отрицательную полярность от $0\div 100$ В, что соответствует току трубки $0\div 200$ мкА. Фокусирующий электрод имеет потенциал около – 34 кВ, что соответствует разности потенциала в 6 кВ, при этом обеспечивается наилучшая фокусировка. Благодаря использованию специальной фокусирующей системы, обеспечивается высокая стабильность положения фокусного пятна на аноде рентгеновской трубки.

Функционально блок питания выполнен из трех инверторов, один из которых обеспечивает напряжение накала и модулятора, два других обеспечивают анодное напряжение и фокусирующее напряжение. Все источники имеют развязку по высокому напряжению и цепи обратной связи для регулировки выходных напряжений.

Полупроводниковый детектор SDD с разрешением – 128 эВ фирмы “Amptek” с Пельтье охлаждением.

Цифровой оптический микроскоп Dino-Lite с увеличением 92х.

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.

Использование поликапиллярных линз с маленькими фокусными пятнами, позволяет достичь высокой абсолютной локальной чувствительности 10^{-12} - 10^{-14} г.

Эксперименты, результаты которых изложены в данной работе, были проведены с использованием этих спектрометров при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и токе 100 мкА.

3.2 Программа сбора и обработки спектров флуоресценции

Для управления спектрометрами нами была разработана оригинальная программа в которой впервые была использована процедура восстановления первичного спектра рентгеновской трубки для расчета содержания элементов, предложенная в ИРО [57]. Принципиальным отличием данного алгоритма является то, что излучение рентгеновской трубки рассчитывается на основе реального спектра, прошедшего через поликапиллярную систему и всевозможные фильтры, которые значительно искажают первоначальную форму спектра рентгеновской трубки. Также программа позволяет проводить обработку и анализ спектров характеристического рентгеновского излучения, получаемого из измерительного тракта детектора рентгеновского излучения, управления спектрометрическим трактом и высоковольтным блоком питания. Программа состоит из нескольких модулей с одним интерфейсом рис. 8. 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).

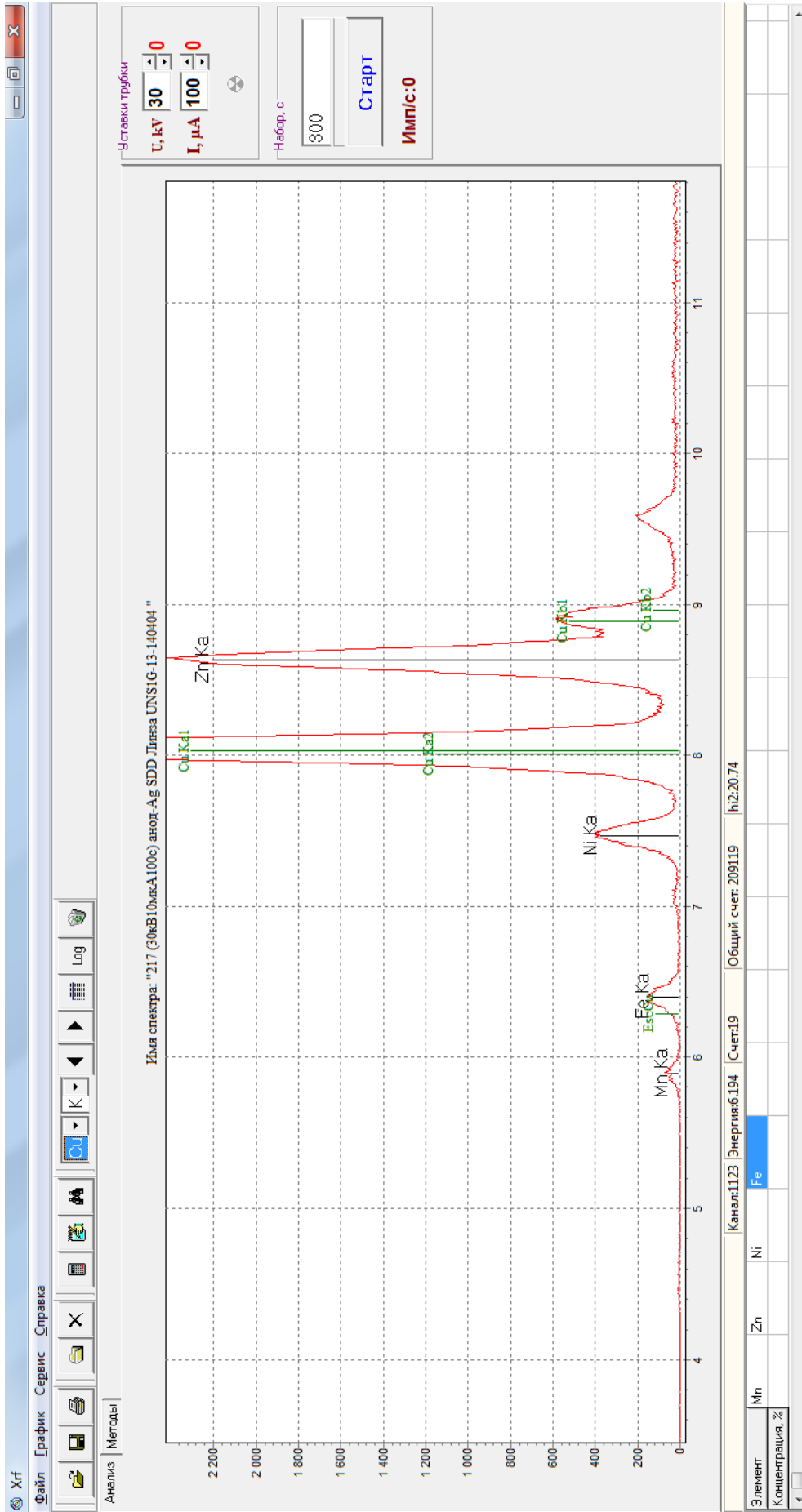


Рис. 8. Интерфейс программы Xrf.

Программное обеспечение предназначено для выполнения следующих основных функций:

- управление АЦП полупроводникового детектора;
- управление высоковольтным источником питания рентгеновской трубки;
- набор и отображение спектра;
- отображение маркеров серий линий характеристического излучения элементов;
- изменение масштаба отображения спектра;
- наложение спектров;
- сохранение накопленных спектров с возможностью дальнейшей обработки;
- отображения спектра рентгеновского излучения в разных форматах;
- идентификации серий линий характеристического излучения элементов;
- идентификации пиков вылета и суммарных пиков;
- ведение протокола;
- сохранение результатов обработки;
- энергетической калибровки ПО;
- расчета элементного состава образца на основе восстановленного спектра первичного излучения;
- восстановление первичного спектра рентгеновского излучения по рассеянному спектру.

3.2.1 Метод фундаментальных параметров

Метод фундаментальных параметров позволяет проводить количественный анализ проб неизвестного состава (с некоторыми ограничениями) кроме того простота работы аналитика являются основными достоинствами метода. Ограничения связаны с необходимостью учета концентраций тех элементов в образце, линии которых не видны на спектре по разным причинам. При

проведении анализа на воздухе флуоресцентное излучение легких элементов сильно поглощается воздушной средой и окном детектора, что препятствует их определению. Обойти данное ограничение возможно использованием вакуумированных камер либо продувкой гелием участка образец-детектор.

Реализованный в программе расчетный код построен на версии метода фундаментальных параметров (МФП) в оригинальной трактовке Шермана [128] с коррекцией матричных эффектов. В качестве исходных данных используются, как абсолютные величины интенсивностей основных линий характеристического излучения (в случае 100 % нормировки), так и относительные величины интенсивностей, нормированные на величину интенсивности основных линий "чистого" элемента (относительные интенсивности). Интенсивности основных линий характеристического излучения определяются из экспериментального спектра в результате применения процедуры деконволюции методом наименьших квадратов. В результате применения процедуры деконволюции, совместно вычисляются интегральные интенсивности по каждому элементу и параметры кусочно-линейной аппроксимации фона.

В качестве базисных функций используются распределения Гаусса для линий характеристического излучения и кусочно-линейные функции для аппроксимации непрерывного фона.

Согласно [128] связь между интенсивностью отдельной линии характеристического излучения и концентрацией элемента определяется выражением:

$$I(E_i) = k_i \text{eff}(E_i) C_i \int_{E_{edjci}}^{E_{\max}} \frac{Sp(E) \mu_i(E)}{\mu'_s(E) + \mu''_s(E_i)} \left[1 + \sum_j C_j D_{ij}(C, E) \right] \frac{dE}{E^2}, \quad (3),$$

где:

$$\mu'_s(E) = \sum_{j=1}^N C_j \mu_j(E) \csc(\phi);$$

$$\mu_s''(E_i) = \sum_{j=1}^N C_j \mu_j(E_i) \csc(\psi);$$

i – индекс основной характеристической линии i -го элемента;

$j, j=1 \dots N$ – индекс суммирования по всем матричным элементам;

C_i – концентрация i -го элемента;

E_{edjei} – энергия края поглощения основной линии i -го элемента;

E – энергия падающего рентгеновского излучения;

E_i – энергия основной характеристической линии i -го элемента;

φ – угол падения рентгеновского излучения;

ψ – угол рассеянного на детектор излучения;

k_i – коэффициент нормировки, зависит от условий эксперимента;

$\mu_i(E)$ – массовый коэффициент поглощения излучения в i -ом элементе;

$D_{ij}(C, E)$ – коэффициент подвозбуждения основной характеристической линии i -го элемента всеми характеристическими линиями остальных элементов;

$eff(E_i)$ – эффективность регистрации детектора.

Концентрации всех матричных элементов определяются из решения дискретного аналога трансцендентной системы уравнений (1) методом последовательных итераций.

При 100 % нормировке предполагается, что $k_i = \text{const}$ для всех $i, i=1 \dots N$. Значение коэффициента нормировки определяется после проведения каждой итерации из условия:

$$\sum_{i=1}^N C_i = 1$$

3.2.2 Метод относительных интенсивностей

Интенсивность отдельной линии характеристического излучения "чистого" элемента определяется выражением:

$$P(E_i) = k_i \text{eff}(E_i) \int_{E_{edjei}}^{E_{\max}} \frac{Sp(E)\mu_i(E)}{(\mu_i(E)\csc(\phi) + \mu_i(E_i)\csc(\psi))E^2} dE, \quad (4)$$

Разделив соотношение (3) на (4) получим выражение для относительной интенсивности:

$$R_i = \frac{I_i}{P_i} = C_i \frac{\int_{E_{edjei}}^{E_{\max}} \frac{Sp(E)\mu_i(E)}{\mu'_s(E) + \mu''_s(E_i)} \left[1 + \sum_j C_j D_{ij}(C, E) \right] \frac{dE}{E^2}}{\int_{E_{edjei}}^{E_{\max}} \left(\frac{Sp(E)\mu_i(E)}{\mu_i(E)\csc(\phi) + \mu_i(E_i)\csc(\psi)} \right) \frac{dE}{E^2}}, \quad (5)$$

Теперь правая часть (5) не зависит от коэффициента нормировки и значения эффективности. При определении концентраций из дискретного аналога системы (5) не требуется проводить нормировку. При работе с относительными величинами интенсивностей, в отличие от 100 % нормировки, точность определения концентраций менее чувствительна к погрешностям исходных данных. Погрешности могут иметь место в определении интенсивностей при деконволюции, при вычислении падающего спектра рентгеновского излучения и эффективности регистрации, в используемых табличных величинах (массовых коэффициентах поглощения, вероятностях испускания характеристических линий, флуоресцентного выхода) и самое главное при не полном определении интенсивностей элементов содержащихся в пробе.

Определение интенсивности основной линии «чистого» элемента.

Несмотря на очевидные преимущества, применение метода относительных интенсивностей сопряжено с определенными трудностями – необходимы:

- высокая степень воспроизводства экспериментальных интенсивностей;
- наличие экспериментальных данных по интенсивностям «чистых» элементов.

К сожалению, наличие стандартных образцов со 100 % содержанием одного элемента не всегда доступно. В этом случае можно воспользоваться методом выделения «чистой» интенсивности определенного элемента из спектра

стандартного образца с известным составом, при условии достаточно высокого содержания в нём данного элемента. Подставив в выражение (3) известные значения концентраций, запишем (3-4) в виде:

$$I(E_i)_{measd} = k_i \text{eff}(E_i) I(E_i)_{calcd}, \quad P(E_i)_{measd} = k_i \text{eff}(E_i) P(E_i)_{calcd}$$

откуда получим выражение для "чистой" интенсивности:

$$P(E_i) = P(E_i)_{measd} = \frac{I(E_i)_{measd}}{I(E_i)_{calcd}} P(E_i)_{calcd}, \quad (6)$$

Экспериментальным подтверждением данного метода является факт постоянства величины $P(E_i)$ независимо от состава стандартного образца.

3.2.3 Процедура восстановления первичного спектра рентгеновской трубки

Для полноценного количественного анализа проб методом фундаментальных параметров необходимо знание, падающего на образец, энергетического спектра рентгеновского излучения. В работе [129] предложен способ моделирования спектра рентгеновской трубки для массивного анода. Однако первоначальная форма спектра РИ, испускаемого анодом рентгеновской трубки, претерпевает значительные искажения из-за присутствия в спектрометрическом тракте различного рода фильтров, коллиматоров, в том числе и поликапиллярной рентгеновской оптики, процессов рассеяния в среде на дистанции анод-образец-детектор, что в итоге значительно загроубляет точность МФП.

В разработанной нами программе используется метод восстановления спектра РИ на основе обработки экспериментальной спектрометрической информации, полученной в результате рассеяния РИ на легких мишенях. Данный метод был предложен и опробован на разных моделях спектрометров в ИРО. Идея восстановления спектра РИ падающего на образец заключается в предположении о пропорциональности количества попадающих на детектор квантов к количеству рассеянных от поверхности легкого образца квантов

когерентного и комптоновского рассеяния (поглощение излучения в образце предполагается незначительным).

Связь между спектром рассеяния на легких мишенях $N(E)$ и падающим на образец спектром РИ $Sp(E)$ можно представить в виде выражения:

$$N(E) = eff(E) \left[\int_{E_0}^{E_{max}} f(E, E') \frac{\partial \sigma^{коз}}{\partial \Omega}(\alpha, E') Sp(E') dE' + \int_{E_0 - \Delta E_0}^{E_{max} - \Delta E_{max}} f(E, E^c) \frac{\partial \sigma^{нк}}{\partial \Omega}(\alpha, E') Sp(E') \left(\frac{E'}{E^c} \right)^2 dE^c \right], \quad (7)$$

где:

$$E^c(\text{эВ}) = 12398.1/\lambda_c(\text{Å}), \quad (8);$$

E' – энергия спектра падающего на образец РИ;

E_0 – энергия максимального края поглощения легкой мишени;

E_{max} – энергия, соответствующая напряжению анода РТ;

λ_c – длина волны Комптоновского рассеяния на угол $\alpha = \varphi + \psi$;

$$\lambda_c = \lambda + 0.0242626(1 - \cos(\alpha));$$

λ – длина волны падающего на образец РИ;

$$\frac{\partial \sigma^{коз}}{\partial \Omega}(\alpha, E'), \quad \frac{\partial \sigma^{нк}}{\partial \Omega}(\alpha, E^c), \quad (9)$$

(9) – средневзвешенные по химическому составу мишени дифференциальные сечения когерентного и Комптоновского рассеяния [130];

$f(E, E')$ – функция разрешения детектора, в настоящей работе предполагается:

$$f(E, E') = \frac{\exp\left\{-\frac{(E - E')^2}{2\sigma(E)^2}\right\}}{\sqrt{2\pi}\sigma(E)}, \quad (10)$$

$\sigma(E)$ – дисперсия распределения Гаусса;

$$eff(E) = \tau_{Si}(E) \frac{1 - \exp[-\rho_{Si}\mu_{Si}(E)d_{Si}]}{\mu_{Si}(E)} \prod_{i=1}^2 \exp[-\rho_i\mu_i(E)d_i] \frac{S_{dem}}{4\pi d_{air}^2}, \quad (11)$$

где индекс $i = 1, 2$ обозначает соответственно слои воздуха и Ве;

d_i – толщина i -го слоя;

$\tau_{Si}(E)$ – коэффициент фотоэлектрического поглощения в слое кремния;

S_{dem} – площадь окна детектора.

Выражение (7) представляет собой уравнение Фредгольма 1-го рода.

Численное нахождение из (7) распределения $Sp(E)$ представляет собой некорректно поставленную задачу. Приближенное решение данной проблемы возможно получить применив метод регуляризации Тихонова [131].

Дискретный аналог уравнения (7):

$$N(E_i) = \sum_{j=1}^{n-1} \left[\sum_{l=1}^6 \left(\eta_{1l} \frac{\partial \sigma^{koz}}{\partial \Omega}(\alpha, E'_j) Sp(E'_j) + \eta_{2l} \frac{\partial \sigma^{koz}}{\partial \Omega}(\alpha, E'_{j+1}) Sp(E'_{j+1}) \right) f(E_i, E_{jl}) w_l g_j \right] + \sum_{j=1}^{n-1} \left[\sum_{l=1}^6 \left(\eta_{1l} \frac{\partial \sigma^{mk}}{\partial \Omega}(\alpha, E'_j) \left(\frac{E'_j}{E_j^c} \right)^2 Sp(E'_j) + \eta_{2l} \frac{\partial \sigma^{mk}}{\partial \Omega}(\alpha, E'_{j+1}) \left(\frac{E'_{j+1}}{E_{j+1}^c} \right)^2 Sp(E'_{j+1}) \right) f(E_i, E_{jl}^c) w_l g_j^c \right], \quad (12)$$

где:

$E_i, i=1, ne$ – дискретная энергетическая шкала анализатора;

ne – количество рассматриваемых каналов анализатора $E_0 \leq E_i \leq E_{max}$;

$E'_j, j=1, n$ – дискретная энергетическая шкала для искомого спектрального распределения, $E_1 = E'_1, E_{ne} = E'_n, n < ne$;

$E_j^c, j=1, n$ – дискретная комптоновская энергетическая шкала (8);

$\eta_{1l} = 0,5(1 - \eta_l), \eta_{2l} = 0,5(1 + \eta_l)$ – линейные функции формы,

η_l – точки интегрирования для квадратуры Гаусса 6-го порядка ($-1 < \eta_l < 1, l = 1, 6$),

w_i – соответствующие весовые коэффициенты [132],

$$E_{jl} = \eta_{1l} E'_j + \eta_{2l} E'_{j+1},$$

$$E_{jl}^c = \eta_{1l} E_j^c + \eta_{2l} E_{j+1}^c,$$

$$g_j = 0,5(E'_{j+1} - E'_j),$$

$$g_j^c = 0,5(E_{j+1}^c - E_j^c).$$

Выражение (12) можно записать в матричном виде:

$$N(E_i) = \sum_{j=1}^n A_{ij} Sp(E'_j), \quad (13),$$

где $i = 1 \dots ne$, матрица A_{ij} составлена из сомножителей (12) при членах $Sp(E_j)$.

Численная реализация решения.

Решение системы алгебраических уравнений (13) ищется посредством минимизации квадратичного функционала χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{ne} \left[\frac{N(E_i) - \sum_{j=1}^n A_{ij} Sp(E'_j)}{N(E_i)} \right]^2 + r \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 Sp}{\partial E'^2} \right)_i^2;$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial Sp_k} = \sum_{i=1}^{ne} \frac{(N_i - \sum_{j=1}^n A_{ij} Sp_j) A_{ik}}{N_i} + r^* (Sp_{k-1} - 2Sp_k + Sp_{k+1}) = 0, \quad (14)$$

где $k = 1, \dots, n$,

$r, r^* > 0$ – параметры регуляризации, обеспечивающие гладкость решения системы (14). Выбор величины $r^* \approx 1$ является компромиссом между гладкостью полученного решения и точностью определения концентраций при использовании восстановления спектра в процедуре МФП.

Решение системы (14) находилось следующим способом, вместо системы алгебраических уравнений (14) рассматривалась система обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dSp_k}{dt} = \sum_{i=1}^{ne} \frac{(N_i - \sum_{j=1}^n A_{ij} Sp_j) A_{ik}}{N_i} + r^* (Sp_{k-1} - 2Sp_k + Sp_{k+1}) = 0, \quad (15)$$

$$Sp_k \geq 0, k = 1, \dots, n.$$

Данный метод решения системы (14) по сути является итерационным, где в качестве количества итераций фигурирует параметр времени t . При $t \rightarrow \infty$ решение системы (15) приближается к решению системы (14)

Для решения системы уравнений (15) применялась явная устойчивая разностная схема с автоматическим выбором шага по времени [133].

В следующем подразделе (3.2.4) приведены примеры восстановления спектра рентгеновской трубки (РТ), где в качестве отражателя были использованы различные материалы. Также даны рассчитанные, предложенным способом, содержания различных образцов.

3.2.4 Примеры восстановления спектров РТ и количественного анализа проб методом фундаментальных параметров

На рис. 9-10 представлены результаты восстановления спектров РИ по данным рассеянного излучения для спектрометра с различными характеристиками спектрометрического тракта. На рис. 9 (а и б) представлены рассеянные и восстановленные спектры рентгеновской трубки с анодом из серебра. В качестве материала рассеивателя был использован тефлон и дистиллированная вода. Углы падения и отражения – 90° и 45° , соответственно. Толщина бериллиевого окна – 25 мкм, расстояние между образцом и окном детектора – 15 мм, используемая поликапиллярная оптика – полулинза.

Восстановленный спектр на рис. 10 для спектрометра со следующими характеристиками спектрометрического тракта: молибденовый прострельный анод с поликапиллярной линзой, угол падения φ – 45° , угол отражения ψ – 45° , детектор «Amptec» (толщина бериллиевого окна – 8 мкм, слой кремния – 0,3 мм), расстояние между образцом и окном детектора – 25 мм. Материал рассеивателя – тефлон. Напряжение на аноде рентгеновской трубки – 30 кВ.

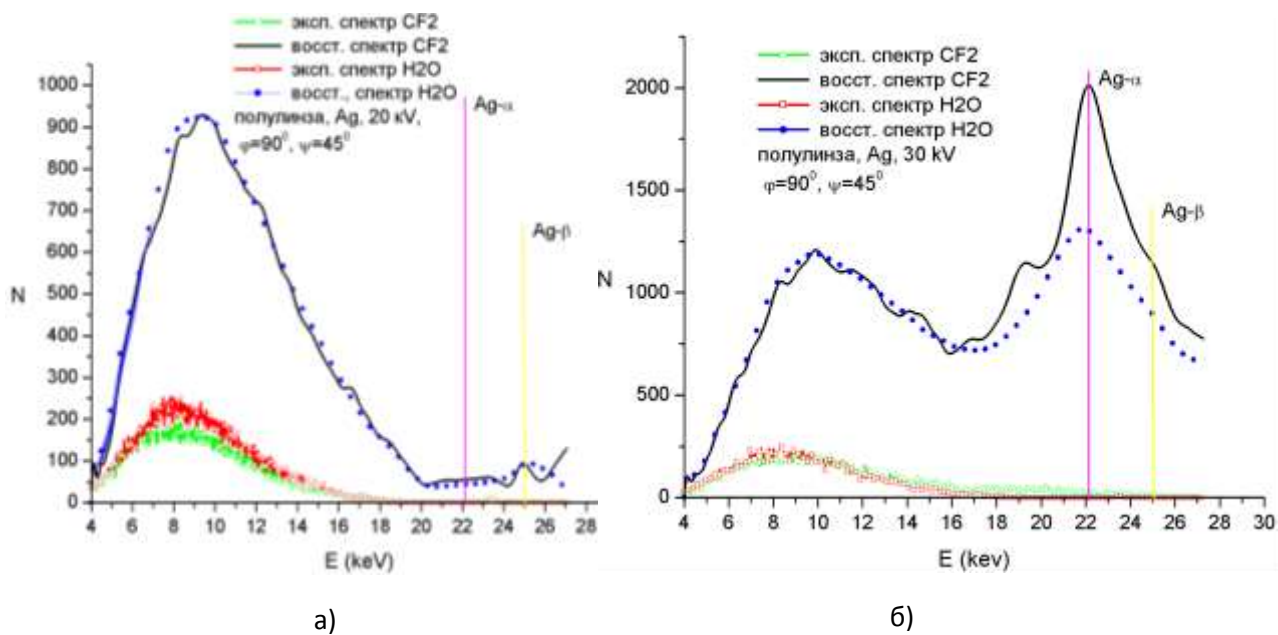


Рис. 9. Рассеянные и восстановленные спектры РИ трубки с анодом из Ag при высоком напряжении 20 кВ (а) и 30 кВ (б).

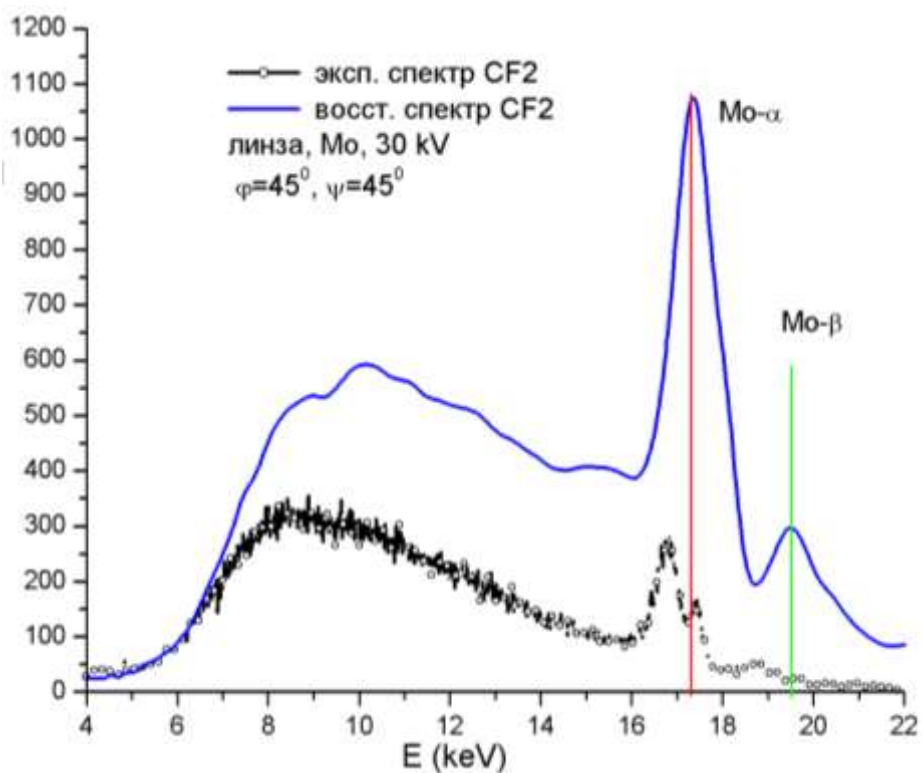


Рис. 10. Восстановленный спектр РИ с анодом трубки из молибдена при напряжении 30 кВ.

В табл. 10 представлены результаты обработки спектров сплава золота 585 пробы МФП при напряжении 20 кВ и 30 кВ. В качестве спектра падающего рентгеновского излучения были задействованы результаты восстановления рассеянного излучения на тефлоне и воде.

Таблица 10

Результаты количественного анализа спектра золота 585 пробы, с использованием различных спектров падающего рентгеновского излучения

Условия получения спектра рентгеновского излучения	Массовая доля %	
	Cu	Au
Рассеиватель вода, 30 kV	40,520	59,480
Рассеиватель тефлон, 30 kV	42,360	57,640
Рассеиватель тефлон, 20 kV	31,870	68,130
Аттестованное содержание	41,500	58,500

Результаты представленные в табл. 10 свидетельствуют о законности применения восстановленных спектров первичного РИ в процедуре МФП, несмотря на довольно приближенную форму, особенно в области энергий характеристических линий анода рентгеновской трубки рис. 9 (а и б). Вместе с тем неудовлетворительные результаты анализа при использовании спектра РИ, полученного при напряжении анода 20 кВ (рис. 9а), свидетельствуют о высокой степени чувствительности МФП к гладкой составляющей спектра падающего РИ в области энергий до 18 кэВ.

В табл. 11 приведены результаты обработки спектров стандартных сплавов МФП, методом относительных интенсивностей и данные по химическому составу образцов. В качестве спектра падающего РИ были задействованы результаты восстановления рассеянного излучения на тефлоне (рис. 10). Из таблицы видно, что точность определения концентраций увеличивается с ростом содержания элемента в пробе, при $C \geq 10\%$ относительная погрешность не превышает 5 %, при $1\% \leq C < 3\%$ средняя относительная погрешность

составляет 23 %, а при $C \leq 0,7$ % относительная погрешность может превышать 50 %, что по всей видимости связано с ошибкой в вычислении экспериментальных интенсивностей особенно при наличии больших содержаний соседних элементов.

Таблица 11

Результаты количественного анализа стандартных образцов сплавов МФП при 100% нормировке и в относительных интенсивностях.

Способ нормировки	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
212 Хим.*	0	0	0	0	0,030	0,084	55,000	42,900	2,360
100 %	0	0	0	0	0,090	0,790	58,500	38,600	1,970
Отн. инт.**	0	0	0	0	0,048	0,632	56,230	40,710	2,400
217 Хим.	0	0	0	0	1,020	3,930	57,000	32,950	1,830
100 %	0	0	0	0,740	1,780	5,900	59,000	31,400	1,200
Отн. инт.	0	0	0	0,530	0,850	4,450	57,120	32,240	1,830
130-15 Хим.	0,018	0	0,770	0,690	93,720	2,720	0,106	0	0
100 %	0,234	0,057	1,010	1,750	94,200	2,350	0	0	0
Отн. инт.	0,200	0,028	0,942	1,610	94,800	2,270	0	0	0
130-3 Хим.	0	0,255	0,321	0,224	96,240	1,640	0,490	0	0
100 %	0,102	0,275	0,416	1,160	96,600	1,133	0	0	0
Отн. инт.	0,168	0,241	0,381	1,063	96,640	0,090	0,180	0	0
140-4 Хим.	0,620	0	10,040	17,380	69,270	1,760	0	0	0
100 %	0,860	0,239	10,870	17,870	68,300	1,685	0,155	0	0
Отн. инт.	0,860	0,270	10,750	17,430	67,000	1,670	0,243	0	0
94-2 Хим.	0	2,620	17,560	0,390	68,020	9,250	0,290	0	0
100 %	0,247	2,910	17,870	0,710	68,300	9,360	0,213	0	0
Отн. инт.	0,209	2,770	17,690	0,620	66,490	9,080	0,250	0	0

127-2 Хим.	0,126	0,025	0,166	0,370	98,480	0,442	0,004	0	0
100 %	0,331	0,025	0,277	1,400	97,720	0	0	0	0
Отн. инт.	0,300	0,060	0,246	1,280	98,130	0	0	0	0
312а Хим.	2,980	0	10,050	0,534	66,300	19,180	0	0	0
100 %	3,140	0,060	10,400	0,860	65,900	19,590	0,111	0	0
Отн. инт.	2,990	0,033	9,710	0,775	65,200	19,360	0,163	0	0
90 Хим.	0,110	0	21,230	2,010	69,200	6,710	0	0	0
100 %	0,147	0,330	21,500	2,400	69,040	6,310	0,049	0	0
Отн. инт.	0,128	0,306	21,420	2,360	67,250	6,110	0,072	0	0

* – химический анализ.

** – относительные интенсивности.

3.3 Обоснование выбора поликапиллярной оптики для повышения чувствительности РФА

Принципиальным фактором, определяющим выбор оптической системы РФА, является возможность повышения чувствительности анализа, а именно увеличения соотношения сигнал-фон в спектрах рентгеновской флуоресценции. На рис. 11а и рис. 11б представлены спектры первичного излучения рентгеновской трубки при различных дистанциях до окна детектора с медным анодом без линзы и с использованием фокусирующей линзы. Для получения этих спектров использовали схему при которой излучение рентгеновской трубки попадало напрямую на полупроводниковый детектор. Для правильного сравнения соответствующих спектров их нормировали по интенсивностям характеристических излучений анода рентгеновской трубки. Как хорошо видно на рис. 11а тормозное излучение рентгеновской трубки (слева и справа от характеристических $K\alpha$ и $K\beta$ линий меди) в существенной степени фильтруется (поглощается) поликапиллярной линзой. Очевидно, что основной причиной такого эффекта является зависимость критического угла полного внешнего отражения от длины волны, что в свою очередь приводит к тому, что

наибольший коэффициент трансмиссии соответствует определенной области длин волн (энергий) рентгеновского излучения. В соответствии с формулой 1 стр. 14 для мягкой области рентгеновского излучения критические углы большие, поэтому соответствующие фотоны в ходе трансмиссии должны многократно отражаться от внутренних стенок каналов, что с большой вероятностью приводит к их поглощению. Для жесткой области где критические углы чрезвычайно маленькие не выполняется условие полного внешнего отражения (необходима другая геометрия линз).

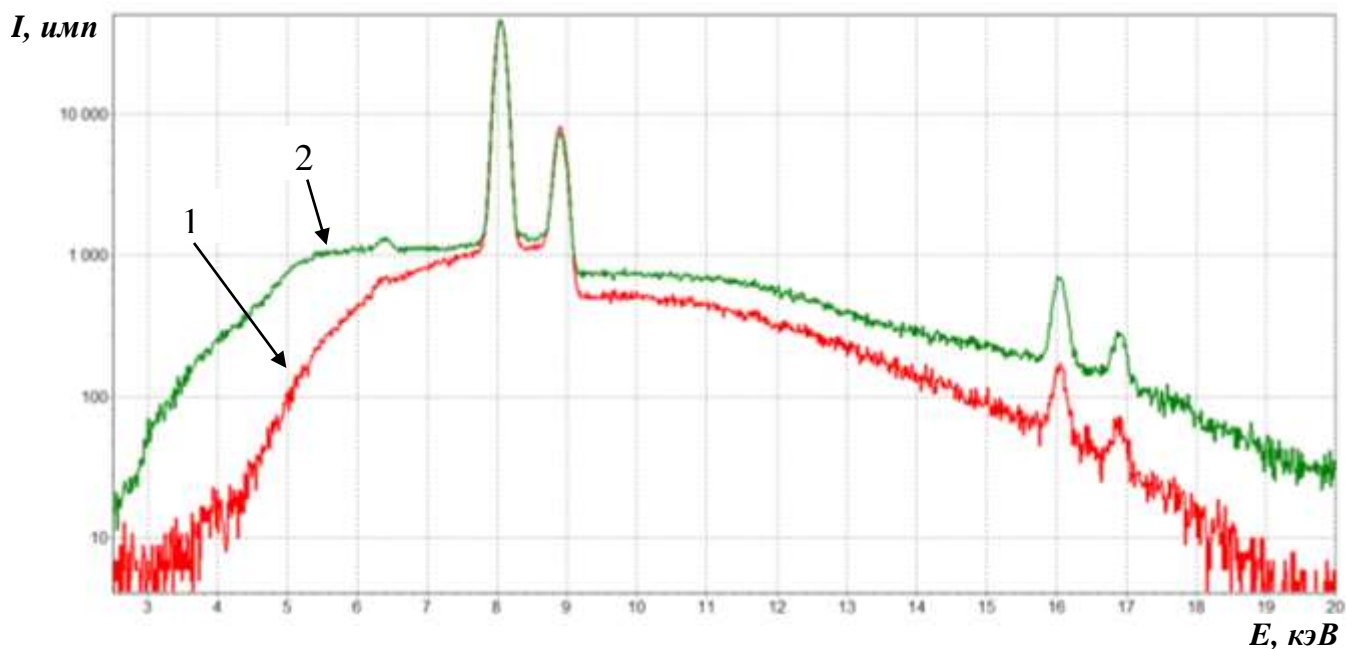


Рис. 11а. Спектры первичного излучения рентгеновской трубки с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2). Ускоряющее напряжение 20 кВ ток 1 мкА, время экспозиции по 100 сек. Расстояние от торца линзы (коллиматора) до детектора 5 мм.

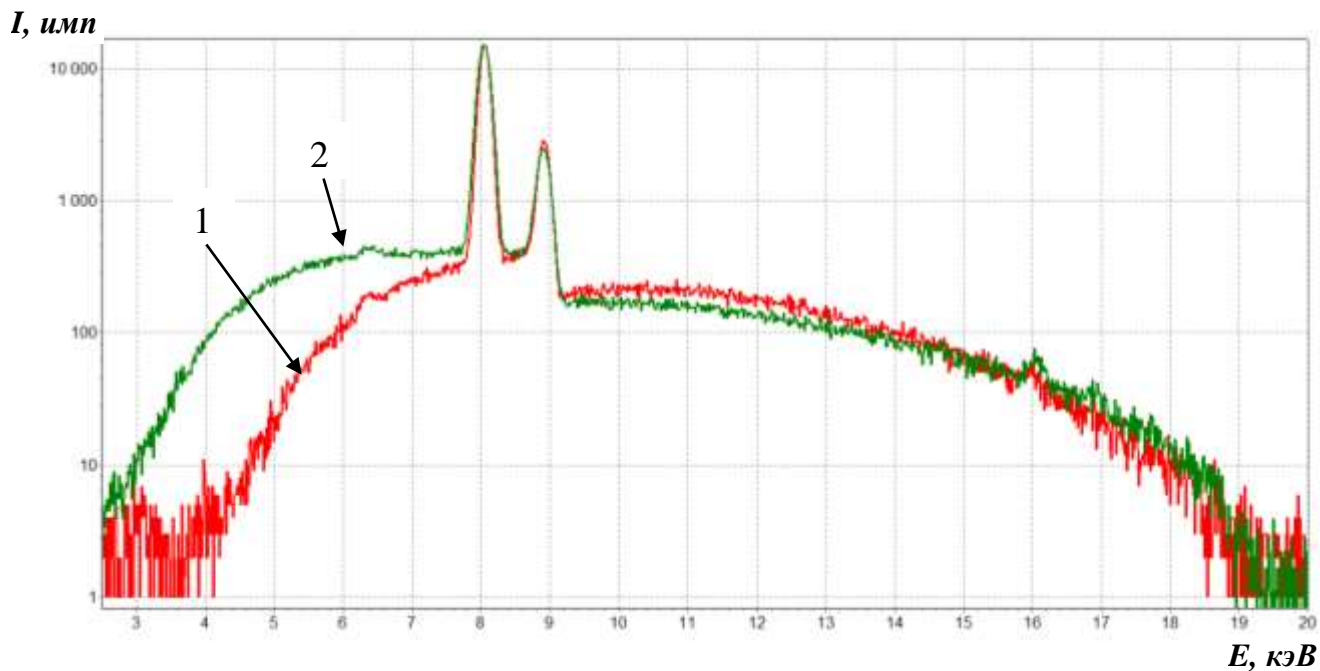


Рис. 11б. Спектры первичного излучения рентгеновской трубки с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2). Ускоряющее напряжение 20 кВ ток 2 мкА, время экспозиции по 100 сек. Расстояние от торца линзы (коллиматора) до детектора 120 мм.

Показанный эффект частичной фильтрации с поглощением тормозного излучения имеющий непрерывный спектр, должен привести к существенному снижению фоновой составляющей в спектрах РФА. В наибольшей степени это относится к фоновой составляющей, определяемой упругим рассеиванием.

Соответствующее экспериментальное доказательство приведено на рис. 12, где приведены спектры рентгеновской флуоресценции одних и тех же растворов полученные с использованием указанных выше оптических схем: с коллиматором и поликапиллярной линзой. Для проведения сравнения по нескольким элементам выбран многокомпонентный раствор, в данном случае, раствор экстракционной фосфорной кислоты, содержащий примеси большого количества элементов. Здесь также сравниваемые спектры пронормированны по пику рассеяния характеристического излучения рентгеновской трубки.

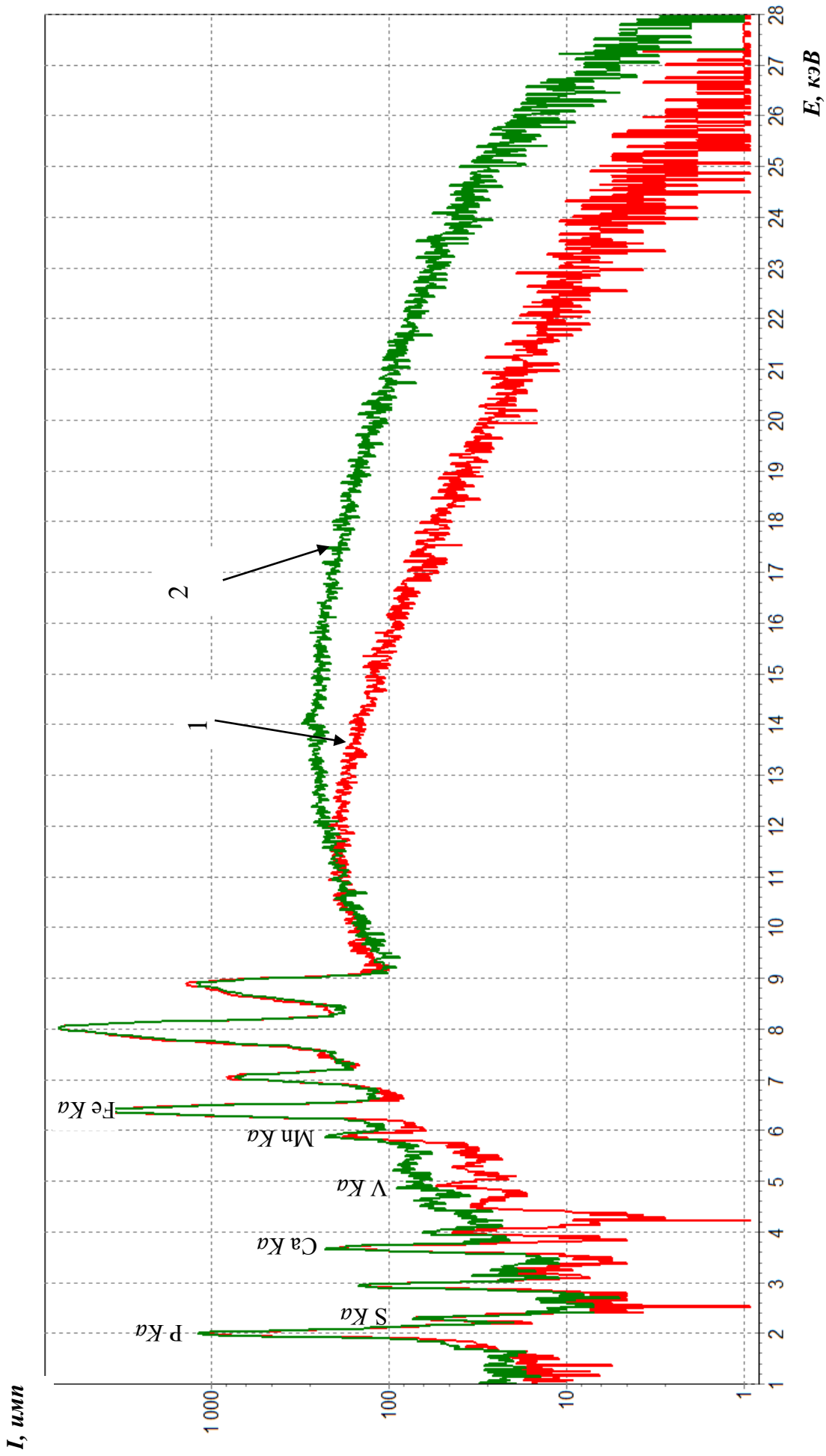


Рис. 12. Спектры флуоресценции исходной кислоты полученные с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мкА.

При рассмотрении спектра в увеличенном масштабе видно, что для многих компонентов соотношение сигнал-фон увеличивается. При рассмотрении спектрального участка в области энергий от 4 до 6 кэВ видно, что использование поликапиллярной линзы позволяет отчетливо увидеть, содержание редкоземельных элементов и других минорных компонентов рис. 13.

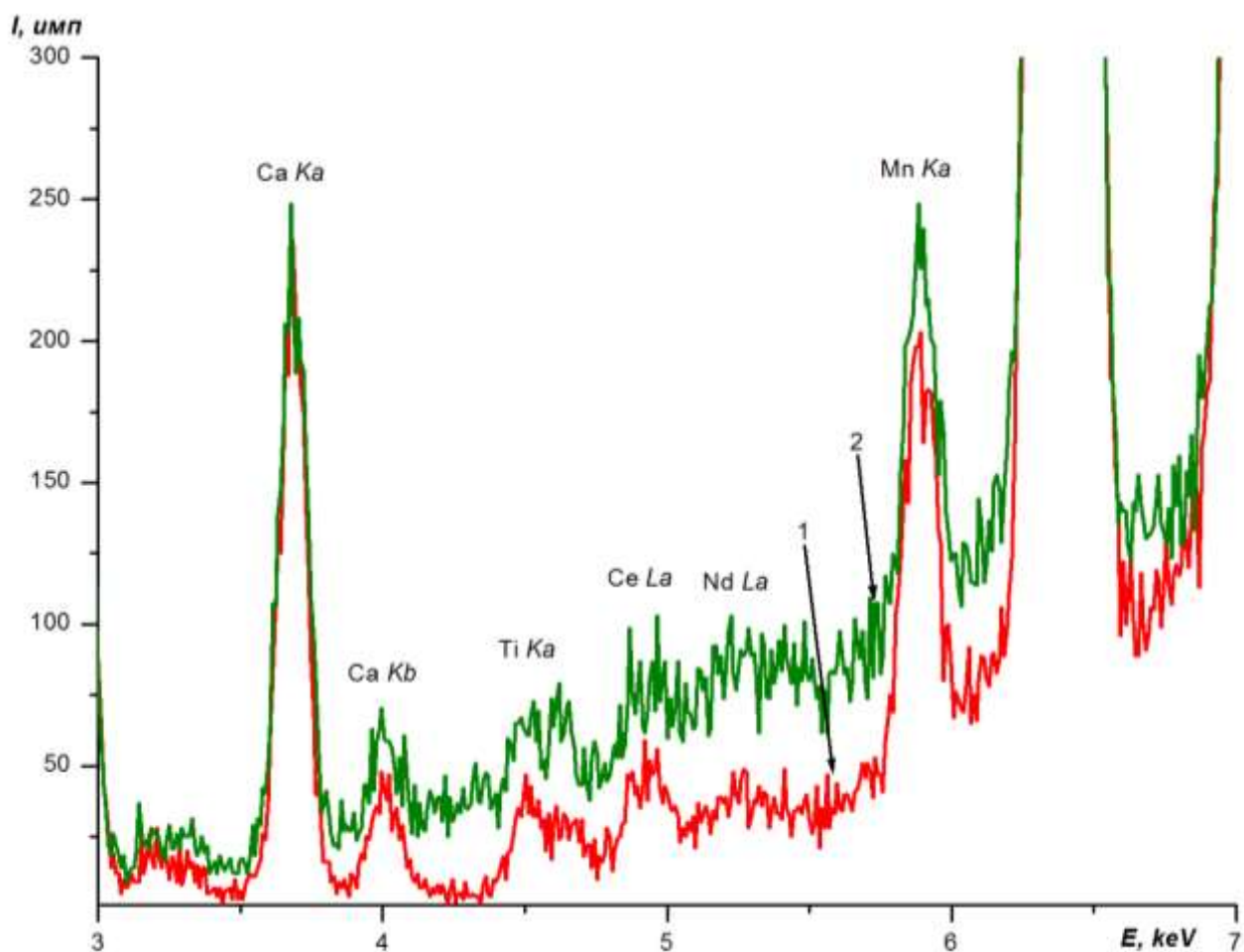


Рис.13. Фрагмент спектров флуоресценции исходной кислоты полученные с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мкА.

До сих пор мы обращали внимание на преимущество поликапиллярной оптики связанное с частичной фильтрацией первичного излучения. Посмотрим

на возможности, связанные с фокусировкой рентгеновского излучения поликапиллярной оптикой, которая позволяет нам захватить расходящееся излучение рентгеновской трубки в некотором угловом диапазоне и направить в чрезвычайно малые объекты. На рис. 14-16 приведены спектры, полученные на двух оптических схемах следующим образом: при использовании линзы анализировали микроскопическую каплю (~ 0,2 мкл) помещенную на майларовую пленку. Фокальное пятно (~ 30 мкм) направляли в центр микрокапли. При использовании коллиматора анализировали большую каплю объемом около 0,5 мл помещенную на ту же пленку. Излучение площадью 6 мм² направляли также в центральную область капли. Здесь мы наблюдаем два эффекта – уменьшение фона и существенное изменение распределения интенсивностей характеристических пиков элементов в исследуемом объекте. При нормировании по линии меди рис. 14 мы видим существенное увеличение интенсивностей по более легким элементам рис. 15. При нормировании по пику железа мы видим заметное уменьшение фона, но интенсивности легких элементов остаются более высокими при использовании поликапиллярной оптики. Нормирование по фосфору рис. 16 наглядно демонстрирует существенное увеличение соотношения сигнал-фон. Два фактора позволяют объяснить наблюдаемые эффекты: с одной стороны, уменьшается толщина анализируемого слоя при использовании сфокусированного излучения это существенным образом уменьшает поглощение особенно в области мягкого рентгеновского излучения. С другой стороны, в случае, когда поток первичного излучения фокусируется на малую площадку, число «центров», рассеивающих или отражающих первичное излучение, при прочих равных условиях ограничена и фон может быть практически приближен к нулю.

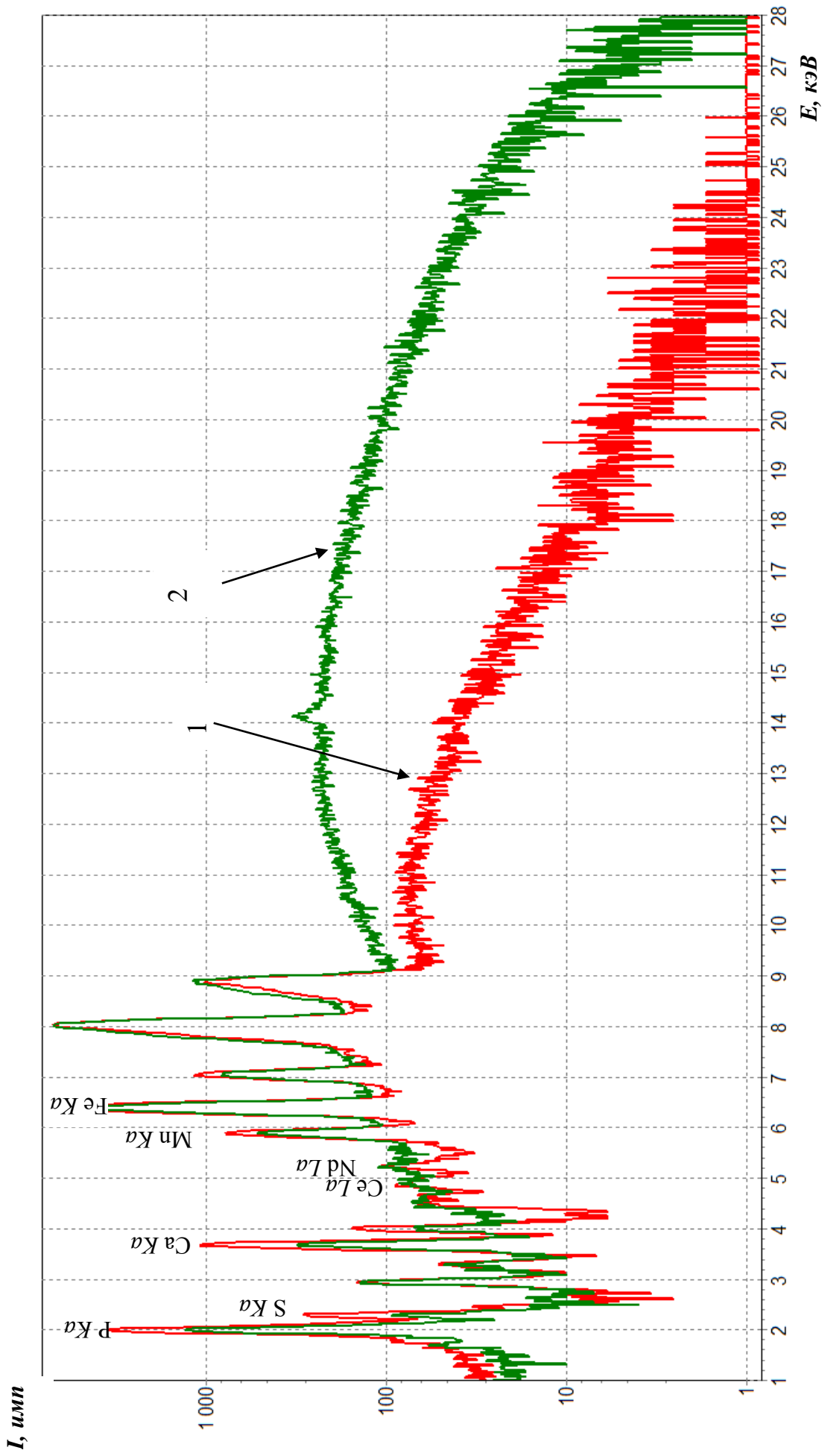


Рис. 14. Спектры флуоресценции исходной кислоты полученной с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мкА. Нормирование по пику линии меди.

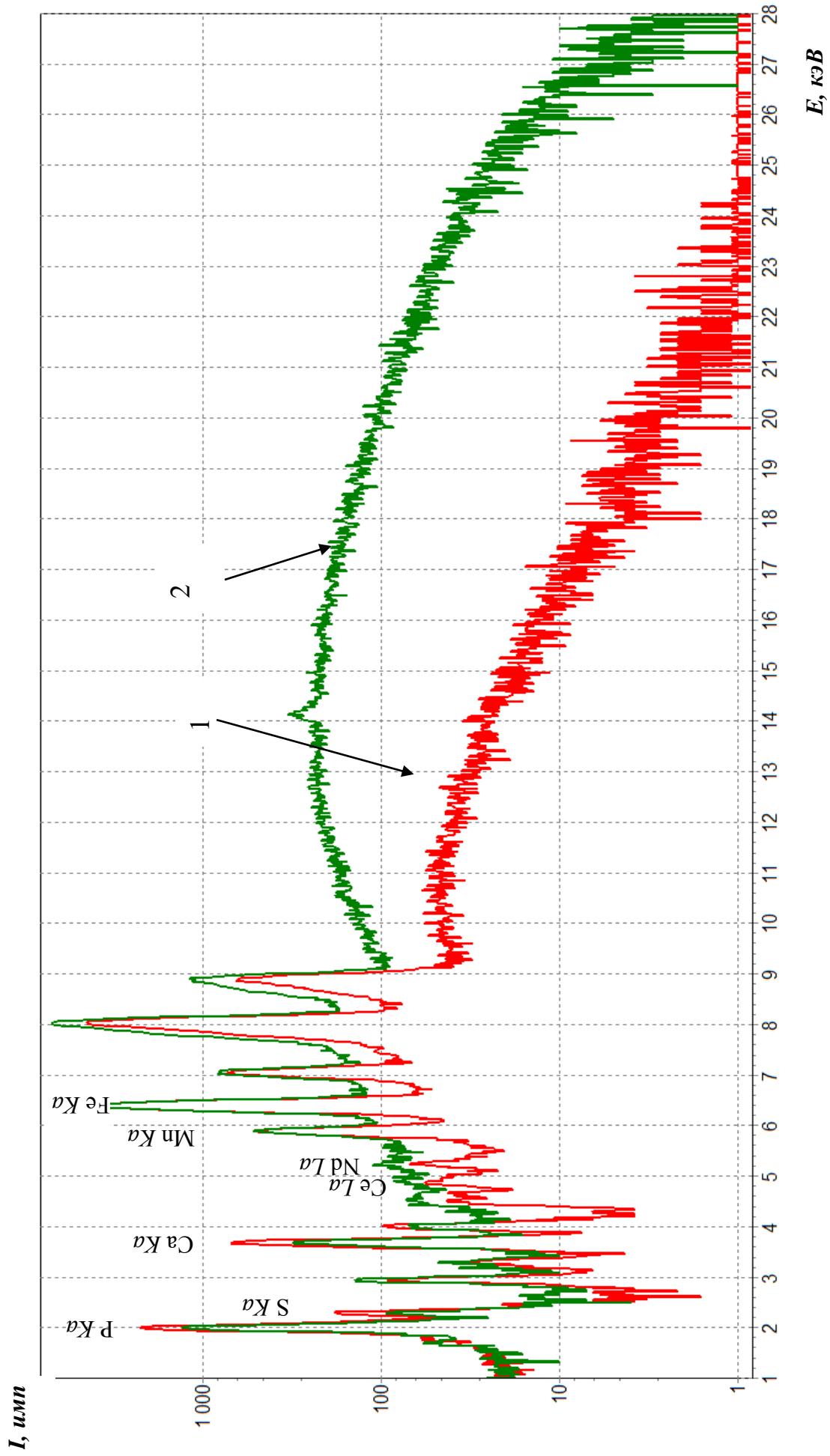


Рис. 15. Спектры флуоресценции исходной кислоты полученные с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мА. Нормирование по линии железа.

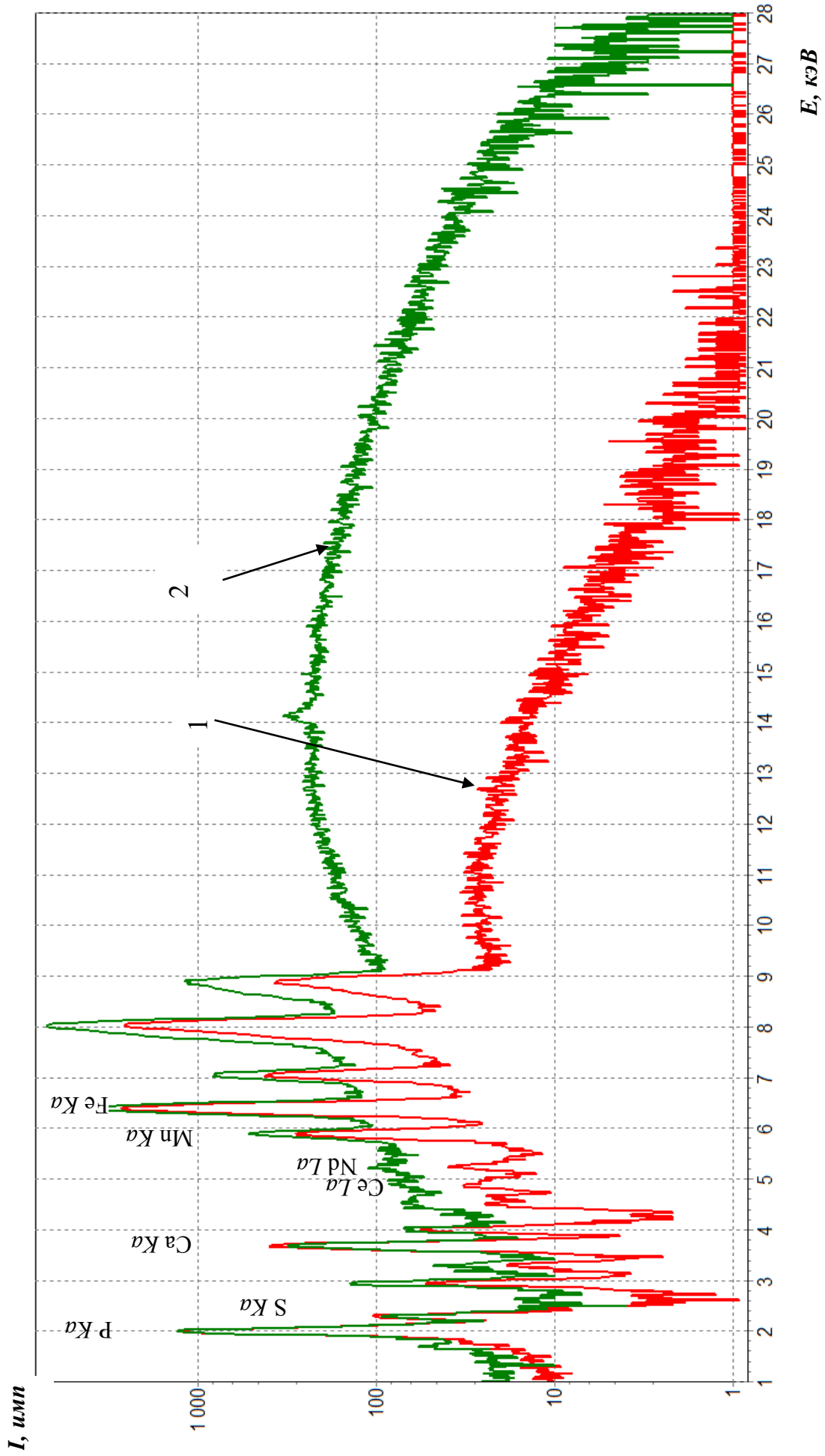


Рис. 16. Спектры флуоресценции исходной кислоты полученными с использованием фокусирующей линзы (спектр 1) и с использованием коллиматора (спектр 2), время экспозиции 1000 сек. Ускоряющее напряжение 30 кВ ток 100 мА. Нормирование по линии фосфора.

Далее в следующем разделе диссертации представлены результаты демонстрирующие возможности и преимущества использования поликапиллярной оптики в анализе растворов.

3.4 Прямой анализ растворов на примере экстракционной-фосфорной кислоты

Представляет интерес экспериментальная апробация показанных выше дополнительных возможности РФА с поликапиллярной оптикой для анализа реальных объектов. Прежде всего, это касается технологических процессов, с растворами, для которых метод рентгенофлуоресцентного анализа, в принципе, привлекателен для проведения оперативного контроля. Однако вовлечению РФА в такой практический обиход до сих пор препятствовали указанные выше трудности применения стандартных методов к растворам. Для апробации возможностей рентгенофлуоресцентного анализа с поликапиллярной оптикой в качестве объекта анализа была выбрана промышленная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), которая представляет собой сложный многокомпонентный раствор, содержащий большое количество макро- и микрокомпонентов. Кроме того, в последнее время к ЭФК проявляется большой интерес как к перспективному источнику редкоземельных металлов (РЗМ), а также как к сырью для получения очищенной кислоты, приближающейся по своим свойствам к термической фосфорной кислоте (ТФК). Разработкой соответствующих технологий в России занимаются многие организации и компании, и зачастую одним из сдерживающих факторов в быстром развитии таких технологий являются проблемы с химико-аналитическим сопровождением.

Исследования были проведены в кооперации с технологами, представляющими научно-технологическую компанию ООО «НьюКем

Текнолоджи». Одна часть работ была связана с обеспечением оперативного анализа в ходе пилотных работ по очистке ЭФК на территории производителя – завода ООО «Еврохим-БМУ» в г. Белореченск Краснодарского края, и была связана с определением основных компонентов в объемах растворов по ходу переработки ЭФК. Другая часть работ проводилась на экстракционной фосфорной кислоте производства Череповецкого завода ОАО «Аммофос», более богатого редкоземельными элементами. Работы проводились на стендовой установке, размещенной на территории НИУИФ (ОАО «ФосАгро», г. Москва), куда доставлялись партии ЭФК с завода. В работах по извлечению РЗМ с одновременной очисткой ЭФК, помимо сотрудников ООО «НьюКем Текнолоджи», участвовали также представители ГЕОХИ РАН и НИУИФ. Наши исследования по РФА с поликапиллярной оптикой были связаны с возможностью анализа единичных микрокапель, о чем было написано выше.

3.4.1 Определение макрокомпонентов ЭФК в объеме раствора

Макетный образец спектрометра использовался для оперативного контроля технологического процесса по переработке ЭФК на территории Белореченского завода.

Технологи использовали метод удерживания кислоты на анионообменных смолах, в соответствии с которым, при пропускании исходной ЭФК (25 % по P_2O_5 для неупаренной ЭФК и 50 % для упаренной продукции) через слой анионита происходило разделение солевых компонентов и самой кислоты, за счет того, что концентрированная фосфорная кислота больше удерживалась ионитом. После выхода солей, кислоту десорбировали водой и процесс повторялся. В задачу анализов входило определение основных компонентов, перечисленных далее и оперативное построение выходных кривых сорбции, что позволяло технологам управлять процессом. Так как выходные кривые строились в координатах относительных концентраций компонентов (C_i/C_{0i}) задача упрощалась, так как не было необходимости определения абсолютных

содержаний аналитов с использованием сложных стандартных растворов. Однако, в начале исследований такие сравнительные анализы были сделаны для того, чтобы убедиться в правильности используемой нами методики. Для этого один из исходных образцов 25 % ЭФК, предварительно проанализированный методами ИСП-АЭС и ИСП-МС в ФГУП ВИМС, был использован нами как раствор сравнения. Далее получаемые нами данные по другой исходной ЭФК и усредненному очищенному технологическому раствору (по 5 параллельным определениям) сравнивались с данными, полученными в лаборатории ИМГРЭ (по заказу технологов) и в аналитической лаборатории Белореченского завода (в рамках независимой аналитической экспертизы со стороны потенциальных заказчиков).

Результаты, представленные в табл. 12, показывают, что достигается соответствие между различными методами анализа на уровне 10-15 %, что вполне удовлетворительно для решения технологических задач.

На рис. 17 представлены выходные кривые для фосфорной кислоты, полученные нами по элементному анализу с определением фосфора, в сравнении с результатами титрования.

Далее на рис. 18 и рис. 19 показаны выходные кривые сорбции-десорбции различных компонентов, которые получались с использованием метода РФА в объеме раствора.

Таблица 12

Результаты анализов исходной и очищенной ЭФК, полученные с помощью различных методов.

	РФА (ИФО, ГЕОХИ)		ИСП–АЭС (ФГУП ИМГРЭ)		Мокрая химия (ОАО «БМУ» Белореченск)	
	исходная*	очищенная	исходная	очищенная	исходная	очищенная
P, %	14,0 ±0,720	10,679 ±0,627	-	-	12,762**	10,291
V, %	0,003 ±0,003	0,003 ±0,003	0,0022 ±0,0004	0,0024 ±0,0004	-	-
Fe, %	0,370 ±0,013	0,241 ±0,022	0,340 ±0,03	0,255 ±0,02	0,369***	0,238
S, %	1,559 ±0,179	0,625 ±0,108	-	-	1,42***	0,898
Ca, %	0,205 ±0,053	0,082 ±0,041	0,196 ±0,01	0,067 ±0,006	0,236***	0,091
Ti, %	0,007 ±0,005	0,005 ±0,004	0,006 ±0,001	0,004 ±0,0008	-	-
Mn, %	0,028 ±0,013	0,007 ±0,006	0,027 ±0,003	0,007 ±0,001	-	-

* - за образец сравнения принимали исходную ЭФК, с содержанием компонентов, определенным методами ИСП-МС и ИСП-АЭС (ФГУП «ВИМС»).

** - Фотометрическое определение фосфора в виде фосфорнованадиевомолибденового комплекса.

*** - комплексонометрическое определение.

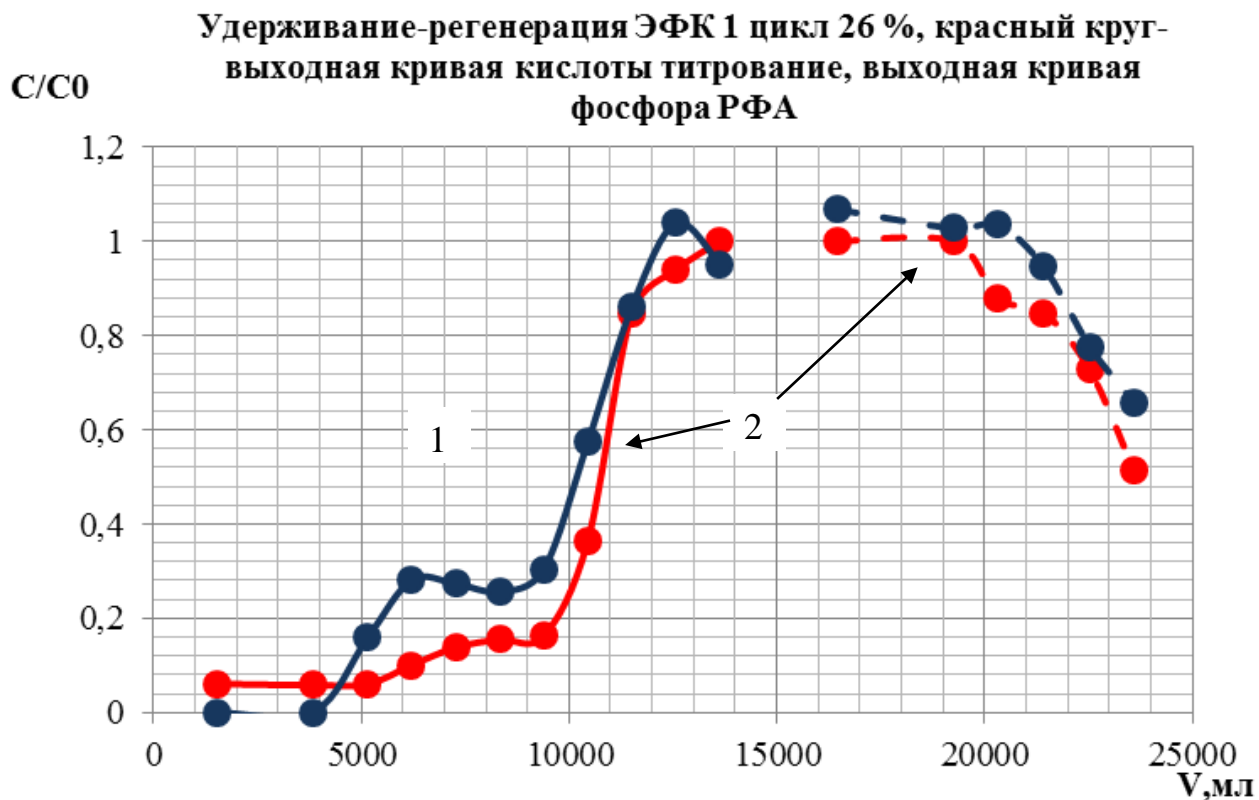


Рис. 17. Выходные кривые фосфорной кислоты построенные с использованием данных: метода РФА (синяя кривая 1); метода кислотно-основного титрования (красная кривая 2).

Удерживание-регенерация ЭФК 1 цикл 26 %, выходные кривые: красный круг- кислота (титрование), зеленый треугольник- сера, желтый ромб- марганец

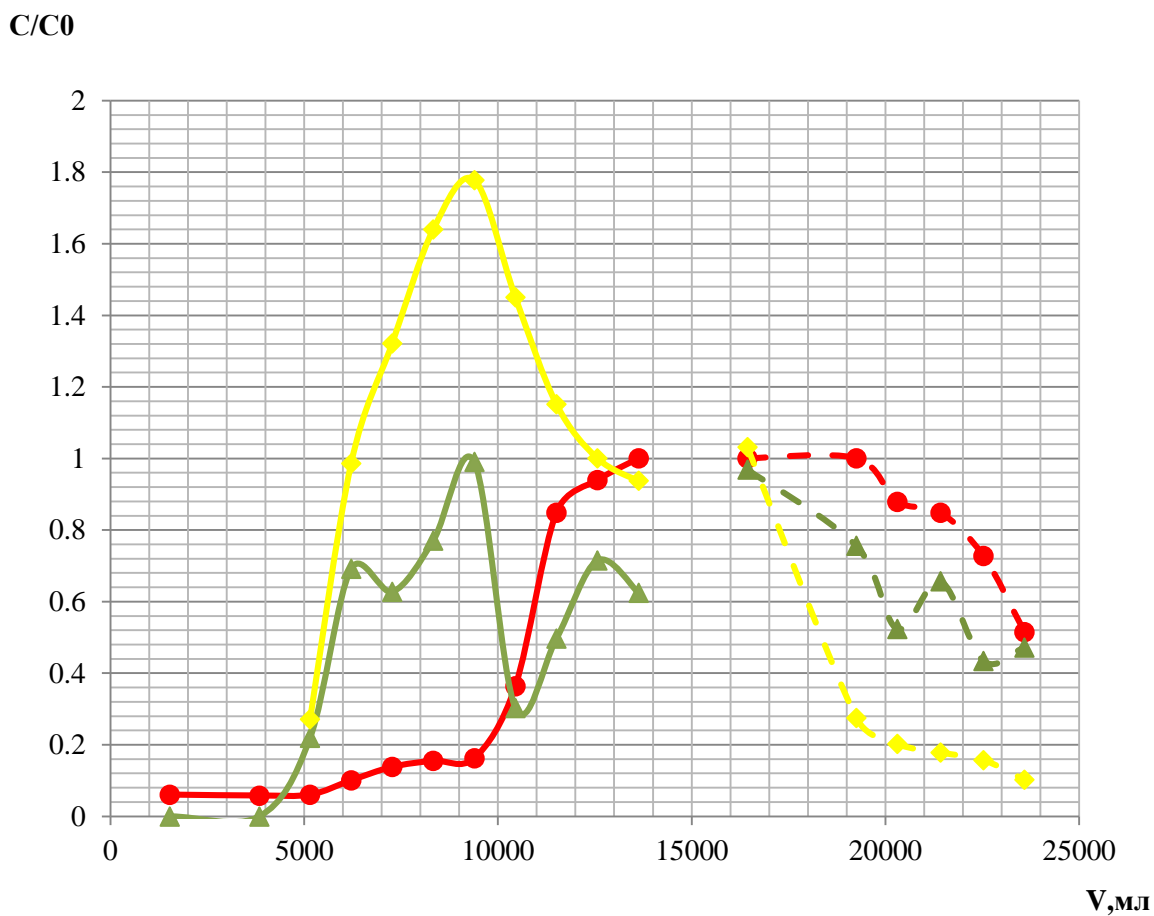


Рис. 18. Выходные кривые фосфорной кислоты построенные по сере (зеленый треугольник) и марганцу (желтый ромб).

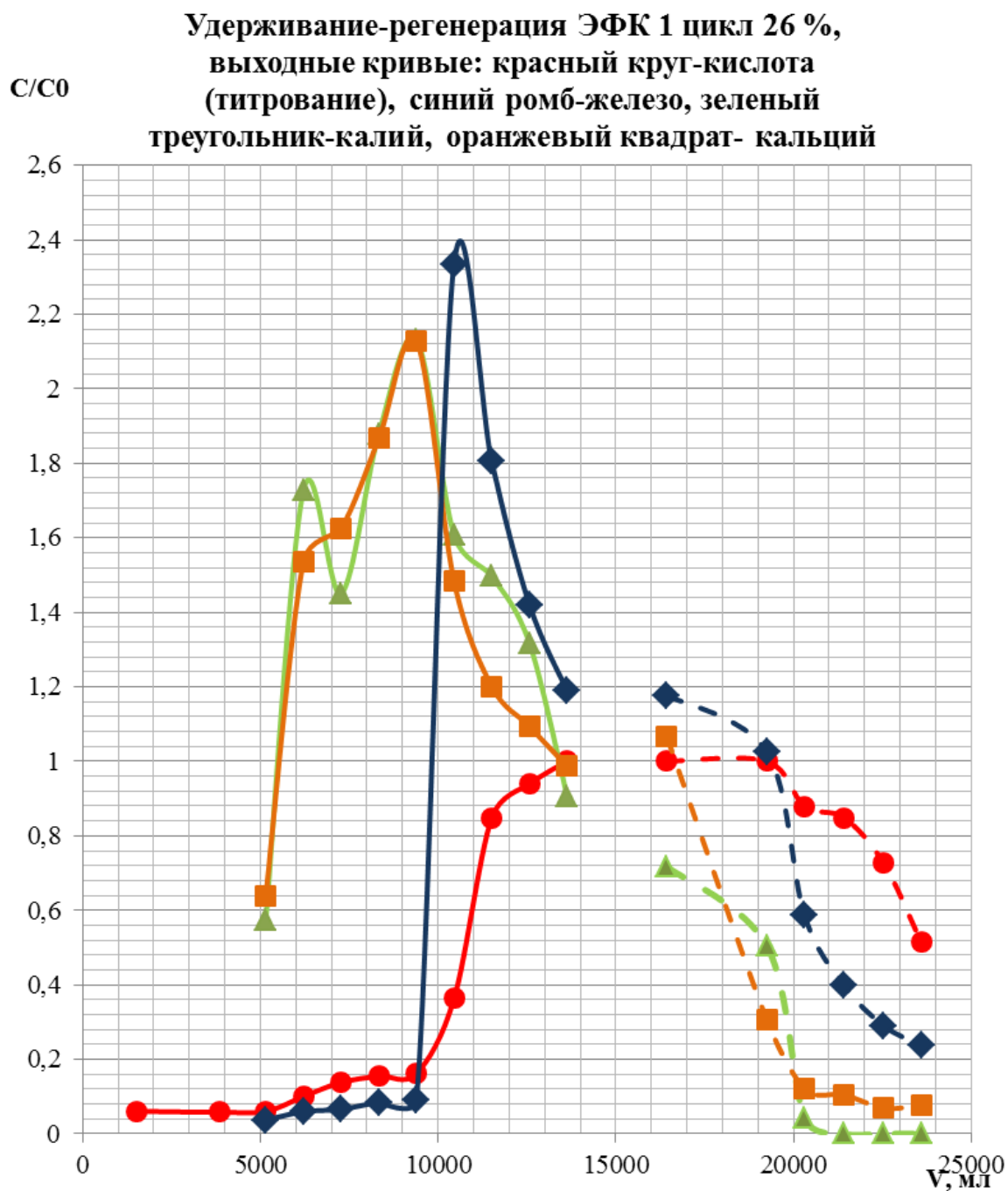


Рис. 19. Выходные кривые фосфорной кислоты построенные по железу (синий ромб), калию (зеленый треугольник) и кальцию (оранжевый квадрат).

Приведенные здесь данные, как и весь накопленный экспериментальный материал, показывает, что метод РФА с поликапиллярной оптикой может быть использован для химико-аналитического сопровождения технологических процессов по переработке экстракционной фосфорной кислоты с целью ее очистки. Недостатком методики прямого анализа является малая чувствительность по микрокомпонентам, в том числе по РЗМ. Дальнейшие исследования проводились с использованием методики анализа единичной микрокапли с целью увеличения соотношения сигнал-фон.

3.4.2 Определение компонентов ЭФК в единичной микрокапле раствора

В задачу наших исследований входило также химико-аналитическое сопровождение стендовой установки по извлечению РЗМ из ЭФК производства Череповецкого завода.

Следует отметить, что выбор такого объекта, как ЭФК, для апробации методики прямого анализа единичных микрокапель, был связан еще и с тем, что концентрированная фосфорная кислота плохо испаряется и практически не изменяет свой состав за характерное время анализа.

Следует также отметить, что высокая чувствительность анализа при определении тяжелых элементов, в частности, РЗЭ в растворах, особенно важна при использовании рентгеновских трубок с обычными анодами (из меди, молибдена и серебра). Из энергетических соображений невозможно получать спектральные $K\alpha$ – линии спектра флуоресценции, находящиеся в более коротковолновой области, чем длина волны возбуждения. Поэтому приходится использовать малоэнергетичные внутренние переходы между электронными уровнями атомов, соответствующие, например, $L\alpha$ – резонансным линиям спектра флуоресценции, чувствительность определения по которым в 5-7 раз ниже, чем по K -серии [134].

На рис. 20 и рис. 21 показаны спектры флуоресценции концентрированной фосфорной кислоты с содержанием РЗЭ на уровне 10^{-5} - 10^{-3} % (табл. 7) при обычном анализе с использованием коллиматора (спектр синего цвета) и при анализе микроскопической капли (спектр красного цвета) с использованием поликапиллярной оптики. При анализе микрокапли, кроме существенного уменьшения фона, мы можем наблюдать значительное увеличение интенсивности в области легких элементов, кроме того появляются хорошо различимые спектральные линии для Се и Nd (хотя *L*-серии редкоземельных элементов накладываются на *K*-серии остальных минорных компонентов). С учетом трудности разделения РЗЭ и группового характера их поведения в процессах концентрирования, такой информации, получаемой по реперным линиям основных компонентов в спектрах ЭДРФА, вполне достаточно для оперативного контроля сорбционных процессов по всей группе РЗЭ. В связи с этим мы использовали в экспериментах такой аналитический подход, проводя при этом выборочный контроль некоторых образцов методом ИСП-МС.

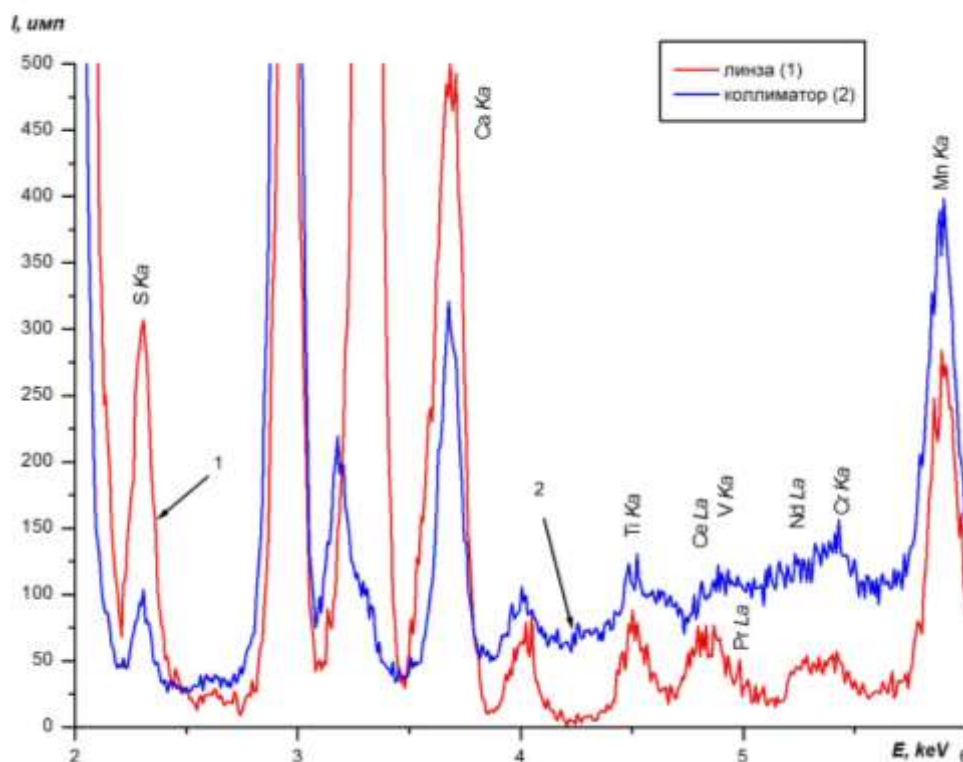


Рис. 20. Фрагмент спектров флуоресценции концентрированной фосфорной кислоты, полученные с использованием фокусирующей линзы и коллиматора.

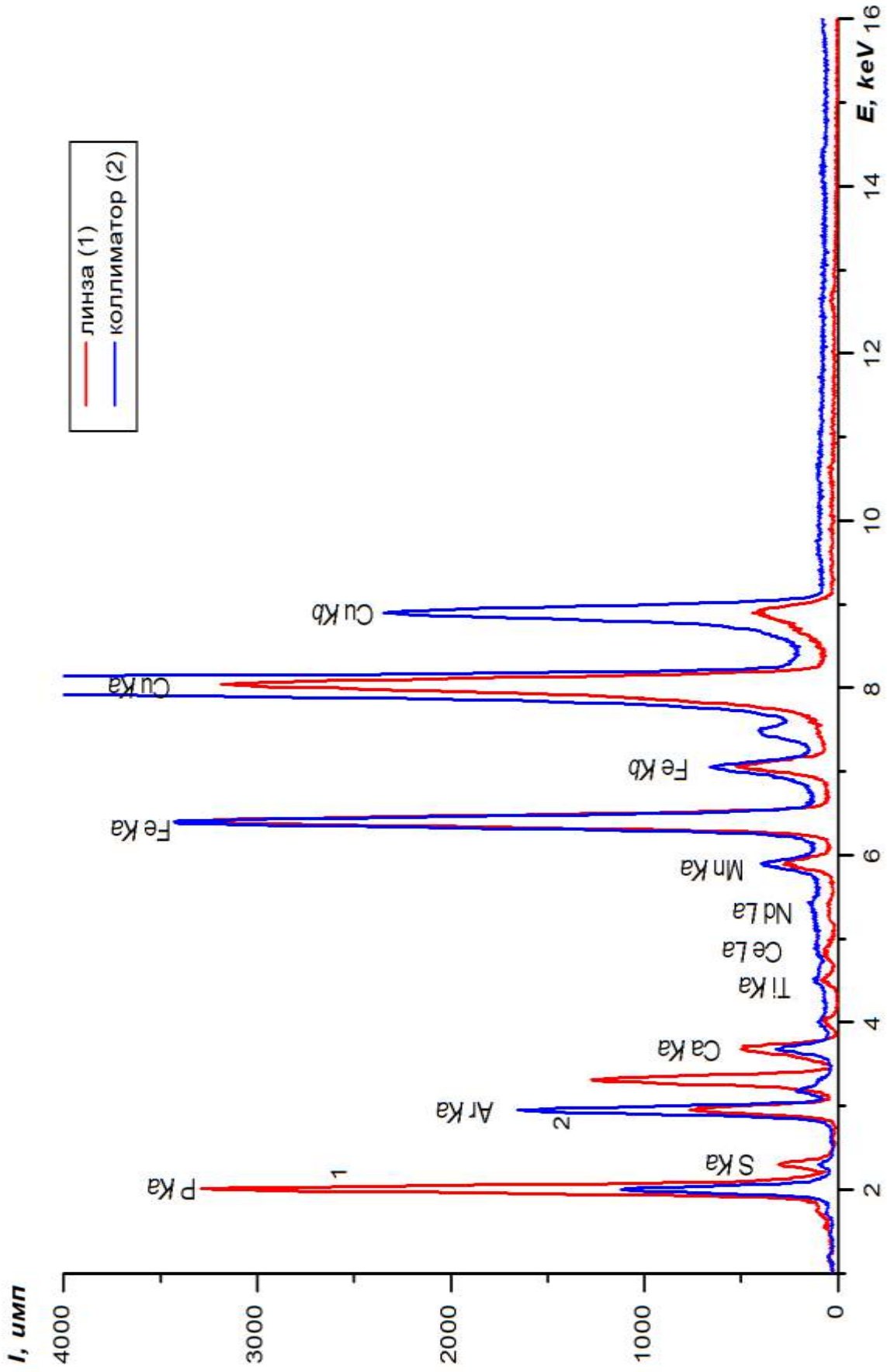


Рис. 21. Спектры флуоресценции ЭФК при анализе микрокапли (спектр 1) и при обычном анализе с использованием коллиматора (спектр 2).

Для упрощения рисунков и облегчения понимания результатов один и тот же эксперимент иллюстрируется несколькими рисунками (рис. 22, 23 и 24), на которых повторяются выходные кривые основного компонента – фосфорной кислоты, но выходные кривые примесных компонентов даются только для небольшой группы металлов. Из кривых, представленных на рис. 23 и 24 видно, что процессы сорбции идут с концентрированием примесных металлов с формированием соответствующих динамических пиков впереди сорбционного фронта фосфорной кислоты, а фронт десорбции фосфорной кислоты формируется позади десорбционных кривых ионов металлов, что соответствует частичной очистке десорбируемой кислоты.

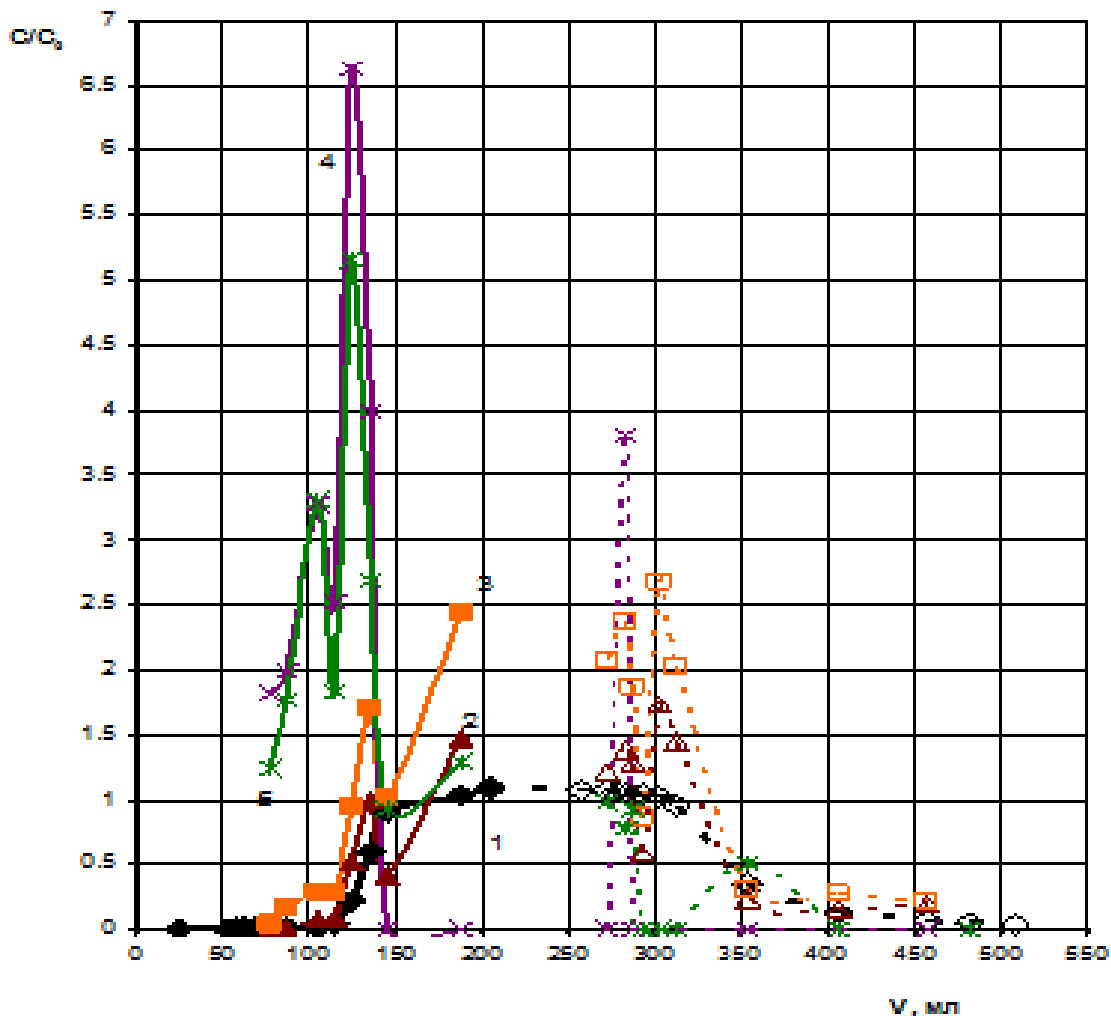


Рис. 22. Выходные кривые сорбции (сплошные линии) и десорбции (пунктирные линии) кислоты (1), фосфора (2), серы (3), калия (4), кальция (5) на анионите АВ-17 в фосфатной форме.

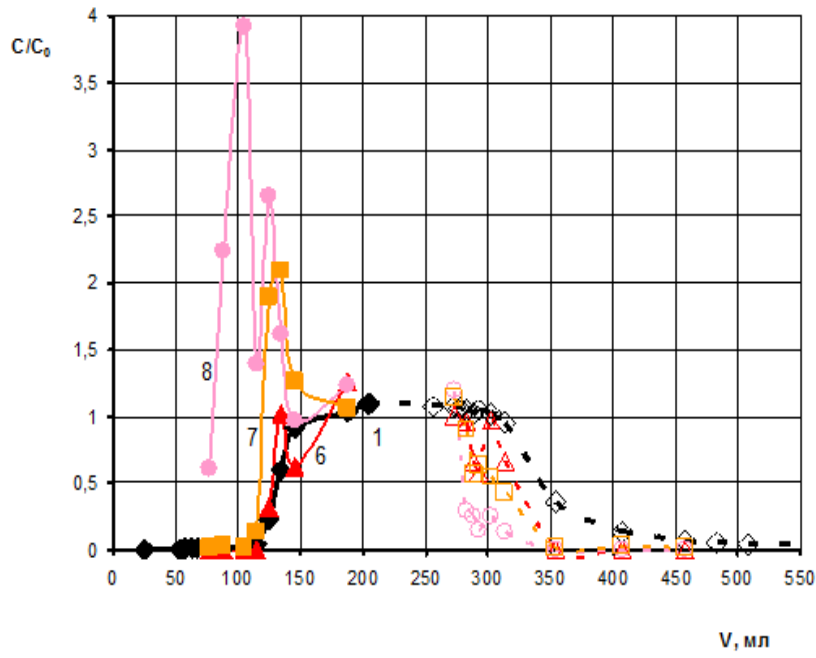


Рис.23. Выходные кривые сорбции (сплошные линии) и десорбции (пунктиры) кислоты (1), титана (6), железа (7), марганца (8) - на анионите АВ-17 в фосфатной форме.

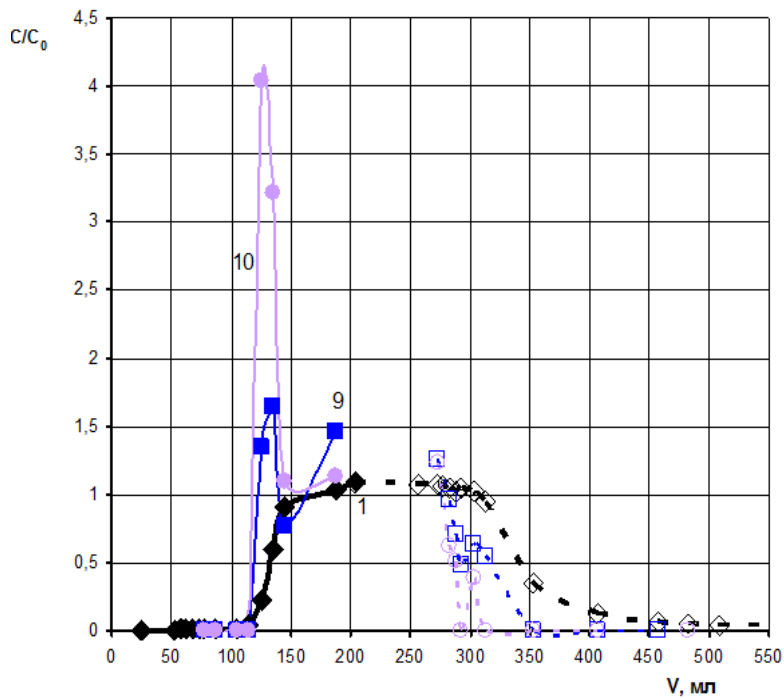


Рис. 24. Выходные кривые сорбции (сплошные линии) и десорбции (пунктиры) кислоты (1), церия-титана (9), неодима-лантана(10).

Полученные в работе аналитические результаты были одобрены специалистами-технологами. Исследования, проведенные на примере прямого анализа экстракционной фосфорной кислоты в объеме раствора и в единичных микрокаплях, показывают перспективность использования РФА с поликапиллярной оптикой для оперативного химико-аналитического контроля сложных технологических процессов переработки концентрированных многокомпонентных растворов.

В то же время, при анализе других объектов, таких как природные воды или разбавленные растворы с чрезвычайно низким содержанием определяемых компонентов, встает проблема стандартизации условий измерения и исключения каких-либо факторов, меняющих состав растворов в ходе измерений. Другая проблема состоит в существенном снижении пределов обнаружения микрокомпонентов. Исходя из этих проблем, дальнейшее изучение возможностей РФА с поликапиллярной оптикой (с фокусировкой первичного пучка) было направлено на создание новых комбинированных схем анализа.

3.5 Комбинированная схема с предварительным концентрированием

Известен ряд способов анализа воды и водных растворов рентгеноспектральными методами, в которых с целью исключения мешающих эффектов при регистрации соответствующих спектров, а также с целью уменьшения пределов обнаружения аналитов определяемые компоненты переводят тем или иным способом в твердую фазу с одновременным их концентрированием. Например, используют комбинированные схемы анализа растворов, включающие сорбционное концентрирование микроэлементов и их последующее определение в фазе сорбента [65, 104, 113, 135]. Используют также методы контролируемого испарения жидкой фазы на специальных поверхностях [103].

Среди известных способов следует выделить способы рентгеноспектрального микроанализа, в которых за счет использования сфокусированного пучка электронов в эмиссионном рентгеноспектральном методе или сфокусированного первичного рентгеновского излучения в рентгенофлуоресцентном методе обеспечивается возможность определения элементов из анализируемых проб (мишеней) микроскопического масштаба [136].

В соответствии со способом [136] определяемые элементы концентрируют на не содержащих эти элементы и маскирующие примеси ионитах в виде 1÷5 гранул размером 10÷1000 мкм с помощью прокачки анализируемых растворов через специальную кассету (пробоотборник) с указанными гранулами, а затем проводят электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ отдельных гранул ионитов. Данный способ характеризуется следующими недостатками:

- необходимость использования таких дорогостоящих и малодоступных приборов как электронно-зондовые растровые микроскопы с рентгеноспектральными анализаторами;
- трудоемкая пробоподготовка;
- относительно большие пробы исходных анализируемых растворов;
- большие времена осуществления полного химико-аналитического цикла, включая пробоподготовку и измерение (более одного часа).

Кроме того, электронное возбуждение по сравнению с фотонным возбуждением уступает по чувствительности примерно в 50-100 раз.

В работе [137] определяемые элементы концентрируют из анализируемых растворов на сорбционных материалах, выполненных в виде тонких пленок, а затем проводят их рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рентгеноспектрального анализатора с полным внешним отражением (TXRF), снабженного рентгенооптическим узлом, включающим монохроматизирующие зеркала из многослойных гетероструктур. Способ позволяет уменьшить

трудоемкость пробоподготовки, однако все остальные перечисленные выше недостатки способа [136] присущи и способу [137].

3.5.1 РФ-микроанализ многокомпонентных модельных и реальных растворов с предварительным концентрированием на единичных зернах сорбентов

Проведенные ранее нами исследования и описанные в работе [138] показали принципиальную возможность создания высокочувствительного метода анализа растворов с предварительным их концентрированием из сверхмалых проб воды и водных растворов.

В соответствии с этим способом на рентгенопрозрачную гидрофобную пленку помещали микрогранулу гидрофильного материала и каплю анализируемого раствора весьма малого объема (от одного до нескольких микролитров) так, чтобы она покрывала указанную микрогранулу. Каплю испаряли естественным образом или с помощью специальных приспособлений, например, галогеновой лампой, а микрогранулу, покрытую остатками от испарения капли, анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализатора представленного в данной работе.

Способ [138] основан на эффекте, обнаруженном нами и состоящем в том, что капля водного раствора при ее испарении на гидрофобной поверхности «стягивается» вокруг указанной микрогранулы так, что определяемые компоненты в конечном итоге практически полностью переносятся на гидрофильную поверхность этой микрогранулы. Если, например, взята микрогранула диаметром 10 мкм и объемом меньше 1 нл, а капля имеет объем 1 мкл, то степень концентрирования превышает три порядка. Другой особенностью, определяющей одно из преимуществ этого способа, является то, что в нем достигается высокая чувствительность за счет исключения фонового рентгеновского излучения. Для этого облучению первичным рентгеновским пучком подвергают единичную микрогранулу, размещенную на предварительно

натянутой, например, на торец полого цилиндра, рентгенопрозрачной гидрофобной пленке. Спектры рентгеновской флуоресценции набирали с использованием как макетного, так и опытного образца – рентгенофлуоресцентного микроанализатора, представленного на рис. 6 и рис. 7. Необходимым условием является обеспечение легко реализуемой возможности слежения на мониторе компьютера за всеми манипуляциями, включая размещение на пленке микрогранулы, нанесение на нее капли раствора и позиционирование мишени, а также слежения за процессом высыхания капли и оставляемым им следом. Помимо упрощения и удешевления приборного обеспечения и уменьшения объема анализируемого раствора до одной микрокапли, предложенный в работе [138] способ позволяет существенно облегчить пробоподготовку и сократить время анализа до 20 мин и меньше.

3.5.2 Использование сорбентов ДЭТАТА

В работе [138] использовали модельные растворы хлорида натрия (0,25 г/л) в деионизованной воде, каждый из которых содержал одинаковые количества микрокомпонентов: железа, марганца, кобальта, никеля, меди и цинка при их совместном присутствии. Различные модельные растворы отличались концентрацией микрокомпонентов, которые варьировались от 0,2 мг/л до 2,0 мг/л по каждому из металлов.

Для целей предварительного концентрирования были использованы образцы сорбента ДЭТАТА с диэтилентриаминтетраацетатными функциональными группами в виде сферических микрогранул, синтезированные на кафедре аналитической химии МГУ Г. И. Цизиным и соавторами [65]. Перед использованием проводили седиментационное разделение в концентрированном растворе хлорида натрия, а также ситовой рассев сорбента по гранулометрическому составу. На рис. 25 представлена микрофотография одной из полученных гранулометрических фракций.

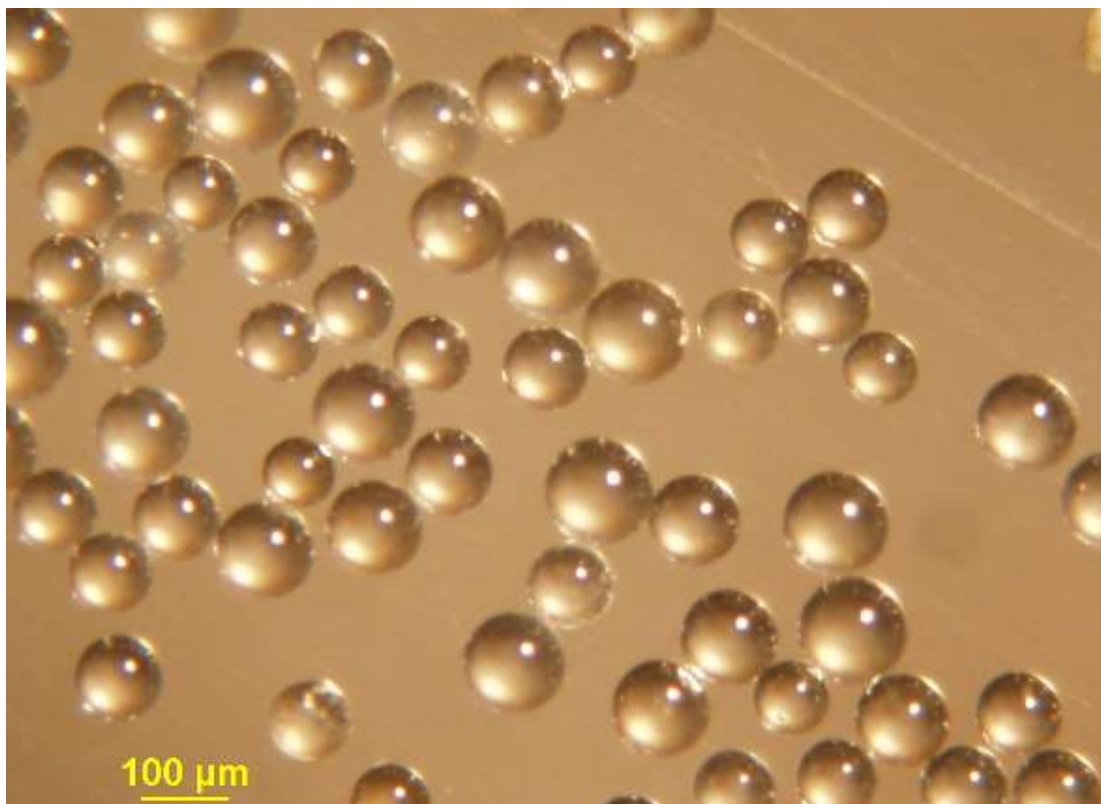


Рис. 25. Микрофотография зерен сорбентов ДЭТАТА.

На рис. 26 приведены спектры флуоресценции микрогранулы сорбента ДЭТАТА в исходном состоянии и после высыхания на нем единичной микрокапли модельного раствора хлорида натрия (0,25 г/л) в деионизованной воде с содержанием микрокомпонентов Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 0,2 мг/л. Спектры даны в виде зависимостей количеств импульсов, зарегистрированных при наборе спектра, от энергии флуоресцентного излучения. Получение отчетливых аналитически значимых спектральных пиков ($K\alpha$ -линии) марганца, железа и кобальта (которые не проявляются в спектре для исходного сорбента) при концентрациях микрокомпонентов 0,2 ppm 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. В тоже время на спектрах,

приведенных на рис. 27 и полученных с использованием растворов с большими концентрациями микроэлементов (2,0 мг/л), видны все пики, в том числе, наблюдается увеличение интенсивности пика меди. Это связано с возможностями возбуждения флуоресценции в большей энергетической области спектра за счет тормозного излучения (дополнительной компоненты излучения трубки, имеющей сплошной спектр). Спектры получены при ускоряющем высоком напряжении 30 кВ и токе 100 мкА в течение 5 минут.

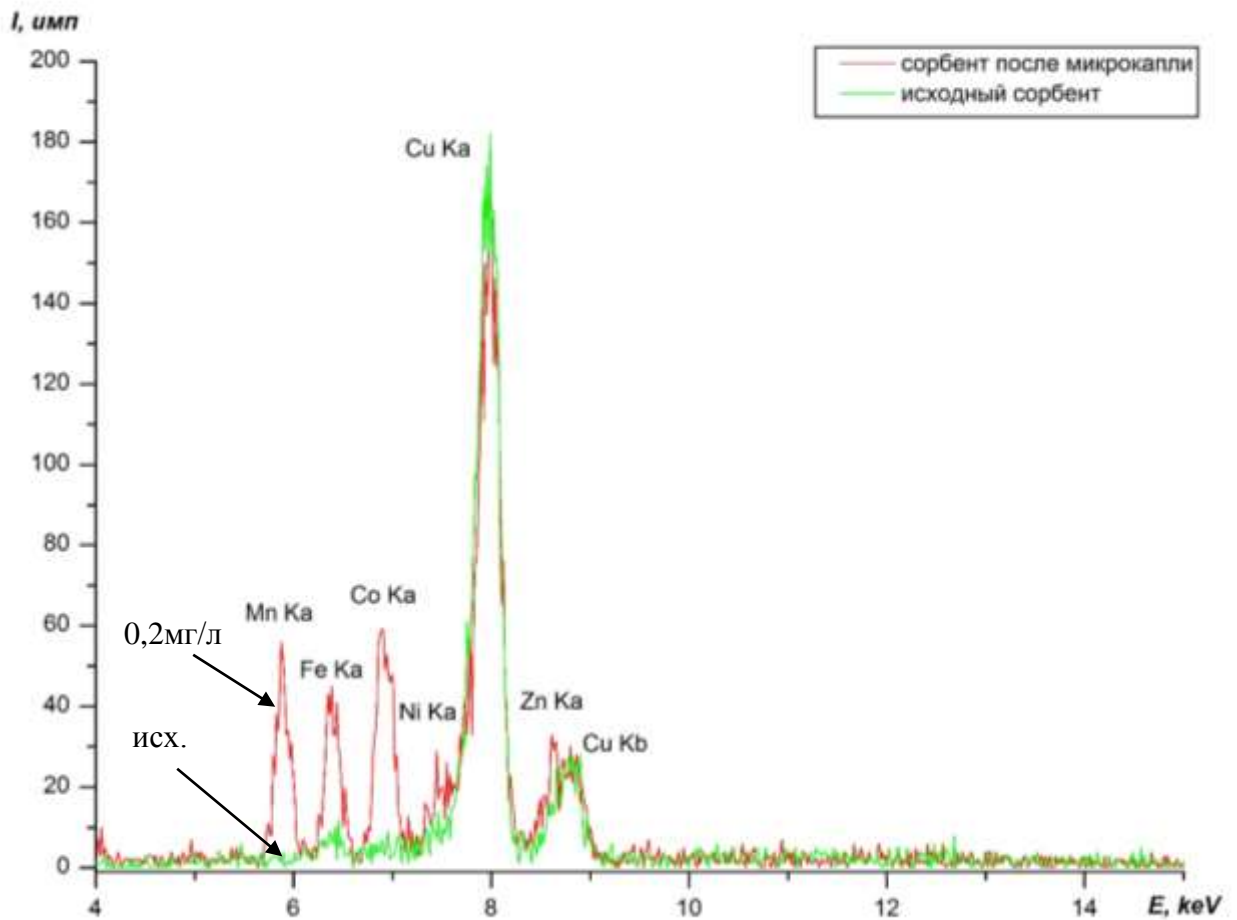


Рис. 26. Спектры флуоресценции для микрогранулы исходного зерна сорбента ДЭТАТА (исх.) и сорбента после высыхания на нем микрокапли модельного раствора деионизованной воды с содержанием металлов 0,2 мг/л.

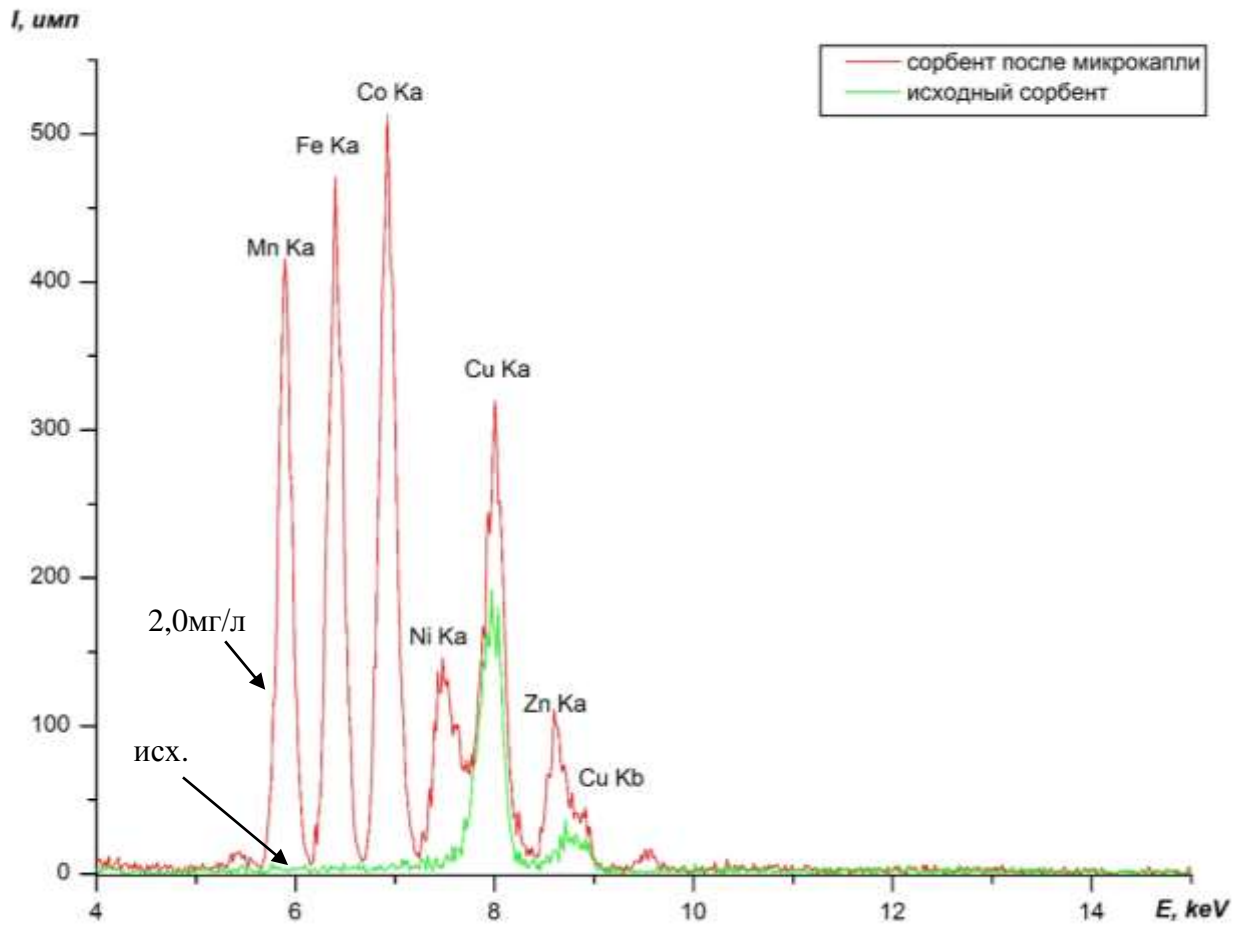


Рис. 27. Спектры флуоресценции для микрогранулы исходного зерна сорбента ДЭТАТА (исх.) и сорбента после высыхания на нем микрокапли модельного раствора деионизованной воды с содержанием металлов 2,0 мг/л.

С целью оценки некоторых аналитических характеристик, в частности, воспроизводимости (промежуточной прецизионности) и правильности анализа с использованием предложенного подхода была проведена серия экспериментов. Некоторые метрологические характеристики методики, полученные в экспериментах с модельными растворами хлорида натрия на основе деионизованной воды, представлены в таблицах 13-14.

Таблица 13

Результаты исследования спектров для единичных гранул сорбентов ДЕТАТА до и после высушивания микрокапли раствора с исходным содержанием компонентов по 0,2 мг/л.

№	Интегральная интенсивность пика за 100 с до накопления / после / след рядом с образцом			Размер зерна, мкм	Размер капли, мкм
	Mn	Fe	Co		
1	68 / 239 / 0	141 / 153 / 0	124 / 313 / 0	110	2097
2	66 / 207 / 0	108 / 172 / 0	119 / 206 / 0	93	2033
3	66 / 234 / 0	232 / 353 / 0	116 / 240 / 0	114	2313
4	54 / 331 / 0	150 / 359 / 0	111 / 435 / 0	101	2084
5	75 / 321 / 0	211 / 285 / 0	113 / 339 / 0	105	2055

Таблица 14

Метрологические характеристики промежуточной прецизионности экспериментальных результатов концентрирования.

Растворы	Элементы	\bar{I}	S	S_r	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{I}
2,0 мг/л	Mn	1348	72	0,1	90	0,1
	Fe	1798	111	0,1	138	0,1
	Co	1961	214	0,1	265	0,1
0,5 мг/л	Mn	399	95	0,2	118	0,3
	Fe	478	257	0,5	316	0,7
	Co	475	116	0,2	144	0,3
0,2 мг/л	Mn	201	58	0,3	72	0,4
	Fe	96	74	0,8	92	1,0
	Co	190	90	0,5	112	0,6

В табл. 14 приведены значения вероятного стандартного отклонения S и относительного стандартного отклонения S_r рассчитанные по формулам:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2 / (n-1)}, \quad (16)$$

$$S_r = S / \bar{I}, \quad (17)$$

где: I_i – разности величин интегральных интенсивностей спектральных линий элементов до и после концентрирования на микрогрануле сорбента (первые две цифры в колонках для соответствующих элементов, приведенные в таблице 13); \bar{I} – средние значения измерений интенсивности для одной серии, n .

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 [139].

Под термином интегральная интенсивность, используемым в таблице, понимается сумма количеств импульсов по всем каналам детектора, по которым идет счет для пика данного компонента в ходе набора спектра. Плохая повторяемость величин размеров капли, приведенная в последней колонке табл. 13, связана с тем, что в начале экспериментов был использован не очень точный дозатор (микрошприц с максимальным объемом дозирования 10 мкл).

Статистические пределы обнаружения C_{\min} элементов оценивались с помощью выражения [140]:

$$C_{\min} = \frac{3\sigma_{хол}}{I_i} C_i, \quad (18)$$

где: C_i – содержание аналита в образце сравнения; $\sigma_{хол}$ – стандартное отклонение интенсивности фона (измеренное на холостой пробе); I_i – значение аналитического сигнала от градуировочного образца с концентрацией аналита C_i .

3.5.3 Сульфополистирольный катионит SAC 8

Были проведены эксперименты с использованием сульфополистирольного катионита SAC 8 (8 % сшивающего агента - дивинилбензола) в виде микросфер с размерами 50 мкм производства ООО «Хромресурс» рис. 28.

Спектры флуоресценции рис. 29 для зерен сорбентов SAC 8 после высыхания на них единичных микрокапель объемом 1 мкл модельного раствора с содержанием металлов железа, марганца, кобальта, никеля, меди и цинка 0,2; 0,5; 1,0 мг/л. Время экспозиции спектров по 300 сек.

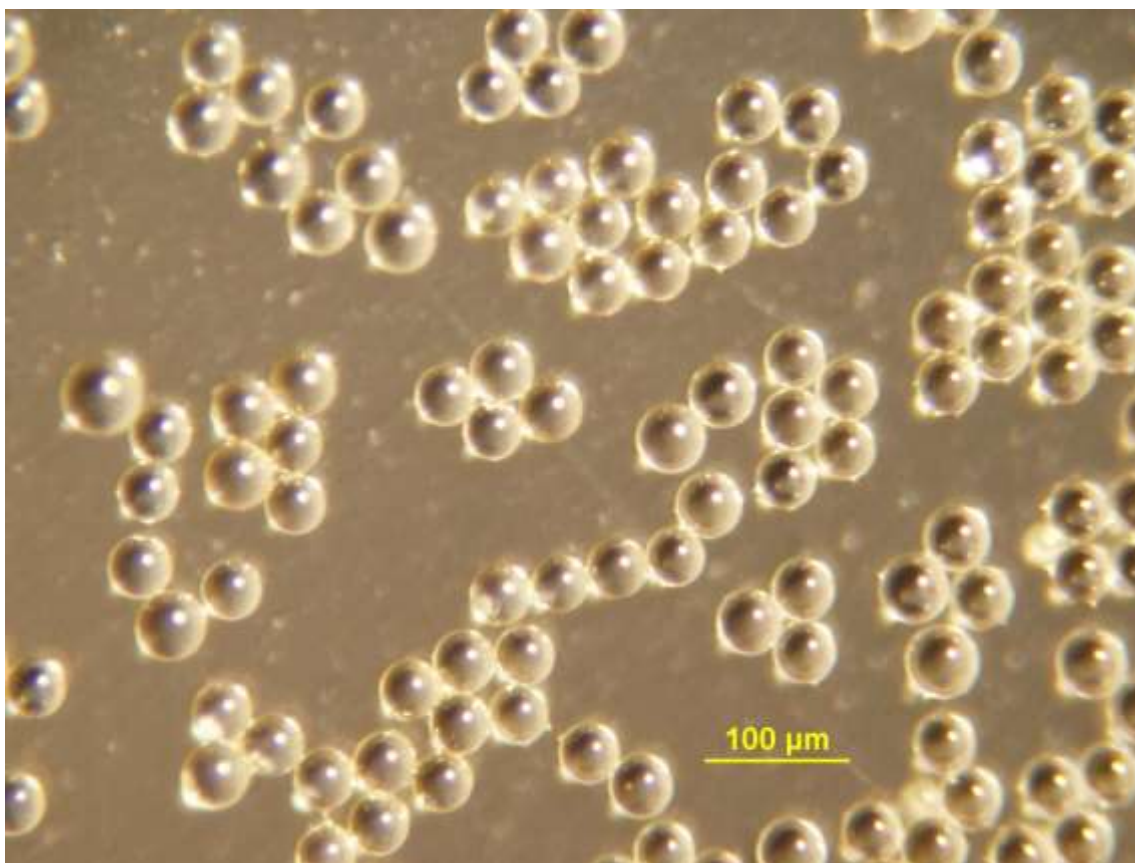


Рис. 28. Микрофотография зерен сорбентов SAC 8.

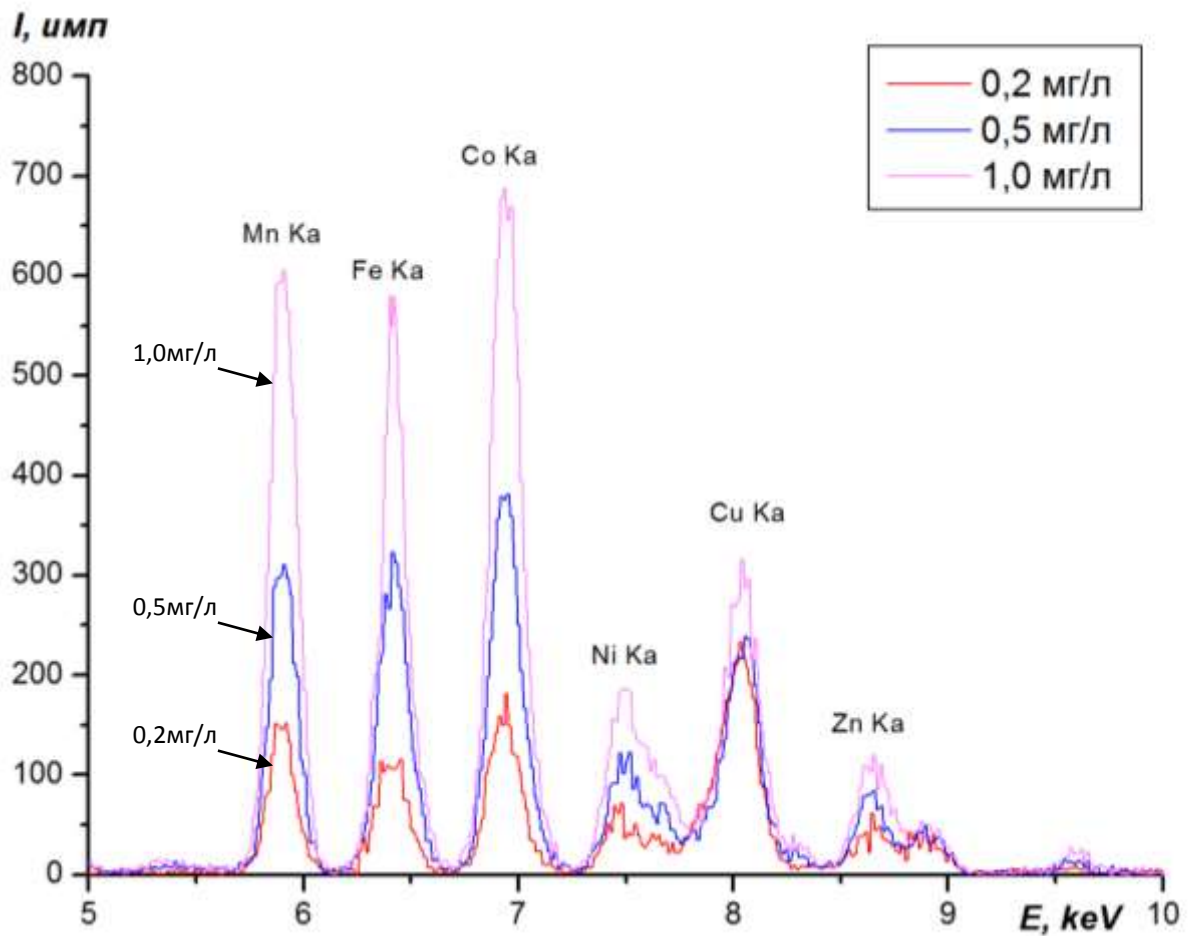


Рис. 29. Спектры флуоресценции для сорбентов SAC 8 после высыхания на них микрокапель модельного раствора деионизованной воды с содержанием металлов (Mn, Co, Fe, Ni, Cu и Zn) 0,2; 0,5; 1,0 мг/л.

На основании этих результатов можно сделать предварительный вывод о том, что в предложенном способе наблюдается количественное извлечение определяемых микроэлементов из микрокапли раствора (в ходе ее высыхания) на микрогранулу сорбента.

3.5.4 Переход к реальным растворам на основе водопроводной воды

Приведенные выше результаты касались модельных растворов хлорида натрия (0,25 г/л) в деионизованной воде. 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.

К этому приводят два фактора:

- если в анализируемом растворе содержатся водорастворимые поверхностно-активные вещества, то в следе от испарения капли на гидрофобной пленке остаются аналитически значимые количества определяемых элементов;

- если в анализируемом растворе содержатся малорастворимые вещества, то в ходе испарения они могут выпадать в виде микрокристаллов в «поле» следа от капли еще до того, как эта капля полностью испарится и «стянет» все содержимое вокруг гидрофильной микрогранулы. Тогда указанные микрокристаллы, тоже обладая определенными гидрофильными свойствами, сами начинают служить дополнительными центрами концентрирования компонентов, содержащихся в исходной капле. Это приводит к потере части компонентов для их аналитического определения.

На рис. 30 представлена микрофотография зерна сорбента после испарения на нем капли деионизованной воды. Модельный раствор на основе деионизованной воды испаряясь «стягивается» вокруг гранулы гидрофильного материала не оставляя следов на поверхности пленки. На следующих рисунках представлены микрофотографии зерен сорбентов после высыхания на них единичных микрокапель растворов на основе водопроводной воды (рис. 31 и рис. 32). На них видно, что след от воды распределяется хаотично, практически по всей площади размазывая аналиты, что крайне затрудняет проведение локального анализа. Объем микрокапель во всех случаях составлял 1 мкл.



Рис. 30. Зерно сорбента после высыхания одной микрокапли раствора на основе деионизованной воды.



Рис. 31. Зерно сорбента после высыхания одной микрокапли раствора на основе водопроводной воды.



Рис. 32. Зерно сорбента после высыхания одной микрокапли раствора на основе водопроводной воды.

Были проведены специальные исследования, в результате которых появилась методика, позволяющая устранить мешающие эффекты описанные выше [127].

Методика состоит в следующем: пленку перед помещением на нее микрогранулы гидрофильного материала смазывают нерастворимым в воде и водных растворах жидким поверхностно активным веществом, а в каплю анализируемого раствора вводят от 1 до 5 % концентрированной азотной или хлорной кислоты или берут эту каплю из анализируемого раствора, в который предварительно введена азотная или хлорная кислота до достижения её концентрации от 1 до 5 %.

Смазывание рентгенопрозрачной гидрофобной пленки нерастворимым в воде и водных растворах жидким поверхностно активным веществом препятствует адсорбции компонентов анализируемого раствора, а применение азотной или хлорной кислоты, концентрирующейся в ходе испарения капли,

позволяет одновременно достигать двух результатов: разрушать водорастворимые поверхностно-активные вещества, содержащиеся в исходном анализируемом растворе, и не давать осаждаться микро- и нанокристаллам малорастворимых примесей на поверхности пленки. Данные кислоты не содержат в своем составе элементов, мешающих определению. При этом использование азотной кислоты предпочтительнее, так как она содержит только легкие элементы, которые не определяются методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. В качестве нерастворимых поверхностно-активных веществ предпочтительным является использование любой из гомологического ряда жирных органических кислот от пентановой (валериановой) кислоты до нонановой (пеларгоновой) кислоты). Данные кислоты полностью нерастворимы в воде, что является необходимым условием для использования предложенной методики. На рис. 33а и 33б показаны микрофотографии следов от капли, полученные при использовании вышеописанных манипуляций.

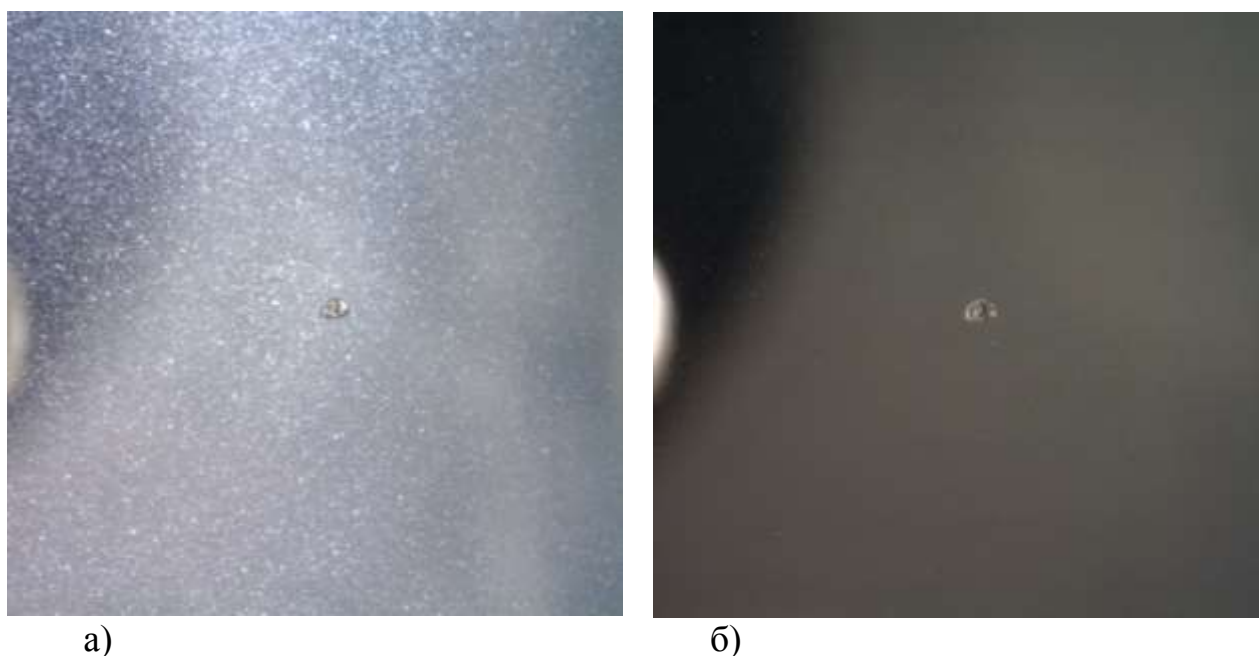


Рис. 33 Зерна сорбентов после высыхания одной микрокапли раствора на основе водопроводной воды после применения манипуляций описанных выше.

С использованием предложенной методики были проведены исследования по РФ-микроанализу единичных микрокапель растворов водопроводной воды, содержащих марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк после их испарения в присутствии микрогранулы зерна сорбента 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, следя за всеми манипуляциями на экране компьютера.

В табл. 15 приведены некоторые метрологические характеристики промежуточной прецизионности экспериментальных результатов концентрирования растворов на основе водопроводной воды с предварительной обработкой поверхности по вышеописанному способу. Статистические пределы обнаружения C_{\min} для элементов (Mn, Fe, Co) рассчитанные по формуле (18) составляют 10^{-7} %.

На рис. 34 приведены спектры флуоресценции для микрогранул сорбента в исходном состоянии и после высыхания на них единичных микрокапель модельных растворов на основе водопроводной воды, содержащих Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn на уровне 0,2 мг/л; 0,5 мг/л; 1,0 мг/л; 2,0 мг/л. С использованием полученных данных построены градуировочные зависимости рис. 35 и рассчитаны концентрации металлов в растворах с «неизвестным» их содержанием («введено-найдено»). «Неизвестный» раствор готовили следующим образом: отбирали по 500 мкл растворов по 1 мг/л и 0,5 мг/л (0,2 и 0,5; 1,0 и 2,0), затем добавляли в нее 100 мкл 30 % раствора азотной кислоты квалификации ОСЧ. Результаты полученных экспериментальных данных приведены в табл. 16.

Таблица 15

Метрологические характеристики промежуточной прецизионности экспериментальных результатов концентрирования растворов на основе водопроводной воды.

Растворы	Элементы	\bar{I}	S	S_r	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{I}
0,2 мг/л 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 мг/л 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 мг/л 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 мг/л 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

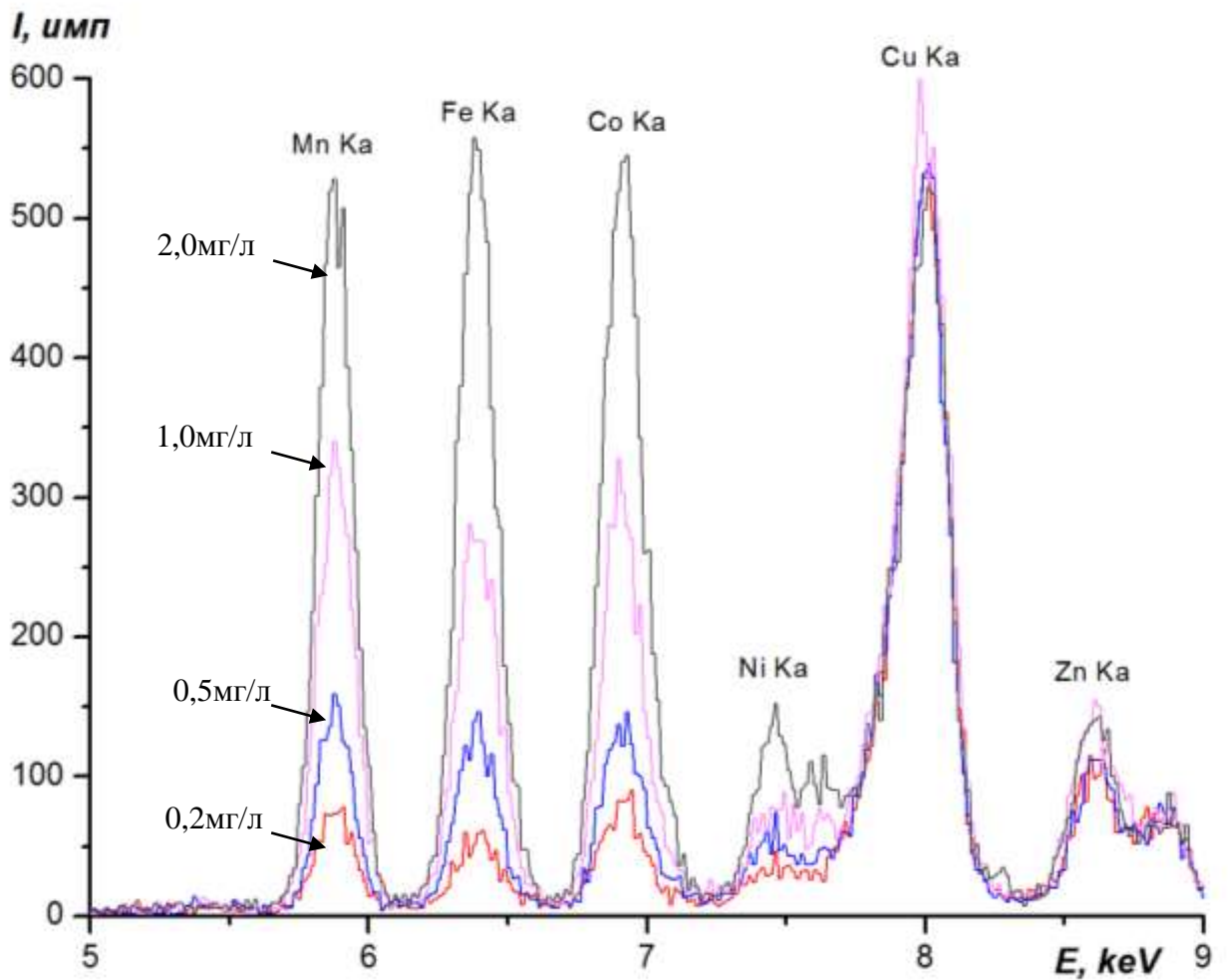


Рис. 34. Спектры флуоресценции для микрогранул сорбентов SAC 8 после высыхания на них единичных микрокапель растворов на основе водопроводной воды с содержанием металлов 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/л. Время экспозиции спектров по 300 сек.

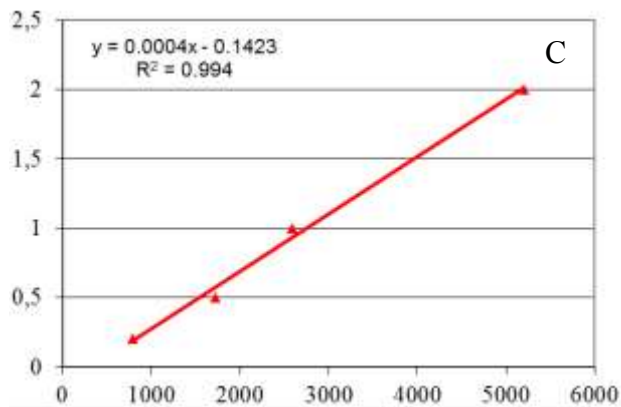
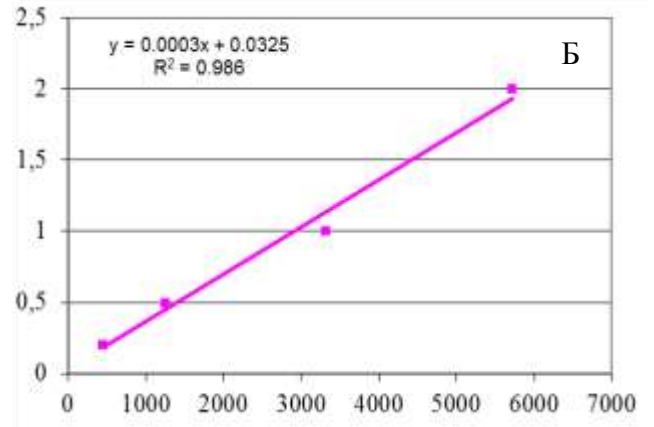
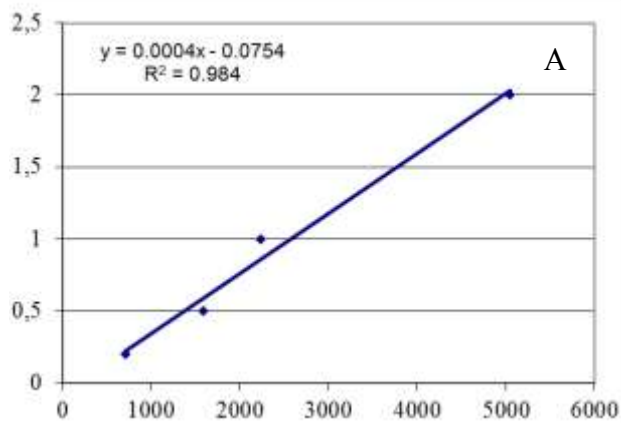


Рис. 35. Градуировочные зависимости, полученные на основе экспериментальных данных по трем элементам. А – Мн, Б – Fe, С – Со.

Таблица 16

Результаты расчета “неизвестного” раствора по градуировочному графику, полученному по экспериментальным данным.

Введено, мг/л	Найдено, мг/л (P= 0,95, n= 5)		
	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

3.6 Микроанализ различных образцов прямым методом (примеры использования)

Некоторые примеры использования макетного образца спектрометра описанного выше с моторизованной системой позиционирования и фокальным пятном на образце 10 мкм, показаны на рисунках 36-40.

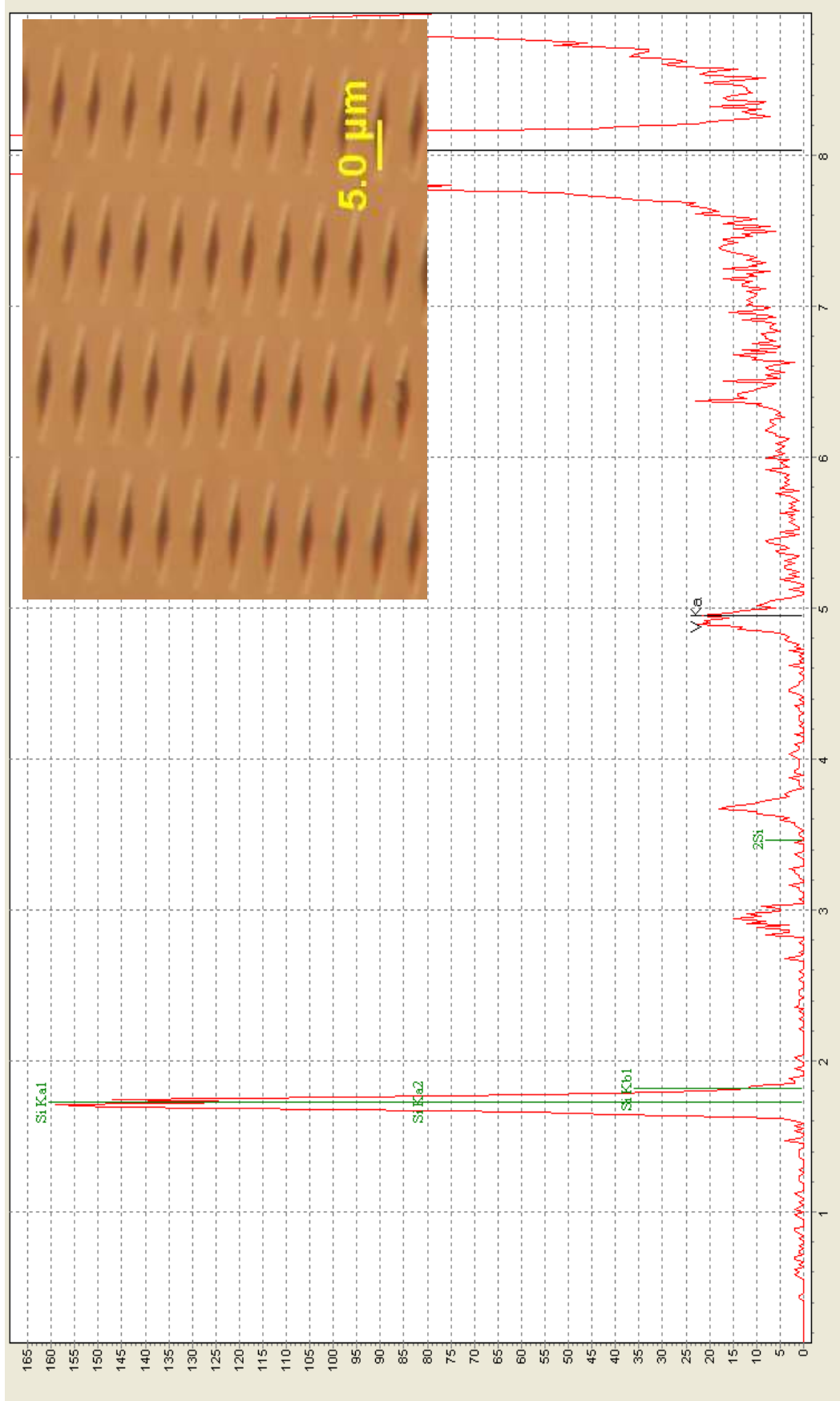


Рис. 36. Спектр флуоресценции калибровочной решетки SNG01 с ванадиевым напылением толщиной 10 нм. Ванадий нанесен в виде ромбиков с размерами примерно 10 мкм на 2,5 мкм. Условия набора спектра 30 кВ 100 мкА 100 сек. Справа микрофотография решетки.

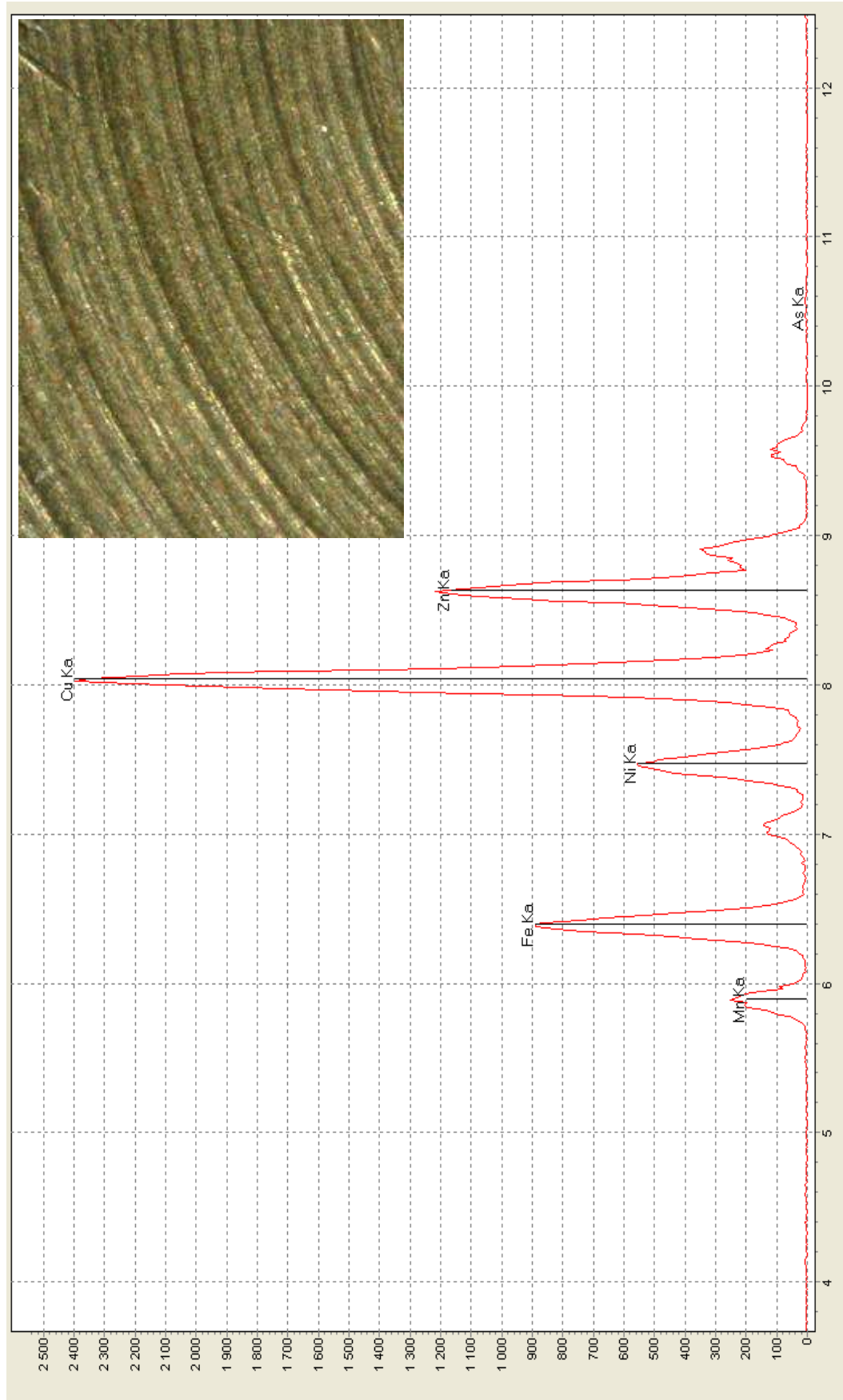


Рис. 37. Спектр флуоресценции стандартного образца медно-цинкового сплава 217. Условия набора спектра 30 кВ 100 мкА 100 сек. Справа фото образца.

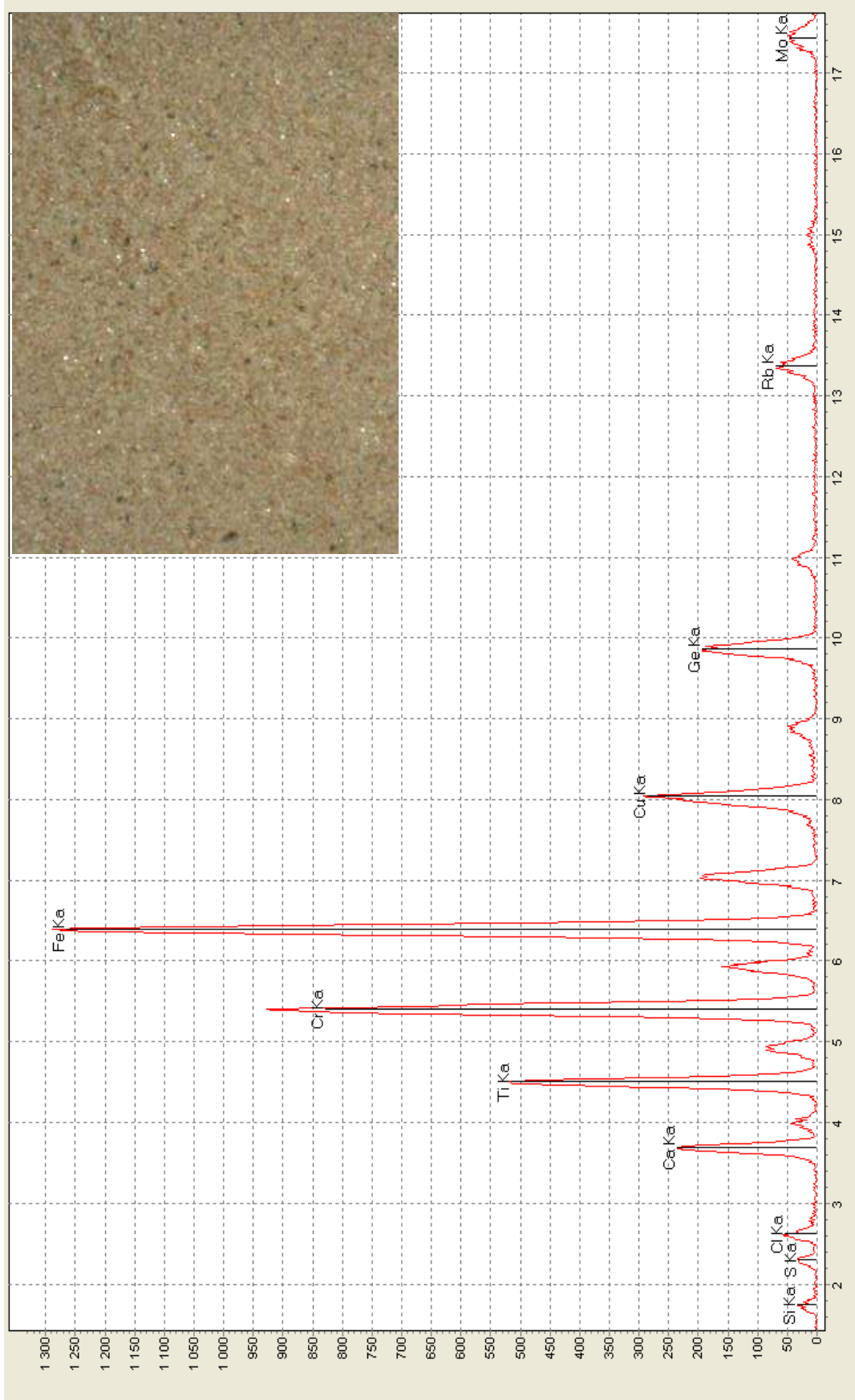


Рис. 38. Спектр флуоресценции градуировочного образца ПК-2008. Условия набора спектра 30 кВ 100мкА 100 сек. Справа фото образца.

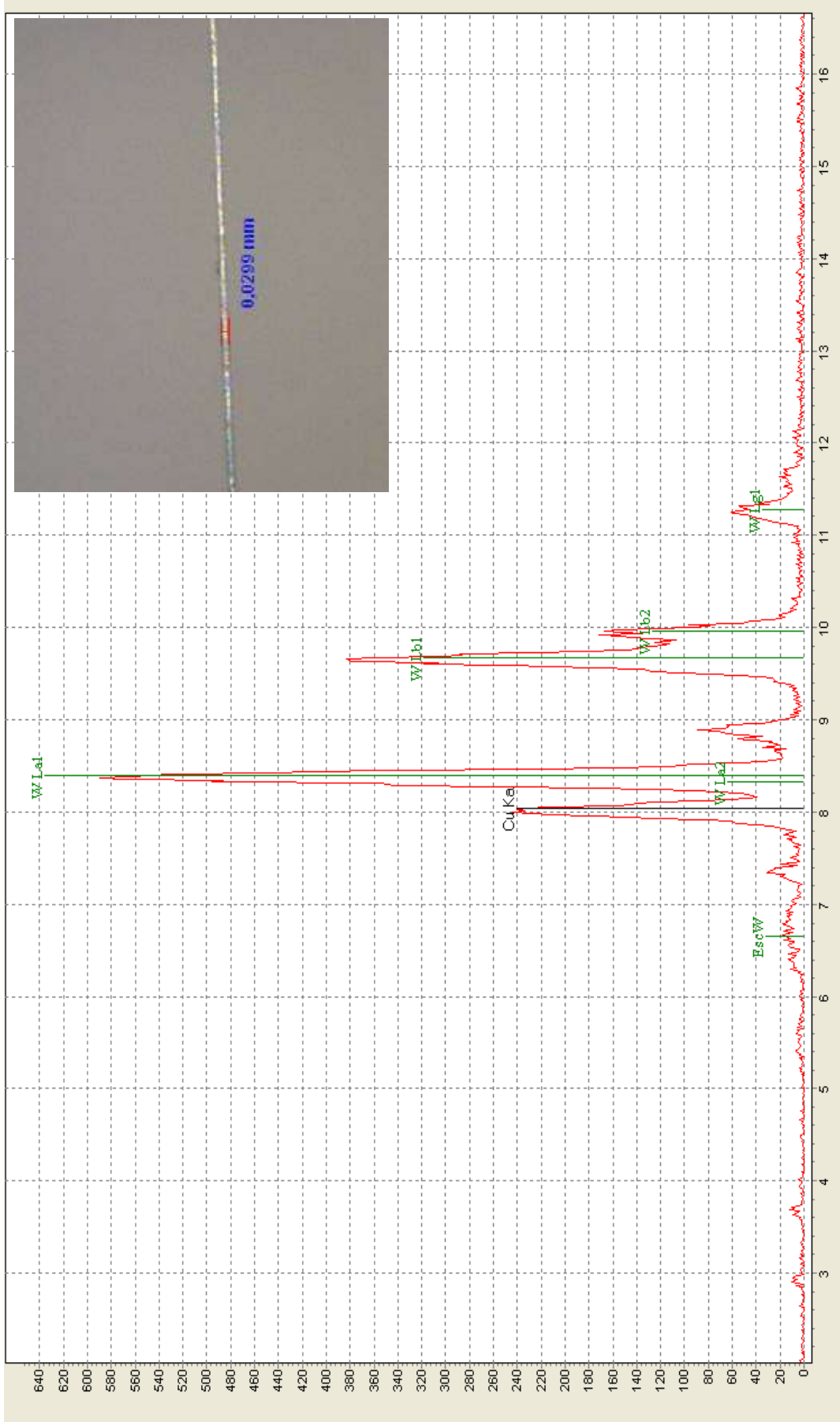


Рис. 39. Спектр флуоресценции вольфрамовой проволоки толщиной 30 μ м с микрофотографией провода. Условия набора спектра 30 кВ 100 мкА 100 сек.

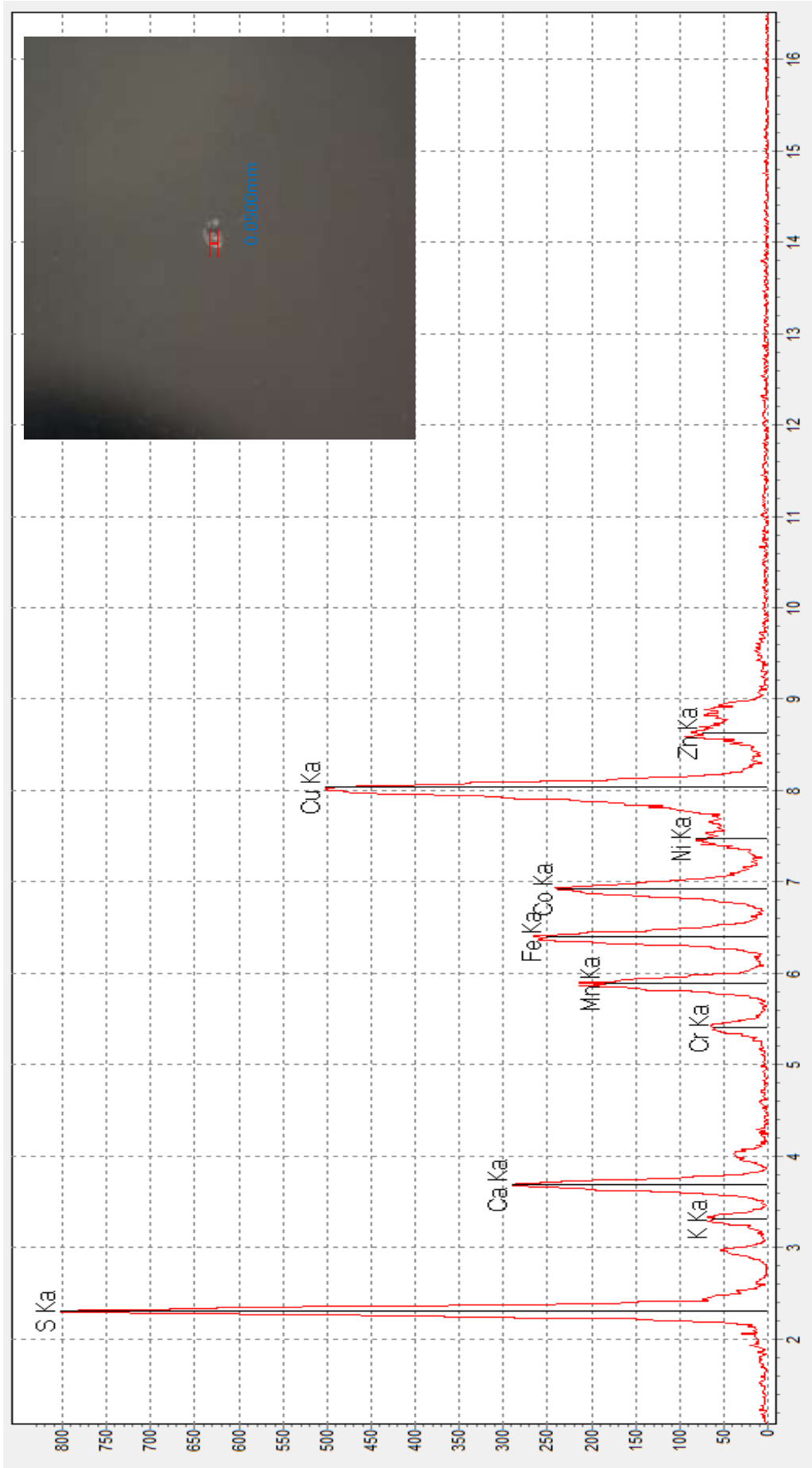


Рис. 40. Спектр флуоресценции микрогранулы сорбента SAC 8 после высухания микрокапли объемом 1 мкл водопроводной воды с микрофотографией зерна. Условия набора спектра 30 кВ 100 мкА 300 сек.

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.

Литература

1. Рид, С. Электронно-зондовый микроанализ / С. Рид. – М.: Мир, 1979. – 424 с.
2. Васичев, Б.Н. Электронно-зондовый микроанализ тонких пленок / Б.Н. Васичев. – М.: Metallurgiya, 1977. – 240 с.
3. Кумахов, М.А. Устройство для управления пучками рентгеновских и гамма-квантов / М.А. Кумахов Авторское свидетельство СССР № 1322888, 1984. МПК G21K 1/06.
4. Аркадьев, В.А. Многократное отражение рентгеновского излучения на изогнутой поверхности / В.А. Аркадьев, М.А. Кумахов // Поверхность. – 1986. – № 10. – с. 25–32.
5. Kumakhov, M.A. Multiple reflection from surface X-ray optics / M.A. Kumakhov, F.F. Komarov // Physics reports. A Review Section of Physics Letters. – 1990. – V. 191, № 5. – p. 289-350.
6. Yiming, Y. An investigation of X-ray fluorescence analysis with an X-ray focusing system (X-ray lens) / Yiming Y., Xunliang D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1993. – V. 82. – p. 121-124.
7. Ding, X. Monolithic polycapillary x-ray optics engineered to meet a wide range of applications / X.Ding, N. Gao, G. Havrilla // Proceedings of SPIE. – 2000. – V. 4144. – p. 174-182.
8. Scherbakov, A.S. Use of Kumakhov optics for X-ray analysis / A.S. Scherbakov, S.V. Nikitina, N.S. Ibraimov // Proceedings of SPIE. – 1996. – V. 2859. – p. 242-253.
9. Scherbakov, A.S. Use of Kumakhov lenses in MXRFA / A.S. Scherbakov, S.V. Nikitina, N.S. Ibraimov // 47 Annual Denver Conference. – 1998.
10. Vittiglio, G. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials / G. Vittiglio, S. Bichlmeier, P. Klinger et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2004. – V. 213. – p. 693-698.
11. Malzer, W. A fingerprint model for inhomogeneous ink-paper layer systems measured with micro-x-ray fluorescence analysis / W. Malzer, O. Hahn, B. Kanngiesser // X-ray spectrometry. – 2004. – V. 33, № 4. – p. 229-233.

12. Šatović, D. Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes / D. Šatović, V. Desnica, S. Fazinik // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – V. 89. – p. 7–13.
13. Papadopoulou, D.N. Development and optimisation of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics / D.N. Papadopoulou, G.A. Zachariadis, A.N. Anthemidis et al. // *Talanta*. – 2006. – V. 68. – p. 1692-1699.
14. Vittiglio, G. A compact small-beam XRF-instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value / G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams, A. Oost // *Spectrochimica Acta B*. – 1999. – V. 54. – p. 1697-1710.
15. Bichlmeier, S. Component Selection for a compact micro-XRF spectrometer / S. Bichlmeier, K. Janssens, J. Heckel, D. Gibson, P. Hoffmann, H.M. Ortner // *X-ray Spectrometry*. – 2001. – V. 29. – p. 1697–1710.
16. Zarkadas, C. A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies / Ch. Zarkadas, A.G. Karydas // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – V. 59. – p. 1611-1618.
17. Gibson, W.M. Applications of X-ray and neutron capillary optics / W.M. Gibson, M.A. Kumakhov // *Proceedings of SPIE*. – 1993. – V. 1736. – p. 172–189.
18. Kumakhov, M.A. Capillary optics and their use in X-ray analysis / M.A. Kumakhov // *X-ray Spectrometry*. – 2000. – V. 29. – p. 343–348.
19. Kanngießer, B. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up — First archaeometric applications / B. Kanngießer, W. Malzer, I. Reiche // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2003. – V. 211. – p. 259–264.
20. Kanngießer, B. Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup / B. Kanngießer, W. Malzer, A.F. Rodriguez, I. Reiche // *Spectrochimica Acta B*. – 2005. – V. 60. – p. 41-47.
21. Mantouvalou, I. Quantification for 3D micro X-ray fluorescence / I. Mantouvalou, W. Malzer, B. Kanngießer // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2012. – V. 77. – p. 9-18.

22. Compton, A.H. The total reflection of X-ray / A.H. Compton // *Philosophical Magazine*. – 1923. – V. 45, Issue 270. – p. 1121-1131.
23. Алиханов, А.И. Оптика рентгеновских лучей / А.И. Алиханов. – М.: Гостехиздат, 1933. – 104 с.
24. Блохин, М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А. Блохин. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 518 с.
25. Виноградов, А.В. Зеркальная рентгеновская оптика / А.В. Виноградов, И.А. Брытов, А.Я. Грудский и др. – Л.: Машиностроение, 1989. – 463 с.
26. Аристов, В.В. Фокусирующие свойства профилированных многослойных рентгеновских зеркал / В.В. Аристов, С.В. Гапонов, В.М. Генкин и др. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1986. – Т. 44, В. 4. – с. 207-209.
27. Мишетт, А. Оптика мягкого рентгеновского излучения / А. Мишетт. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. – 351 с.
28. Аристов, В.В. Экспериментальное обнаружение фокусировки рентгеновских лучей при брэгговской дифракции на совершенном кристалле с зонной структурой Френеля / В.В. Аристов, Ю.А. Басов, А.А. Снигирев // *Письма в ЖТФ*. – 1987. – Т. 13, В. 2. – с. 114–118.
29. Аркадьев, В. А. Широкополосная рентгеновская оптика с большой угловой апертурой / В.А. Аркадьев, А.И. Коломийцев, М.А. Кумахов и др. // *Успехи физических наук*. – 1989. – Т. 157, В. 3. – с. 529-537.
30. Kumakhov, M.A. Status of polycapillary optics and perspectives / M.A. Kumakhov // *Proceedings of SPIE*. – 2001. – V. 4765. – p. 20-25.
31. Кумахов, М.А. Способ изготовления поликапиллярной жесткой волоконно-оптической структуры или элемента и устройство для управления рентгеновским и другими видами излучения / М.А. Кумахов Патент № 2096353, 1994.
32. Андреев, А.В. Фокусировка пучков при отражении от кристаллов и многослойных периодических структур с переменным периодом / А.В. Андреев // *Письма в ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 74, В. 1. – с. 8–11.

33. Андреев, А.В. Фокусировка рентгеновского излучения с помощью деформированных кристаллов / А.В. Андреев, А.А. Коновко // Поверхность. – 2003. – № 1. – с. 28-32.
34. Артемьев, Н.А. Планарные параболические рентгеновские линзы из стеклографита с малым радиусом кривизны / А.Н. Артемьев, А.А. Снигирев, В.Г. Кон и др. // Поверхность. – 2006. – № 2. – с. 110-115.
35. Snigirev, A. High energy X-ray nanofocusing by silicon planar lenses / A. Snigirev, I. Snigireva, M. Grigoriev et al. // Journal Physics: Conference Series 186. – 2009. – V. 186. – p. 1-3.
36. Григорьев, М.В. Планарные параболические линзы из кремния : дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук : 05.27.01 / Григорьев Максим Валентинович. – Черноголовка, 2003. – 146 с.
37. Underwood, J.H. The Renaissance of X-ray Optics / J.H. Underwood, D.T. Attwood // Phys. Today. – 1984. – V. 37, № 4. – p. 44-51; перевод: УФН. – 1987. – Т. 151. – с. 105-117.
38. Kumakhov, M.A. Channeling of photons and new x-ray optics / M.A. Kumakhov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 1990. – V. 48. – p. 283-286.
39. Kumakhov, M.A. History of the evolution of the X-ray and neutron capillary optics / M.A. Kumakhov // Optics of Beams. – 1993. – p. 3-17.
40. Yan, Y. Polycapillary optics and X-ray analytical techniques / Y. Yan, W. Gibson // International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis. – 2002. – V. 45. – p. 298-305.
41. Аркадьев, В.А. Фокусирующая система на основе многократного отражения излучения от изогнутых поверхностей / В.А. Аркадьев, А.И. Коломийцев, М.А. Кумахов и др. // Письма в ЖТФ. – 1988. – Т. 14, В. 2. – с. 97-98.
42. Кумахов, А.А. Теоретическая оценка основных параметров поликапиллярных систем / А. А. Кумахов, Д. В. Зайцев, Д. И. Груев и др. //

Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития. – 2012. – Т. II. – с. 71-79.

43. MacDonald, C.A. Applications and Measurements of Polycapillary X-Ray Optics / C.A. MacDonald // *Journal of X-ray Science and Technology*. – 1996. – V. 6. – p. 32–47.

44. Bjeoumikhov, A. New generation of polycapillary lenses: manufacture and applications / A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, R. Wedell at al. // *X-Ray Spectrometry*. – 2003. – V. 32. – p. 172-178.

45. MacDonald, C.A. Focusing Polycapillary Optics and Their Applications / C.A. MacDonald // *X-Ray Optics and Instrumentation*. – 2010. – V. 2010. – p. 17.

46. Cheremisin, S.M. X-ray transmission of Kumakhov polycapillary lens up to 50 keV / S.M. Cheremisin, D.I. Gruev, S.V. Nikitina at al. // *Proceedings of SPIE*. – 2004. – V. 5943. – p. 175-179.

47. Wang, L. Measurement of Capillary Optic Performance for Hard X rays / Lei Wang, C.A. MacDonald // *Proceedings of SPIE*. – 1995. – V. 2519. – p. 218-223.

48. Revenko, A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation / A.G. Revenko // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2007. – V. 62. – p. 567-576.

49. Nikitina, S.V. X-ray fluorescence analysis on the base of polycapillary Kumakhov optics / S.V. Nikitina, A.S. Shcherbakov, N.S. Ibraimov // *Review of Scientific Instruments*. – 1999. – V. 70, № 7. – p. 1-7.

50. Haschke, M. Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers / M. Haschke, M. Haller // *X-Ray Spectrometry*. – 2003. – V. 32. – p. 239-247.

51. Kumakhov, M.A. Polycapillary optics and its applications / M.A. Kumakhov // *Proceedings of SPIE*. – 2004. – V. 5943. – p. 102–115.

52. Болотоков, А. Поликапиллярная оптика Кумахова и аналитические приборы на ее основе / А. Болотоков, Д. Зайцев, А. Щербаков, А. Лютцау // *Аналитика*. – 2012. – № 4. – с. 14-22.

53. Золотов, Ю.А. Внелабораторный анализ / Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 1. – с. 5.
54. Золотов, Ю.А. Рентгеновская оптика М. А. Кумахова / Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 3. – с. 229-230.
55. Лосев, Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
56. Смагунова, А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ растворов / А.Н. Смагунова, Е.Н. Базыкина // Журнал аналитической химии. – 1985. – Т. 40, № 5. – с. 773-791.
57. 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 et al. // Proceedings of SPIE. – 2004. – V. 5943. – p. 188-194.
58. Зарубина, Р.Ф. Анализ и улучшение качества природных вод / Р.Ф. Зарубина, Ю.Г. Копылова // Часть 1. Анализ и оценка качества природных вод: учебное пособие. Томск: 2007. – 168 с.
59. Blank, A.B. Specimen preparation in x-ray fluorescence analysis of materials and natural objects / A.B. Blank, L.P. Eksperiandova // X-ray Spectrometer. – 1998. – V. 27, № 3. – p. 147-160.
60. Лобанов, Ф.И. Химико-рентгенофлуоресцентный анализ следовых количеств элементов / Ф.И. Лобанов, И.М. Яновская, Н.В. Макаров // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 5. – с. 854-864.
61. Цизин, Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) / Г.И. Цизин // Журнал аналитической химии, – 2011. – Т. 66, № 5. – с. 1135-1143.
62. Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
63. Кузьмин, Н.М. Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
64. Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.

65. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко и др. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
66. Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. – М.: Химия, 1986. – 151 с.
67. Золотов, Ю.А. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Ю.А. Золотов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 2. – с. 6-10.
68. Lau, O.W. Simultaneous determination of trace of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes. / O.W. Lau, S.Y. Ho // *Analytica Chimica Acta*. – 1993. – V. 280, № 2. – p. 269-277.
69. Улахович, Н.А. Экстракция как метод разделения и концентрирования / Н.А. Улахович // *Химия*. – 1999. – № 6. – с. 39-46.
70. Отто, М. Современные методы аналитической химии: 3-е издание / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
71. Большова, Т.А. Основы аналитической химии: книга 1, 2-ое издание / Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина, А.В. Гармаш и др. – М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
72. Базыкина, Е.Н. Рентгеноспектральный анализ технологических растворов / Е.Н. Базыкина, А.Н. Смагунова, Т.Т. Слободняк, С.Б. Кубарев // *Заводская лаборатория*. – 1981. – Т. 47, № 9. – с. 56-59.
73. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. – М.: Высш. шк., 2000. – 351 с.
74. Roelandts, I.J. Advances in Radiogeochemistry / I.J. Roelandts // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2000. – V. 243, № I. – p. 209-218.
75. Becker, D.A. The use of high accuracy NAA for the certification of NIST botanical standard reference materials / D.A. Becker, R.R. Greenberg, S.F. Stone // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1992. – V. 160. – p. 41-53.

76. Landsberger, S. Intercomparison of IAEA airborne particulate matter reference material / S. Landsberger, D. Wu, S.J. Vermette, W. Cizek // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1997. – V. 215. – p. 117-127.
77. Фронтасьева, М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни / М.В. Фронтасьева // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. – 2011. – Т. 42. – 82 с.
78. Смагунова, А.Н. Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов / А.Н. Смагунова, Е.Н. Коржова, Т.М. Беликова // *Журнал аналитической химии*. – 1998. – Т. 53, В. 7. – с. 678-690.
79. Карандашев, В.К. Использование метода масс спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73, № 1. – с. 12-22.
80. Куприянова, Т.А. Рентгеноспектральный анализ сварных швов живых мягких тканей / Т.А. Куприянова, А.А. Вирюс, М.Н. Филиппов и др. // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Тезисы конференции. – 2011. – с. 149.
81. Melquiades, F.L. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis / F.L. Melquiades, C.R. Appoloni // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2004. – V. 262, № 2. – p. 533-541.
82. Пашкова, Г.В. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением / Г.В. Пашкова, А.Г. Ревенко // *Аналитика и контроль*. – 2013. – Т. 17, № 1. – с. 10-20.
83. Муханова, А.А. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в водно-органических средах : дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук : 02.00.02 / Муханова Алла Аргынбековна. – Москва, 2006. – 160 с.
84. dos Anjos, M.J. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence / M.J. dos Anjos, R.T. Lopes, E.F. de Jesus et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2000. – V. 55, № 7. – p. 1189-1194.

85. Mendoza, A. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of marine pollution indicators / A. Mendoza, R. Cesareo, M. Valdes at al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – V. 240, № 2. – p. 459-465.
86. Ревенко, А.Г. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) / А.Г. Ревенко, В.А. Ревенко // *Методы и объекты химического анализа*. – 2007. – Т. 2, № 1. – с. 4-29.
87. Калинин, Б.Д. Полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ сплавов на спектрометрах серии "Спектроскан-МАКС" / Б.Д. Калинин, Ю.И. Сергеев // *VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу*. – 2008. – с. 55.
88. Ревенко, А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ в геологии: подготовка проб и способы анализа / А.Г. Ревенко // *Вісник Харківського національного університету*. – 2008. – В. 16(39), № 820.
89. Ревенко, А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) / А.Г. Ревенко // *Аналитика и контроль*. – 2010. – Т. 14, № 2. – с. 42-64.
90. Занозина, И.И. Рентгенофлуоресцентный анализ в системе мониторинга качества нефтесырья / И.И. Занозина, Т.С. Кулакова, Т.В. Мишустина // *VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу*. – 2011. – с. 92.
91. Алов, Н.В. Непрерывный рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей в производстве агломерата / Н.В. Алов, А.И. Волков, А.И. Ушеров и др. // *Журнал аналитической химии*. – 2010. – № 2. – с. 173-177.
92. Van Grieken, R. Novel quantitative procedures for in situ X Ray fluorescence analysis / R. Van Grieken, K. Janssens, P. Van Espen // *In situ applications of X ray fluorescence techniques*. – 2005. – p. 45-60.
93. Kawahara, N. Wavelength Dispersive XRF and a Comparison with EDS / N. Kawahara. T. Shoji // *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer Berlin Heidelberg. – 2006. – p. 284–302.

94. Филиппов, М.Н. Рентгеновская спектроскопия и химический анализ / М.Н. Филиппов // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. – 2012.
95. Cesareo, R. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Thin and Intermediate Environmental Samples / R. Cesareo, L. Castellano, A.M. Cuevas // X-Ray Spectrometry. – 1998. – V. 27, № 4. – p. 257-264.
96. Атомная спектроскопия: Руководство по выбору подходящего метода анализа и прибора [Электронный ресурс] // PerkinElmer. Режим доступа: <http://www.servicelab.ru/docs/as.pdf>.
97. Алов, Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение / Н.В. Алов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 1. – с. 4-14.
98. Разномазов, В.М. Рентгенофлуоресцентный спектрометр с полным внешним отражением первичного излучения для исследования кинетики напыления тонких пленок / В.М. Разномазов, В.О. Пономаренко, Н.М. Новиковский и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 2. – с. 33-37.
99. Данилин, Л.Д. Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе / Л.Д. Данилин, В.В. Жмайло, А.П. Моротов и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV, № 5-6. – с. 64-72.
100. Жалсараев, Б.Ж. Панорамный РФА на спектрометре ЭДПРС-1 / Б.Ж. Жалсараев // VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. – 2008. – с. 47.
101. Турьянский, А.Г. Компактный высокочувствительный рентгеновский спектрометр на базе источника поляризованного излучения / А.Г. Турьянский, В.М. Сенков, О.В. Михин // VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. – 2008. – с. 253.
102. Zolotov, Y.A. Preconcentration in inorganic trace analysis / Y.A. Zolotov // Pure & Appl. Chem. – 1978. – V. 50. – p. 129-148.

103. 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 / T. Moriyama // *The Rigaku J.* – 2009. – V. 25, № 1. – p. 13-14.
104. Моходоева, О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // *Журнал аналитической химии.* – 2007. – Т. 62, № 7. – с. 679-695.
105. Писарева, В.П. Фильтры для концентрирования элементов из растворов / В.П. Писарева, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // *Журнал аналитической химии.* – 2004. – Т. 59, № 10. – с. 1014-1032.
106. Гордеева, В.П. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах / В.П. Гордеева, Н.М. Статкус, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // *Журнал аналитической химии.* – 2002. – Т. 57, № 8. – с. 834-841.
107. Margui, E. X-ray fluorescence trace metal analysis of environmental liquid samples after membrane preconcentration / E. Margui, C. Fontas, K. Van Meel, M. Hidalgo, I. Queralt // *Spectroscopy Europe.* – 2008. – V. 20, № 1. – p. 11–14.
108. Yanovskaya, E.S. X Ray Fluorescence Determination of Trace Toxic Metals with Extraction and Preconcentration on Silica Gel Chemically Modified with Mercapto Groups / E.S. Yanovskaya, V.I. Karmanov, N.S. Slobodyanik // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2007. – V. 62, № 6. – p. 549-553.
109. Хамизов, Р.Х. Флуоресцентный сенсор на основе многоканальной структуры / Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов, С.В. Никитина и др. Патент РФ № 2252411, 2005.
110. Хамизов, Р.Х. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов / Р.Х. Хамизов, А.Н. Груздева, Г.В. Мясоедова, М.А. Кумахов, П.П. Золотарев // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2005. – Т. 5, В. 4. – с. 448-460.

111. Khamizov, R.Kh. New low detection limits for EDXRF analyses on the basis of polycapillary optics and chemical sensors / R.Kh. Khamizov, M.A. Kumakhov, S.V. Nikitina // *Proceedings of SPIE*. – 2005. – V. 4953. – p. 260-268.
112. Груздева, А.Н. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в растворах с использованием закономерностей кинетики сорбции : дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : 02.00.02 / Груздева Александра Николаевна. – Москва, 2010. – 139 с.
113. Хамизов, Р.Х. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы / Р.Х. Хамизов, А.Н. Груздева, М.Г. Токмачев и др. // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64, В. 9. – с. 939-943.
114. Misra, N.L. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence characterizations of nuclear materials / N.L. Misra // *Pramana – journal of physics*. – 2011. – V. 76, № 2. – p. 201-212.
115. Colletti, L.P. Development of the Dried Spot Specimen Preparation Methodology and Application to MXRF Analysis / L.P. Colletti, G.J. Havrilla // *International Centre for Diffraction Data*. – 1999. – p. 291-300.
116. Толоконников И.А. Новые возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного способа для анализа питьевых вод / И.А. Толоконников, А.Т. Савичев, А.С. Москалец // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64, № 9. – с. 944-948.
117. Murata, M. A formed filter paper medium for microdroplet analyses of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry / M. Murata, K. Murokado // *X-Ray Spectrometry*. – 1982. – V. 11, Issue 4. – p. 159–163.
118. Process Analytics Inc. Application Note: Mx4 for Water and Wastewater. – 1997.
119. Colletti, L.P. Specimen preparation limitations in trace element analysis quantification using micro-x-ray fluorescence / L.P. Colletti, G.J. Havrilla // *Advances in X-ray Analysis*. – 2000. – V. 42. – p. 64-73.

120. Haschke, M. Ultra-trace analysis by micro x-ray fluorescence spectroscopy / M. Haschke, P. Pfannekuch, B. Scruggs // *Advances in X-ray Analysis*. – 2000. – V. 43. – p. 435-441.
121. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 1. – с. 41-62.
122. Tsysin, G.I. Cellulose fibrous sorbents with conformationally flexible aminocarboxylic groups for preconcentration of metals / G.I. Tsysin, I.V. Mikhura, A.A. Formanovsky, Yu.A. Zolotov // *Mikrochimica Acta*. – 1991. – V. 3, № 1-3. – p. 53-60.
123. Цизин, Г.И. Комплексы меди (II) с конформационно-подвижными аминокарбоксильными полимерными лигандами / Г.И. Цизин, А.А. Формановский, И.В. Михура и др. // *Журнал неорганической химии*. – 1990. – Т. 35, № 4. – с. 960-966.
124. Ковалев, И.А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И.А. Ковалев, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин // *Вестник Моск. Ун-та, сер. 2 Химия*. – 2000. – Т. 41, № 5. – с. 309-314.
125. Трёмийон, Б. Разделение на ионообменных смолах / Б. Трёмийон. – М.: Мир, 1967. – 432 с.
126. Сенявин, М.М. Теоретические основы деминерализации пресных вод / М.М. Сенявин, Р.Н. Рубинштейн, И.В. Комарова и др. – М.: Наука, 1975. – 326 с.
127. Болотоков, А.А. Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с предварительным их концентрированием из сверхмалых проб воды и водных растворов / А.А. Болотоков, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов, М.А. Кумахов Патент РФ № 2484452. 2012.
128. Rousseau, R.V. The fundamental algorithm: a natural extension of the Sherman equation Part 1: Theory / R.M. Rousseau, J.A. Boivin // *The Rigaku Journal*. – 1998. – V. 15, № 1. – p. 13-27.

129. Ebel, H. X-ray Tube Spectra / H. Ebel // X-ray Spectrum. – 1999. – V. 28. – p. 255-266.
130. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
131. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука, 1986. – 284 с.
132. Бреббия, К. Методы граничных элементов / К. Бреббия, Ж. Теллес, Л. Вроубел. – М.: Мир, 1987. – 524 с.
133. Лебедев, В.И. Как решать явными методами жесткие системы дифференциальные уравнения / В.И. Лебедев // Вычислительные процессы и системы. – 1991. – В. 8. – с. 237-291.
134. Никифоров, И.Я. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом / И.Я. Никифоров. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2011. – 480 с.
135. Oskolok, K.V. X-Ray Fluorescence and Atomic Emission Determination of Cobalt in Water Using Polyurethane Foam Sorbents / K.V. Oskolok, O.V. Monogarova // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2011. – V. 66, N. 3. – p. 179–183.
136. Прутченко, С.Г. Способ определения содержания примесных химических элементов в природных и промышленных водах и устройство пробоотборника / С.Г. Прутченко, Г.А. Григорьева, Ю.Я. Томашпольский Патент РФ № 2152614, 2000.
137. Morovov, A.P. Thin film sorbents for TXRF analysis / A.P. Morovov, L.D. Danilin, V.V. Zhmailo // Advances in X-Ray Analysis. – 2000. – V. 42. – p. 119-125.
138. Болотоков, А.А. О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием / А.А. Болотоков, М.А. Кумахов, А.Н. Груздева, Р.Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, В. 1. – с. 88-99.
139. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд пер.с англ. – М.: Мир, 1976. – 542 с.

140. Смагунова, А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – 346 с.