

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.427.4

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННОЙ НАКОПИТЕЛЬНОЙ МИКРОСИСТЕМЫ

© 2009 г. Р. Х. Хамизов*, А. Н. Груздева*, М. Г. Токмачев**, Г. И. Цизин**,
Н. А. Тихонов**, М. А. Кумахов***

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, Ленинские горы

**Институт рентгеновской оптики

125315 Москва, ул. Часовая, 28

Поступила в редакцию 04.12.2008 г.

Предложена модель кинетики массопереноса для встроенной сорбционной накопительной микросистемы на основе поликапиллярных структур, используемой в разработанном и созданном рентгенофлуоресцентном анализаторе с предварительным концентрированием. Модель использована для обоснования кинетического метода высокочувствительного рентгенофлуоресцентного определения элементов в многокомпонентных растворах. С использованием модели проведен анализ экспериментальных данных по спектрам рентгеновской флуоресценции, найдены кинетические и равновесные параметры для сорбции меди, никеля, марганца, железа и цинка на селективном сорбенте ДЭТАТА.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА) – распространенный метод, применяемый для определения металлов в различных средах с относительно высокими концентрациями целевых компонентов. Пределы обнаружения этого метода при анализе растворов не ниже десятков мг/л. В то же время современные нормативы в области охраны окружающей среды, а также требования, предъявляемые к аналитическому обеспечению многих технологических процессов и исследовательских работ, ставят задачу создания широкодоступных приборов с существенно более низкими пределами обнаружения. Сочетание рентгенофлуоресцентного анализа и предварительного концентрирования определяемых элементов с помощью накопительных сорбционных микросистем (концентраторов многофазового использования), устанавливаемых в анализируемые потоки или растворы ограниченного объема, представляется перспективным подходом для решения указанной проблемы [1].

В данной работе использована сорбционная накопительная микросистема, встраиваемая в аналитический прибор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания концентраторов использованы стеклянные многоканальные поликапиллярные структуры, разработанные в Институте рентгенов-

ской оптики (ИРО) и изготавливаемые по технологии, описанной в патентах [2, 3]. Каждый из сотен тысяч или миллионов микроканалов поликапиллярных столбиков содержит одну микрогранулу сорбента [4, 5]. Микрогранулы сосредоточены в одном из торцов поликапиллярной трубки и образуют активный сорбционный слой. В качестве сорбционных материалов использованы сильнокислотные и слабокислотные катионообменники, сорбенты типа “Полиоргс” [6], а также сорбент ДЭТАТА, содержащий диэтилентриаминтетраацетатные группировки [7].

Прибор, созданный совместно с ИРО, представляет собой рентгенофлуоресцентный анализатор, состоящий из двух блоков: накопительного и измерительного. В накопительном блоке анализируемый раствор с помощью встроенного насоса в течение определенного времени прокачивали через проточную ячейку, в которой установлен концентратор, а также ультразвуковой активатор, расположенный под сорбционным слоем. Затем концентратор переносили в измерительный блок для снятия РФ-спектра при времени набора импульсов 5 мин. По измерениям интегральных интенсивностей полос РФ-спектров, полученных для разных времен сорбционного накопления, строили кинетические кривые для каждого из определяемых компонентов. После каждого эксперимента накопительную ячейку встряхивали несколько минут последовательно в насыщенном растворе ЭДТА,



Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный анализатор с сорбционной накопительной микросистемой.

1 М HCl и в деионированной воде для ее повторного использования. Модельные растворы микрокомпонентов готовили с использованием раствора NaCl (0.25 г/л) в деионированной воде, а также водопроводной воды р. Москва.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены фотография прибора и примеры РФ-спектров, демонстрирующие возможности снижения пределов обнаружения при анализе растворов на несколько порядков.

Проведенные ранее исследования показали, что кинетика накопления микрокомпонентов в сорбционном слое описывается внешнедиффузионным механизмом массопереноса [8]. С хорошим прибли-

жением кинетика сорбции i -го микрокомпонента может быть описана моделью:

$$\ln\left(1 - \frac{c_i^*}{c_{0,i}}\right) = \ln\left(1 - \frac{\bar{c}_{t,i}}{\bar{c}_{\infty,i}}\right) \approx \ln\left(1 - \frac{I_{t,i}}{I_{\infty,i}}\right) = f(t), \quad (1)$$

$$I_{t,i} = \alpha_i \Gamma_i c_i^* m = \alpha_i \frac{D_i}{\gamma_i r} c_i^* m = \alpha_i \bar{c}_{t,i} m, \quad (2)$$

при $c_i^* = c_{0,i}$; $\bar{c}_{t,i} = c_{\infty,i}$ и $I_{t,i} = I_{\infty,i}$,

где: c_i^* – концентрация i -го компонента в растворе на границе с сорбентом (мл/л или мг/мл), c_0 – исходная концентрация компонента в растворе, $\bar{c}_{t,i}$ – усредненная текущая концентрация в фазе сорбента (мг/г), $\bar{c}_{\infty,i}$ – предельная концентрация в сорбенте в равновесных условиях, $I_{t,i}$ – интегральная интенсивность полосы i -го компонента в РФ-спектре за вычетом фона (число импульсов), $I_{\infty,i}$ – максимальная интегральная интенсивность, соответствующая достижению равновесия, α_i – коэффициент перевода количества компонента в фазе сорбента в единицу интегральной интенсивности РФ-спектра, $\Gamma_i = \bar{c}_{\infty,i}/c_{0,i}$ – равновесный коэффициент распределения или коэффициент Генри (мл/г), r – радиус зерна сорбента (см), $\gamma_i = D_i/(\Gamma_i r)$ – коэффициент массопереноса из раствора в сорбент (см/с или см/ч), D_i – табличный коэффициент диффузии компонента в воде (см²/с или см²/ч), t – время (в с или в ч).

Функция $f(t)$ представляет собой стандартное решение для задачи внешнего массопереноса, при котором обтекание микрочастицы или слоя микрогранул сорбента потоком анализируемого раствора происходит не непосредственно, а при наличии некоторого промежуточного диффузионного слоя, например, при наличии ограничивающей сетки между потоком и поверхностью микрогранул. Эта

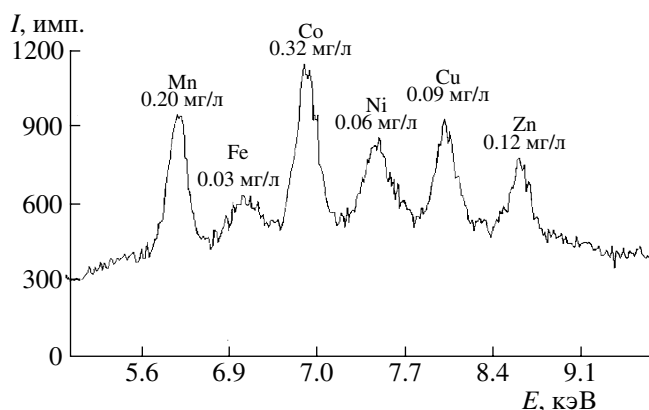


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции фазы сорбента (КУ-2х8) после накопления микрокомпонентов из модельного раствора на фоне 0.25 г/л NaCl.

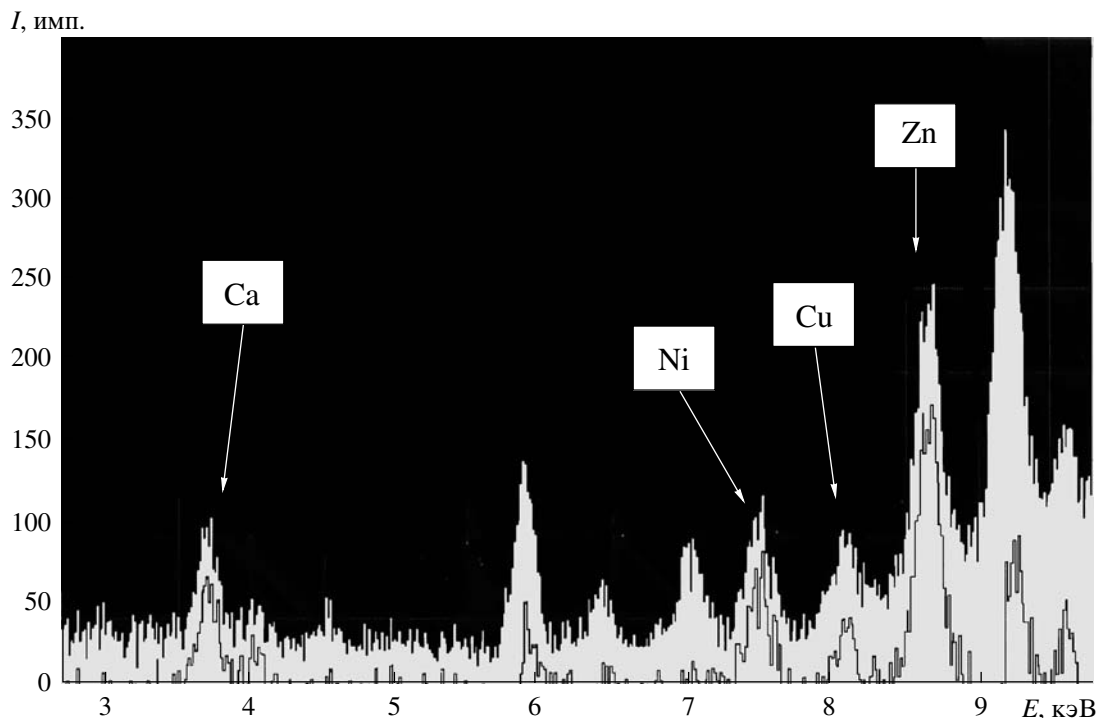


Рис. 3. Фрагмент спектра РФА после накопления микрокомпонентов на фоне воды Московского водопровода. Содержание компонентов (мг/л): Ni 0.5, Cu 0.3, Zn 1.0, сорбент ДЭТАТА, время накопления 120 мин. Нижняя кривая получена после вычета фонового спектра до накопления компонентов.

задача хорошо известна в литературе как модель теплопроводности для конечного стержня с источником тепла (в нашем случае вещества) на одном конце и поглотителем (сорбентом) на другом конце:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

при следующих граничных и начальных условиях:

$$c_i|_{x=0} = c_{0,i}, \quad \left. \frac{\partial c_i^*}{\partial t} \right|_{x=x_0} = \gamma_i \frac{\partial c_i^*}{\partial x},$$

$$c_i|_{t=0} = c_{0,i} \delta(x=0),$$

где x – координата (мм), $x=0$ соответствует внешней границе сорбционной накопительной ячейки (между сеткой и обтекающим потоком), $x=x_0$ соответствует границе раствора с сорбентом, D_i^* – эффективный коэффициент диффузии в промежуточном слое, ограниченном координатами $(0; x_0)$, например, учитывающий дополнительное сопротивление сетки. Очевидно, что для всех компонентов может быть введен параметр накопительной ячейки (приборный параметр) $D_i^*/D_i = D_j^*/D_j = k$.

Численное решение описанной задачи может быть получено без специального программирова-

ния с использованием только ресурсов современных вариантов программы MathCAD.

Таким образом, в общем виде модель, описываемая уравнениями (1)–(3) и соответствующим набором краевых условий, предусматривает следующие подбираемые и известные независимые параметры: два параметра, подбираемых при решении обратной задачи (при получении градуировочных кинетических зависимостей): α_i и γ_i ; один приборный параметр, общий для всех определяемых компонентов – k ; известные параметры r , m , x_0 , а также D_i (табличное значение). Все остальные параметры, в том числе коэффициент распределения Γ_i , являются производными от независимых параметров. Это также означает возможность использования кинетического метода в анализе растворов, в котором градуировочные кинетические зависимости строят с использованием не менее двух растворов с разным содержанием определяемого компонента. С использованием РФ-спектров сорбента, снятых для нескольких времен накопления, строят кинетические зависимости, соответствующие уравнениям (1). При этом нет необходимости доведения процессов накопления до равновесия, что имеет большое значение для сокращения продолжительности анализа. Ниже представлены примеры использования предложенного кинетического метода анализа растворов методом ЭДРФА с использованием накопительных микрочаек с сорбентом ДЭТАТА.

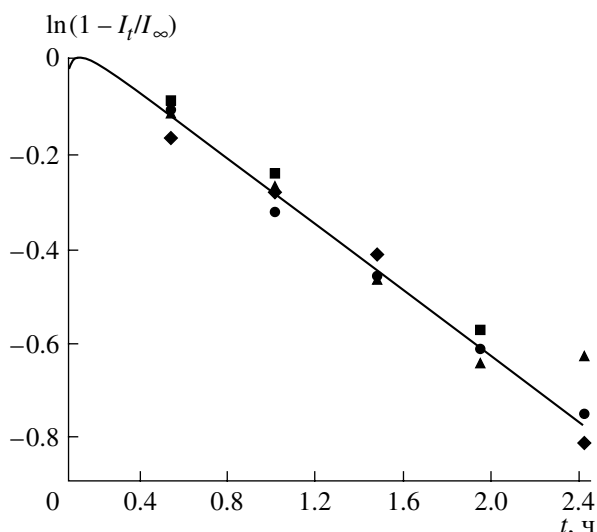


Рис. 4. Кинетическая градуировочная зависимость для многокомпонентных растворов с различным содержанием меди на фоне водопроводной воды. Экспериментальные точки соответствуют концентрациям ($c_{0, \text{Cu}}$, мг/л): ■ — 0.5; ♦ — 0.75; ● — 1.6; ▲ — 2.0; — — теоретическая зависимость, подобранная методом НК.

Анализ многокомпонентных растворов, содержащих Cu, Ni, Zn, Fe, Mn

Изложенные ниже результаты были получены следующим образом. Готовили большое число модельных растворов с различным содержанием меди, никеля, железа, марганца и цинка на фоне водопроводной воды. Часть этих растворов использовали для получения градуировочных кинетических кривых, проводя эксперименты по сорбционному концентрированию и получению спектров флуоресцен-

Таблица 1. Результаты определения меди в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (Метод НК)	Отклонение, %	Найдено ($P = 0.95, n = 5$)
0.40 ± 0.01	0.44	11	0.45 ± 0.02
0.50 ± 0.02	0.44	11	0.43 ± 0.06
0.75 ± 0.02	0.87	16	0.92 ± 0.20
0.90 ± 0.03	1.06	17	0.94 ± 0.03
1.00 ± 0.03	0.84	16	0.82 ± 0.06
1.10 ± 0.03	1.26	15	1.4 ± 0.2
1.30 ± 0.04	1.34	3	1.5 ± 0.3
1.60 ± 0.05	1.64	2	1.6 ± 0.1
2.00 ± 0.06	1.96	2	2.0 ± 0.2

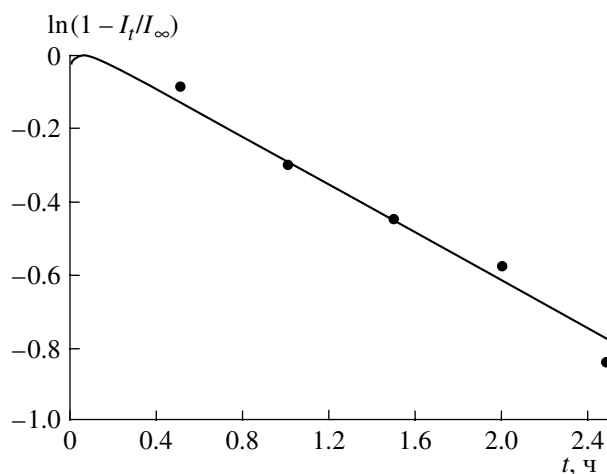


Рис. 5. Кинетическая зависимость для анализируемого раствора.

Введено 0.4 мг/л Cu, линия — теоретическая (градуировочная) кривая, точки — экспериментальные данные.

ции. Пример калибровочной кривой показан на рис. 4. С использованием стандартной программы для метода НК выбирали наиболее близкую к экспериментальным зависимостям теоретическую кривую, задаваемую определенным набором параметров модели. При этом были известны параметры накопительной ячейки: $r = 21 \times 10^{-4}$ см; $m = 1.6 \times 10^{-2}$ г, $x_0 = 0.1$ см, и табличное значение $D_{\text{Cu}} = 7.19 \times 10^{-6}$ см²/с.

Фиксировали найденные параметры: $\alpha = 3.68 \times 10^7$ импульс/моль, $\gamma_{\text{Cu}} = 8.82 \times 10^{-6}$ г/(с см²), а также общий параметр $k = 0.55$, приводящие к удовлетворительной совокупности результатов. Отметим, что из приведенных независимых параметров модели также следовало значение зависимого параметра — коэффициента распределения $\Gamma_{\text{Cu}} = 3.68 \times 10^2$ см³/г.

Остальные растворы использовали для проведения независимых экспериментов по определению в них концентрации целевых компонентов. Полученные на этой стадии РФ-спектры обрабатывали для каждого из анализируемых растворов при использовании описанного кинетического метода с фиксированными при градуировке параметрами модели. Пример кинетической зависимости, используемой при анализе раствора, показан на рис. 5, результаты анализа представлены в табл. 1. Теоретическая кривая в данной процедуре фиксирована и соответствует градуировочной кривой на рис. 4. Определение искомой концентрации $c_{0, \text{Cu}} = \Phi(c_{0, \text{Cu}})$, при котором сумма квадратов отклонений точек $\ln(1 - I_t/I_{\infty})$ соответствующих экспериментальным значениям $I_{t, \text{Cu}}$ относительно теоретической градуировочной зависи-

Таблица 2. Результаты определения никеля в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (Метод НК)	Отклонение, %	Найдено ($P = 0.95, n = 5$)
0.40 ± 0.01	0.46	15	0.45 ± 0.06
0.50 ± 0.02	0.54	9	0.53 ± 0.05
0.75 ± 0.02	0.75	0	0.68 ± 0.04
0.90 ± 0.03	1.06	18	1.1 ± 0.3
1.00 ± 0.03	0.86	14	0.87 ± 0.07
1.10 ± 0.03	1.14	3	1.2 ± 0.2
1.30 ± 0.04	1.23	5	1.3 ± 0.2
1.60 ± 0.05	1.70	6	1.7 ± 0.2
2.00 ± 0.06	2.10	5	2.0 ± 0.2

Таблица 3. Результаты определения цинка в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (Метод НК)	Отклонение, %	Найдено ($P = 0.95, n = 5$)
0.75 ± 0.02	0.78	5	0.82 ± 0.14
1.00 ± 0.03	1.13	13	0.95 ± 0.22
1.00 ± 0.03	0.84	16	0.88 ± 0.08
1.50 ± 0.05	1.44	4	1.4 ± 0.3
1.50 ± 0.05	1.34	11	1.4 ± 0.4
2.00 ± 0.06	2.11	6	2.1 ± 0.2

мости оказывалась минимальной. Дополнительно осуществляли такую же процедуру отдельно для каждой точки. С использованием соотношений (2) при $c_i^* = c_{o,i}$ и параметров модели, зафиксированных на стадии градуировки, определяли искомую величину $c_{o,Cu}$. Все процедуры, связанные с непосредственным использованием математической модели, выполнялись в автоматическом режиме.

Аналогично получены следующие параметры для никеля: $D_{Ni} = 7.53 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $\alpha = 4.26 \times 10^7 \text{ имп/моль}$, $\gamma_{Ni} = 9.31 \times 10^{-6} \text{ г/(с см}^2\text{)}$, из приведенных независимых параметров модели также следовало значение зависимого параметра – коэффициента распределения $\Gamma_{Ni} = 3.85 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$.

В таблицах 2–5 приведены данные, полученные при химико-аналитическом испытании предложен-

Таблица 4. Результаты определения марганца в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (Метод НК)	Отклонение, %	Найдено ($P = 0.95, n = 5$)
0.50 ± 0.02	0.64	28.7	0.66 ± 0.20
0.60 ± 0.02	0.56	6.4	0.47 ± 0.10
0.75 ± 0.02	0.84	12.6	0.76 ± 0.19
1.50 ± 0.05	1.50	0.3	1.5 ± 0.3
1.75 ± 0.05	1.75	0.2	1.7 ± 0.4

Таблица 5. Результаты определения железа в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (Метод НК)	Отклонение, %	Найдено ($P = 0.95, n = 5$)
0.50 ± 0.02	0.54	9	0.56 ± 0.04
1.00 ± 0.03	1.08	8	1.0 ± 0.3
1.50 ± 0.05	1.70	13	1.6 ± 0.4
1.50 ± 0.05	1.79	19	1.8 ± 0.5
2.00 ± 0.06	2.28	14	2.3 ± 0.3

ного кинетического метода для определения никеля, марганца, железа и цинка в многокомпонентных растворах с использованием ЭДРФА с накопительной сорбционной микросистемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khamizov R.Kh., Kumakhov M.A., Nikitina S.V. // Proceed. SPIE, 2005. V. 4953. P. 151.
2. Пат. РФ № 2096353, опубли. 20.11.1997.
3. Пат. РФ № 4411330, опубли. 14.08.2003.
4. Pat.USA 7.271, 895, Publ. 18.09.2007.
5. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. // Сорбц. хроматографич. процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 448.
6. Myasoedova G.V. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1991. V. 341. № 10. P. 586.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. // Успехи химии. 2005. Т. 27. № 1. С. 41.
8. Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. // Сорбц. хроматографич. процессы. 2008. Т. 8. № 2. С. 202.