

22. Пастухов А.В., Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Кавалерская Н.Е. Сжатие гранул нанопористых сверхсшитых полистирольных сорбентов как результат исключения крупных ионов минеральных электролитов из фазы полимера. //Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 541-549.

23. Блинникова З.К., Маерле К.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 323-331.

24. Веницианов В.В., Рубинштейн Р.Н., Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 240 с.

25. Справочник химика. (Под ред. Б.П. Никольского) Том I. Л.: Химия. 1963. 1072 с.

---

**Крачак Анна Наумовна** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Krachak Anna N.** – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: [krachak@geokhi.ru](mailto:krachak@geokhi.ru)

**Хамизов Руслан Хажсетович** – д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Khamizov Ruslan Kh.** – Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: [khamiz@geokhi.ru](mailto:khamiz@geokhi.ru)

**Познухова Вера Александровна** – младший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Poznukhova Vera A.** – junior research fellow, Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow

**Подгорная Елена Борисовна** – к.х.н., старший научный сотрудник, Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург

**Podgornaya Elena B.** – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, S. M. Kirov Military Medical Academy. St.-Petersburg, e-mail: [t05@yandex.ru](mailto:t05@yandex.ru)

**Дурнайкин Вадим Александрович** – студент Института естествознания Тамбовского государственного университета (ТГУ) им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Durnaykin Vadim A.** – student of Natural Science Institute of G. R. Derzhavin Tambov State University (TSU), Tambov

УДК 543.427.4

## **О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием**

**Болотоков А.А., Кумахов М.А.**

*ООО "Институт рентгеновской оптики", Москва*

**Груздева А.Н., Хамизов Р.Х.**

*Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

**Подгорная Е.Б.**

*Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург*

Поступила в редакцию 1.10.2010 г.

---

## Аннотация

Представлены результаты поисковых исследований в области энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, направленных на разработку высокочувствительного метода микроанализа растворов. Предложена и апробирована комбинированная схема анализа 1 капли раствора объемом несколько микролитров. Схема включает новый метод концентрирования, основанный на испарении капли в присутствии микрогранулы селективного к переходным металлам сорбента и последующем микроанализе твердой фазы с использованием созданного в ИРО портативного прибора с поликапиллярной линзой с фокусным пятном 10 мкм. С использованием сорбента ДЕТАТА размером около 100 мкм, а также единичных капель, взятых из модельных растворов, содержащих марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк на уровне 0,2 мг/л и выше, получены аналитически значимые спектры рентгеновской флуоресценции.

**Ключевые слова:** пробоподготовка, рентгенофлуоресцентный анализ, предварительное концентрирование, поликапиллярная оптика

Addressed to the elaboration of highly sensitive method for micro-analysis of solutions, the results of testing studies in the field of energy dispersive x-ray fluorescence analysis are presented. A combined scheme of the analysis of single drop of solution of several micro-liters is proposed. The scheme includes a new method of concentration based on the evaporation of the drop in the presence of a micro-bead of sorbent being selective to transition metals followed by micro-analysis of solid phase with the application of a new IRO portable instrument with polycapillary lens with focus spot of 10 microns. At using of 100  $\mu\text{m}$  size beads of the DETATA sorbent and single drops taken from the model solutions containing manganese, iron, cobalt, nickel, cooper and zinc analytically applicable spectra of x-ray fluorescence can be got.

**Keywords:** sample preparing, x-ray fluorescence analysis, preliminary concentration, polycapillary optics

---

## Введение

Комбинированные схемы анализа растворов, включающие сорбционное концентрирование микроэлементов и их определение в фазе сорбента или в жидком концентрате, полученном при последующей десорбции, широко используются в современной аналитической химии для снижения пределов обнаружения микроэлементов [1–3]. Для проведения измерений в таких схемах анализа применяются различные инструментальные методы. К ним, в частности, относится удобный для анализа твердых фаз энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ЭДРФА) метод, который делает возможным одновременное определение большого количества элементов. Современные приборы для ЭДРФА весьма просты и доступны. Однако их недостатком является малая чувствительность с пределами обнаружения для элементов со средними атомными номерами не ниже десятков ppm (мг/л). По совокупности положительных и отрицательных характеристик метод идеально вписывается в комбинированные схемы анализа.

Ранее нами в Институте рентгеновской оптики (ИРО) и ГЕОХИ РАН были созданы высокочувствительные экспериментальные приборы для ЭДРФА со сменными концентрирующими ячейками многократного использования, выполненными в виде облучаемого первичным рентгеновским пучком слоя из микрогранул того или иного сорбента [3–7]. В качестве носителя (платформы) для микрогранул были использованы многоканальные (поликапиллярные) структуры, состоящие из сотен тысяч одинаковых микроканалов. Был 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 [3, 8]. На примере определения марганца, железа, никеля, меди и цинка в

водопроводной воде при их содержании в диапазоне концентраций 0,3 – 2,0 ppm были продемонстрированы аналитические характеристики предложенного подхода, тем самым, показаны возможности снижения на два порядка пределов обнаружения металлов. С использованием созданных в ИРО рентгенооптических схем для получения квазипараллельного пучка рентгеновского излучения экспериментально была показана возможность дальнейшего снижения пределов обнаружения металлов до уровней, меньших 0,1 ppm [6, 8].

Несмотря на достоинства предложенного подхода к ЭДРФА, остаются ограничения для его 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. Предварительные исследования показывают, что дальнейшее развитие сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода, в частности, уменьшение объемов анализируемых проб и даже переход к микроанализу растворов, также как дальнейшее снижение пределов обнаружения и уменьшение времени анализа связаны с возможностью фокусировки облучающего рентгеновского пучка [8, 9]. Подобная задача для прямого рентгенофлуоресцентного микроанализа решена с использованием систем поликапиллярной рентгеновской оптики (поликапиллярных линз), созданных в свое время одним из авторов настоящей статьи [10–12]. Целью данной работы является экспериментальное изучение принципиальной возможности микроанализа растворов по комбинированной аналитической схеме, включающей ЭДРФА с использованием рентгеновской оптики.

## Эксперимент

Исследования проводили на разработанном в Институте рентгеновской оптики и собранном одним из авторов данной работы микрорентгенофлуоресцентном спектрометре "MX-10" с рентгенооптической схемой (рис.1,2). В приборе использовали поликапиллярную линзу U255d8f4-3-20100603 с размером фокусного пятна 10 мкм, также изготовленную в ИРО. В качестве других основных комплектующих использовали: малогабаритный микрофокусный рентгеновский источник, включающий трубку XRS-5/35 мощностью 5 ватт с медным анодом и высоковольтный блок питания ИРМ 30/40 НVP 30 (ООО "Юнисантис", Россия), полупроводниковый Si-Pin-детектор с разрешением 175 эВ и анализатор импульсов "Colibri" (Группа предприятий Грин Стар", Россия); портативный цифровой USB микроскоп "Dino-Lite" с максимальным увеличением в 92 раза (ANMO Electronics, Тайвань).

В работе использовали модельные растворы хлорида натрия (0,5 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 мг/л по каждому из металлов.

Для целей предварительного концентрирования использовали образцы сорбента ДЕТАТА с диэтилентриаминтетраацетатными функциональными группами в виде сферических микрогранул, синтезированные на кафедре аналитической химии МГУ Г.И. Цизиным и соавторами [1]. Перед использованием проводили седиментационное разделение в концентрированном растворе хлорида натрия, а

также ситовой рассев сорбента по гранулометрическому составу. На рис. 3 представлена микрофотография одной из полученных гранулометрических фракций.

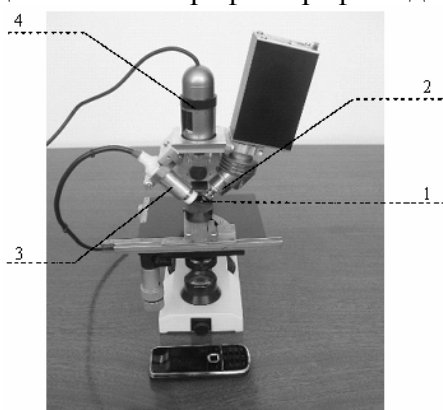


Рис. 1. Микрорентгено-флуоресцентный спектрометр "MX-10".

1- поликапиллярная линза, 2 – рентгеновская трубка; 3 – полупроводниковый детектор; 4 – цифровой микроскоп

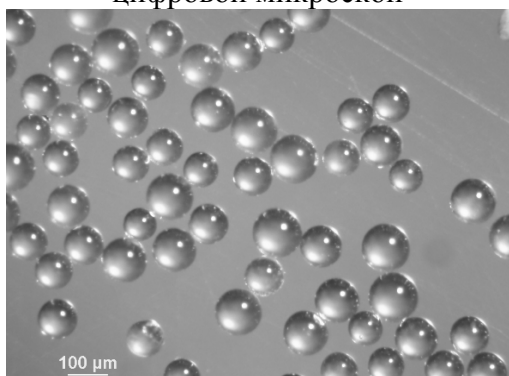


Рис. 3. Микрофотография зерен сорбента ДЕТАТА, выполненная с использованием оптического цифрового микроскопа "Dino-Lite"

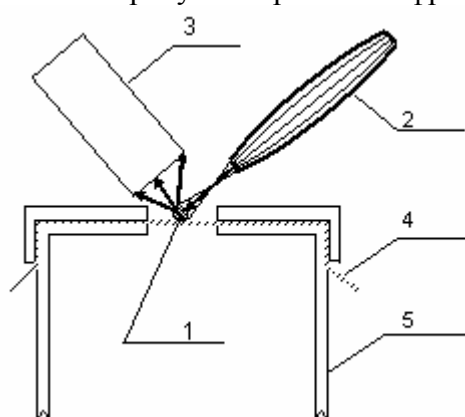


Рис. 2. Схема получения спектра флуоресценции от образца. 1– микрогранула сорбента; 2 – линза; 3 – детектор; 4 – пленка; 5 – деталь держателя образцов

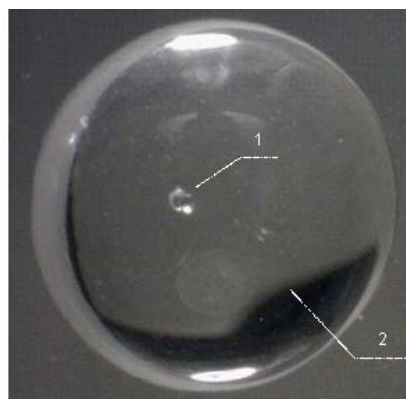


Рис. 4. Зерно сорбента (1) в исходной капле (2) анализируемого раствора

Эксперименты проводили следующим образом: 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, как показано на рис. 2, 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) при следующих условиях: напряжение на аноде – 30 кВ, ток – 100 мкА, время набора – от 100 с до 300 с. С использованием аналитического микрошприца покрывали микрогранулу каплей анализируемого раствора объемом 2 мкл, как это показано на рис. 4. Оставляли каплю высыхать в течение 15 – 20 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 вытирали или заменяли и проводили новый аналитический эксперимент.

## Результаты и их обсуждение

Основная идея, использованная в работе, основана на наблюдениях, показавших, что в ходе испарения капли раствора на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы гидрофильного сорбционного материала остаточная жидкость, постепенно уменьшающаяся в объеме, всегда находится вокруг микрогранулы. После испарения содержимое исходного раствора, т.е. практически все количество определяемых компонентов, переносится на сорбент. Это позволяет применять рентгенофлуоресцентный микроанализ с фокусировкой первичного излучения с помощью поликапиллярной линзы на микрогранулу сорбента. Такой подход отличается от методики, предложенной исследователями из компании Rigaku Corporation для решения похожих задач по определению микрокомпонентов в растворах [13].

В соответствии с этой методикой получают спектр флуоресценции от следа, остающегося после упаривания значительно большего количества раствора на специальных подложках Ultra-Carry в отсутствие каких-либо твердых концентраторов или центров кристаллизации. В связи с тем, что лишь незначительная доля первичного (расходящегося) рентгеновского излучения попадает на мишень, для повышения чувствительности анализа приходится применять весьма мощные рентгеновские трубки (в несколько киловатт) и дорогостоящие приборы с кристалло-дифракционным (волновым) разрешением спектра и высокочувствительными устройствами регистрации флуоресценции. Изучение новых возможностей в развитии рентгенофлуоресцентного анализа растворов в связи с появлением рентгеновской оптики позволило определить некоторые направления поисковых исследований. Одно из них может быть интересным для совершенствования описанной методики [13], если использовать рентгеновскую полулинзу [11] для преобразования первичного излучения в квазипараллельный пучок, подаваемый на пятно от высыхания анализируемой жидкости. Линза с широким углом захвата, позволяя подать на образец практически весь первичный пучок, делала бы возможным переход к маломощным источникам (в несколько ватт) и весьма простым устройствами регистрации, использующим энергодисперсионный принцип. Однако такие пятна могут быть вытянутыми или иметь иные неправильные формы, что может снижать чувствительность из-за засвечивания дополнительных площадей, где нет следов определяемых микрокомпонентов. Поэтому мы выбрали подход, связанный с высушиванием

единичных каплевокруг гидрофильных микрогранул и использованием фокусирующих линз, что представлялось технологически более рациональным и впервые приводило к возможности микроанализа растворов.

На рис. 5 – 7 приведены спектры флуоресценции для микрогранул сорбента в исходном состоянии и после высыхания на них единичных каплевокруг модельных растворов с различным содержанием микрокомпонентов. Спектры даны в виде зависимостей количеств импульсов, зарегистрированных при наборе спектра, от энергии волны флуоресцентного излучения. На рис. 5 видны вполне отчетливые аналитически значимые спектральные пики ( $K_{\alpha}$ -линии) марганца, железа и кобальта, которые почти не проявляются в спектре для исходного сорбента. Получение таких пиков РФА при концентрациях микрокомпонентов 0,2 ppm свидетельствует о высокой чувствительности комбинированного метода. Пик меди практически один и тот же на обоих спектрах, приведенных на рисунке, и 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 то же время на спектрах, приведенных на рис.6 и рис.7 и полученных с использованием растворов с большими концентрациями микроэлементов, 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). Возвращаясь к сравнению с известными ранее методами анализа растворов можно отметить, что использование предложенного подхода позволяет получать на энергодисперсионном спектрометре результаты, сравнимые с результатами, получаемыми в комбинированных схемах анализа с предварительным накоплением на современных РФ приборах с дисперсией по длинам волн [13] при значительно меньших значениях времени полного анализа. Другим преимуществом является существенное уменьшение анализируемой пробы и практический переход к микроанализу растворов, что находится в русле современных тенденций развития аналитической химии [14, стр.423].

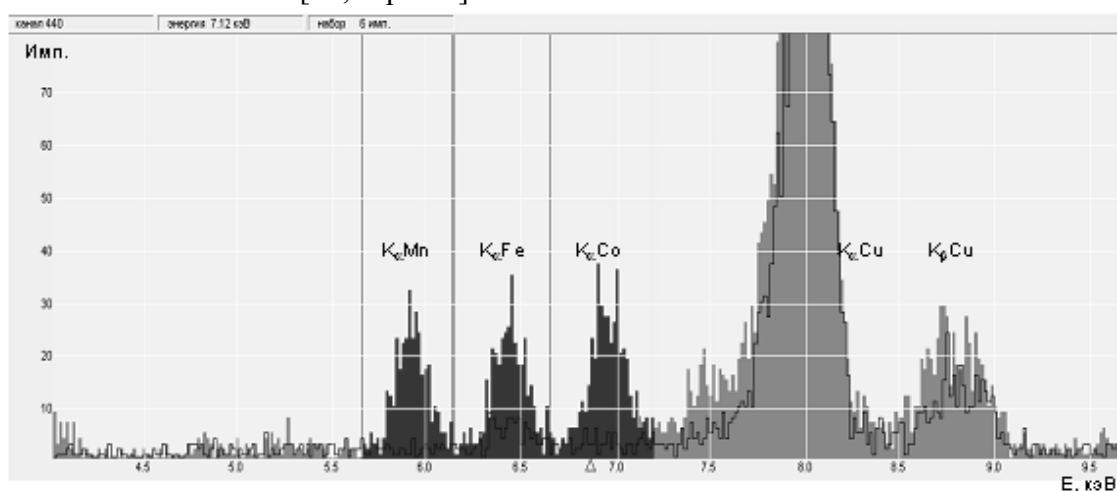


Рис. 5. Спектры флуоресценции для микрогранулы исходного сорбента (нижняя линия) и сорбента после высыхания на нем капли модельного раствора с содержанием металлов 0,2 мг/л (закрашенные полосы).

Время экспозиции спектров по 300сек

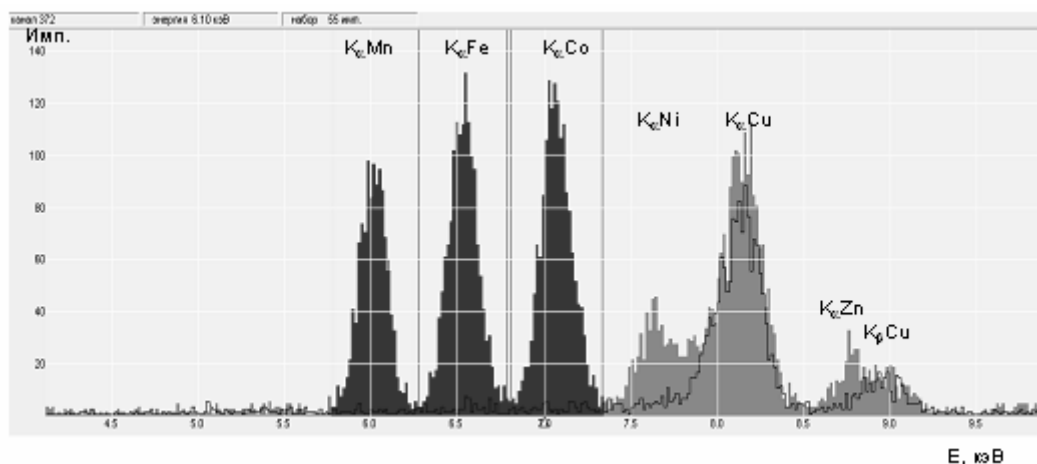


Рис. 6. Спектры флуоресценции для микрогранулы исходного сорбента (нижняя линия) и сорбента после высыхания на нем капли раствора с содержанием металлов 1,0 мг/л (закрашенные полосы). Время экспозиции 300сек

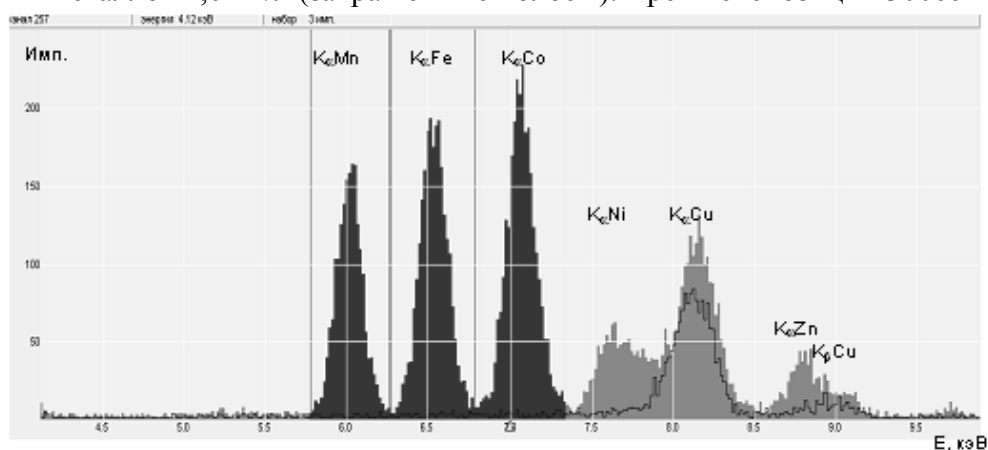


Рис.7. Спектры флуоресценции для микрогранулы исходного сорбента (нижняя линия) и сорбента после высыхания на нем капли раствора с содержанием металлов 2,0 мг/л (закрашенные полосы). Время экспозиции 100сек

В рамках предварительных исследований была проведена серия экспериментов с целью оценки некоторых аналитических характеристик, в частности, воспроизводимости и правильности анализа с использованием предложенного подхода. Результаты этих экспериментов приведены в таблицах 1 – 5.

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

№	Интегральная интенсивность пика (импульс за 100 с) до накопления / после / след рядом с образцом			Размер зерна, мкм	Размер капли, мкм
	Mn	Fe	Co		
1.	40 / 1490 / 0	85 / 2059 / 0	63 / 2321 / 0	110	1975
2.	29 / 1347 / 0	63 / 1813 / 0	70 / 1972 / 0	97	1644
3.	21 / 1411 / 0	51 / 1853 / 0	62 / 2135 / 0	97	1775
4.	39 / 1305 / 64	58 / 1730 / 189	64 / 1941 / 78	110	1907
5.	31 / 1346 / 0	81 / 1874 / 0	45 / 1738 / 0	93	2292

Таблица 2. Результаты исследования спектров для единичных гранул сорбента до и после высушивания капли раствора с исходным содержанием компонентов по 0,5 мг/л

№	Интегральная интенсивность пика (импульс за 300 с) до накопления / после / след рядом с образцом			Размер зерна, мкм	Размер капли, мкм
	Mn	Fe	Co		
1.	77 / 468 / 0	153 / 270 / 0	158 / 645 / 0	93	2095
2.	83 / 364 / 0	135 / 557 / 0	145 / 543 / 0	93	2012
3.	69 / 498 / 0	122 / 827 / 0	115 / 572 / 0	89	2120
4.	54 / 411 / 0	156 / 555 / 0	156 / 524 / 0	89	2075
5.	75 / 614 / 0	142 / 889 / 0	151 / 816 / 0	89	2350

Под термином интегральная интенсивность, используемым в таблицах, понимается сумма количеств импульсов по всем каналам детектора, по которым идет счет для пика данного компонента в ходе набора спектра (появление нескольких каналов связано с уширением спектральных линий). Плохая повторяемость величин размеров капли, приведенная в последней колонке таблицы 1, связана с тем, что в начале экспериментов был использован не очень точный дозатор. Нулевые значения интенсивностей спектральных линий, полученные при измерениях следа рядом с образцами, приведенные в таблицах, означают, что с помощью использованного прибора нельзя было выделить какие-либо отчетливые пики для компонентов.

Таблица 3. Результаты исследования спектров для единичных гранул сорбента до и после высушивания капли раствора с исходным содержанием компонентов по 0,2 мг/л

№	Интегральная интенсивность пика (импульс за 300 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

На основании этих результатов можно сделать предварительный вывод о том, что в предложенном методе наблюдается количественное извлечение определяемых микроэлементов из капли раствора (в ходе ее высыхания) на микрогранулу сорбента. В отдельных случаях, как видно из таблицы 1, спектральные измерения на пленке в области следа от высохшей капли позволяют обнаруживать определяемые компоненты из исходного раствора, что требует дальнейшего изучения. Возможно, что эффект, наблюдаемый в редких случаях, связан с неконтролируемым перемещением микрогранулы в ходе аналитического эксперимента.

Для корректной проверки воспроизводимости представленных результатов экспериментов (или их разброса), полученных предложенным методом, с использованием статистики случайных ошибок оценивали некоторые метрологические характеристики. Вероятное стандартное отклонение  $S$  и относительное стандартное отклонения  $S_r$  рассчитывали по формулам:



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

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 таблицах 1 – 3);  $\bar{I}$  – средние значения измерений интенсивности для одной серии,  $n$  – число измерений в каждой серии ( $n=5$ ).

Абсолютные значения случайных погрешностей для доверительной вероятности 0,95 ( $\Delta(0,95)$ ), а также соответствующие значения относительных погрешностей ( $\Delta/\bar{c}$ ) оценивали с помощью t-распределения Стьюдента [15, стр.516]. Полученные результаты представлены в следующей таблице.

Как видно из представленных данных, для растворов с низким содержанием определяемых компонентов в ряде случаев наблюдаются существенный разброс результатов экспериментов и большие значения относительных погрешностей измерений.

Таблица 4. Метрологические характеристики воспроизводимости экспериментальных результатов.

Концентрации элементов в растворах	Элементы	$\bar{I}$	$S$	$S_r$	$\Delta(0,95)$	$\Delta/\bar{I}$
2,0 мг/л	Mn	1348	72,25	0,05	89,54	0,07
	Fe	1798	110,90	0,06	137,50	0,08
	Co	1961	214,00	0,11	265,40	0,14
0,5 мг/л	Mn	399	95,20	0,24	118,05	0,30
	Fe	478	256,70	0,53	315,70	0,66
	Co	475	115,70	0,24	143,50	0,30
0,2 мг/л	Mn	201	57,90	0,29	71,70	0,36
	Fe	76	42,90	0,56	52,80	0,69
	Co	190	90,00	0,47	111,70	0,58

Предварительная оценка "правильности" анализа с использованием предложенного подхода была проведена методом добавок для определения концентраций микрокомпонентов и сравнения «введенных» и «найденных» величин. После некоторых из описанных выше экспериментов на микрогранулу сорбента наносили вторую каплю с известным содержанием микроэлементов и после ее высушивания проводили измерение еще одного спектра рентгеновской флуоресценции. В таблице 5 представлены результаты повторяющихся опытов, в которых на микрогранулу сорбента последовательно в две стадии наносили по капле раствора (объемом 2 мкл) с одинаковым исходным содержанием микроэлементов (по 0,5 мг/л). По результатам измерения интегральных интенсивностей спектральных пиков после каждой из стадий определяли содержание компонентов в первой капле, считая концентрации неизвестными.

При оценке результатов, представленных в таблицах 4 и 5, следует учитывать, что химико-аналитическая часть экспериментов носит предварительный характер. С учетом этого следует полагать, что предложенный подход может быть перспективным и требует дальнейшего изучения.

Таблица 5. Результаты предварительных опытов по определению концентрации микроэлементов методом добавок

Интегральные интенсивности пиков до накопления (0), после 1-ой капли (1) и после 2-ой капли (2). Введено (Вв, мг/л), Найдено (Нд, мг/л), относительная разница в процентах (%)											
Mn				Fe				Co			
0 / 1 / 2	Вв	Нд	%	0 / 1 / 2	Вв	Нд	%	0 / 1 / 2	Вв	Нд	%
69/411/697	0,50	0,86	72	122/827/637	0,50	-	-	115/572/943	0,50	0,62	24
54/498/817	0,50	0,69	38	142/889/2046	0,50	0,33	34	156/524/897	0,50	0,49	2
75/454/775	0,50	0,59	18	125/655/1374	0,50	0,37	26	151/816/1251	0,50	0,76	52

## Заключение

Результаты проведенных исследований показывают принципиальную возможность создания высокочувствительного метода микроанализа растворов и позволяют уточнить необходимые для этого основные условия. Такими условиями являются: а) использование появившихся сегодня возможностей, связанных с поликапиллярной оптикой, а именно, многоканальными линзами, фокусирующими рентгеновское излучение при одновременном обеспечении широкого угла захвата первичного излучения рентгеновской трубки; б) проведение предварительного концентрирования микроэлементов в микрогрануле сорбента или на ее поверхности сорбционным или иным способом с последующим микроанализом твердой фазы. Предложенный в настоящей работе метод концентрирования основан на испарении капли анализируемого раствора (объемом в несколько микролитров) в присутствии микрогранулы сорбента, селективного к определяемым компонентам. Метод представляется весьма перспективным, однако требуются дальнейшие исследования, чтобы понять его физико-химические закономерности и определить аналитические характеристики. Для этого необходимо решение некоторых научных и практических задач, в том числе, более подробное изучение возможности обеспечения полного извлечения определяемых микрокомпонентов в процессе концентрирования на сорбенте и разработка практических приемов использования кинетического метода в таких системах для случаев применения комбинированных аналитических схем в режиме неполного извлечения. Следует уточнить возможность использования инертных гидрофильных материалов вместо селективных сорбентов и понять условия, при которых последние влияют на перераспределение микрокомпонентов в фазах. Следует также найти рациональные пути улучшения воспроизводимости результатов и дальнейшего повышения чувствительности и уменьшения времени анализа.

*Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н., профессору Цизину Г.И. за предоставленные образцы сорбента ДЕТАТА.*

## Список литературы

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М. Наука. 2007 г. 320 с.

2. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 7. С. 679-695.

3. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Цизин Г.И., Тихонов Н.А., Кумахов М.А. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 9. С. 939-943.

4. Khamizov R.Kh., Kumakhov M.A., Nikitina S.V. New low detection limits for EDXRF analyses on the basis of polycapillary optics and chemical sensors. // Proceed. SPIE. 2005. V. 4953. P. 260-268.

5. Хамизов Р.Х., Кумахов М.А., Никитина С.В., Михин В.А., Жигулева Т.И., Авотинш Н.О. Флуоресцентный сенсор на основе многоканальной структуры. Патент РФ. № 2252411, опубл. 05.20.2005.

6. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 4. С. 448 – 460.

7. Khamizov R.Kh., Kumakhov M.A., Nikitina S.V., Mikhin V.A., Zhiguleva T.I., Avotynsh N.O. Fluorescent sensor on the basis of multi-channel structures, CA Patent CA249923, Publ. 09.10.2005, Jap. Patent 300536, Publ. 27.10.2005, US Patent 7,271,895, Publ. 18.09.2007, Pat. of India 10653/DEL, Publ. 05.01.2007.

8. Груздева А.Н. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в растворах с использованием закономерностей кинетики сорбции. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. ГЕОХИ РАН. 2010 г. 139 с.

9. Хамизов Р.Х., Кумахов М.А., Михин В.А., Болотоков А.А. Новый подход к химико-аналитическому обеспечению идентификации личности на основе элементного анализа костной ткани. // Современные проблемы медико-криминалистических, судебно-химических и химико-токсикологических экспертных исследований. (Под. ред. В. А. Клевно). М.: РИО ФГУ "РЦСМЭ". 2007. С. 137-140

10. Кумахов М.А. Способ изготовления поликапиллярной жесткой волоконно-оптической структуры для управления рентгеновским излучением. Патент РФ. № 2096353. Опубл. 20.11.1997.

11. Kumakhov M.A. Capillary optics and their use in X-ray analysis. // X-ray Spectrom. 2000. V. 29. 3. 343-348.

12. Кумахов М.А. Устройство для формирования направленного пучка рентгеновского излучения. Патент РФ. № 2348996. Опубл. 10.03.2009.

13. Takao Moriyama. Trace heavy element analysis for wastewater and river water by X-ray fluorescence spectrometry. Examples for ppm to sub ppm level analysis of heavy elements. // The Rigaku J. 2009. V. 25. No 1. P. 13–14.

14. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. М. "Академия". 2007 г. 462 с.

15. Гордон А., Форд Р., Спутник химика /пер.с англ. М.: Мир. 1976 г. 542 с.

---

**Болотоков Анзор Адалгериевич** – разработчик, ведущий инженер ООО "Институт рентгеновской оптики, Москва

**Кумахов Мурадин Абубекирович** – д.ф.-м.н., проф., генеральный директор ООО "Институт Рентгеновской оптики, Москва

**Bolotokov Anzor A.** – Leading Engineer of the "Institute of Roentgen Optics" Ltd., Moscow, e-mail: [iproptic@list.ru](mailto:iproptic@list.ru)

**Kumakhov Muradin A.** – Dr.Sci. (Phys. and Math.), Prof., General director of the "Institute of Roentgen Optics" Ltd., Moscow

**Груздева Александра Николаевна** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Gruzdeva Alexandra N.** – Cand.Sci. (Chem), researcher of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: [alexgruzdeva@yandex.ru](mailto:alexgruzdeva@yandex.ru)

**Хамизов Руслан Хажсетович** – д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Khamizov Ruslan Kh.** – Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow

**Подгорная Елена Борисовна** – к.х.н., старший научный сотрудник, Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, г. С.-Петербург

**Podgornaya Elena B.** – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, S. M. Kirov Military Medical Academy. St.-Petersburg, e-mail: [t05@yandex.ru](mailto:t05@yandex.ru)

УДК 541.183.123.2

## **Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе**

Подгорная Е.Б.

*Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург*

Крачак А.Н., Хамизов Р.Х.

*Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Поступила в редакцию 1.10.2010 г.

### **Аннотация**

Представлены результаты исследований по апробации нового подхода к разделению смесей электролитов методом "удерживания кислоты" (Acid Retardation) с использованием колонок, в которых слой анионита заполнен органической жидкостью, несмешиваемой с водой, и водными растворами. На примерах разделения компонентов модельных смесей, содержащих азотную кислоту и ее соли, а также натурального раствора кислотного разложения костной ткани на анионите АВ-17 в нитратной форме показана перспективность предложенного подхода для пробоподготовки в химическом анализе, в частности, для эффективного уменьшения кислотности растворов разложения трудно разлагаемых проб. На основании анализа выходных кривых сорбции-десорбции макрокомпонентов раствора костного минерализата в повторяющихся экспериментах проведена проверка предложенного подхода на воспроизводимость результатов.

**Ключевые слова:** пробоподготовка, анализ, электролиты, сорбция, разделение смесей

The results of studies are presented for testing a new approach to the Acid Retardation method in which the separation of electrolyte mixtures is realized in columns with anion-exchanging bed filled with organic liquid immiscible with water and aqueous solutions. Results of separation of model solutions containing nitric acid and its salts, as well as of real solution of the digestion of bone tissue, on the anion exchanger AV-17 in the nitrate form show the proposed approach to be promising for sample preparation in chemical analysis. In particular, it can be used for efficient reduce of the acidity of solutions after decomposition of hardly decomposed materials. The proposed approach is tested on the reproducibility of results by analyzing the break-through curves of macro-components of the bone decomposition solution in repeated sorption and desorption experiments.

**Keywords:** sample preparing, analyses, electrolytes, sorption, separation of mixes