

На правах рукописи

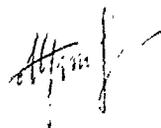
УДК 543.426

**Муханова Алла Аргынбековна**

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Москва – 2006

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
профессор Филиппов М. Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
профессор Цизин Г. И.  
кандидат технических наук  
доцент Ильин Н.П.

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится «20» декабря 2006 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ» по адресу: Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИРЕДМЕТА.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью, просим направлять в адрес диссертационного совета.

Автореферат разослан «20» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Э. С. Блинова

2006А  
25729

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Определение общего содержания металлов в жидких средах, содержащих значительную долю органического вещества, в последнее время вызывает все возрастающий интерес. Развитие новых химико-металлургических процессов, таких как сольвометаллургия, где используют реакции, протекающие в органических и водно-органических средах, выдвинуло задачу разработки методов аналитического контроля общего содержания металлов в достаточно богатых водно-органических растворах.

Наличие органического вещества существенно осложняет использование для этой цели методов спектрального и масс-спектрального анализа: атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционного анализа, масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой. Влияние органики на процессы атомизации и ионизации (образование трудно диссоциирующих карбидов и гидридов металлов), необходимость сильного разбавления богатых растворов и др. в значительной мере ограничивают возможности перечисленных методов.

Отделение органической составляющей на этапе пробоподготовки представляет собой весьма трудоемкую процедуру, требующую дополнительной информации о составе пробы и, в ряде случаев, вносящую трудно контролируемые погрешности.

Для определения общего содержания тяжелых металлов (тяжелее Ti) представляется весьма перспективным использовать прямое рентгенофлуоресцентное определение без отделения органической составляющей и дополнительного разбавления. Именно для элементов с атомным номером  $Z \geq 22$  возможно проведение анализа при атмосферном давлении, используя специальные кюветы для жидких проб.

Воздействие на аналитический сигнал органической компоненты матрицы в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) ведет к ослаблению всех регистрируемых линий в разной степени и увеличению рассеяния первичного излучения, что приводит к повышению фона. Это дает основу для разработки достаточно универсального способа химического анализа водно-органических систем на базе рентгенофлуоресцентного метода без отделения органической составляющей.

*Настоящая работа является частью исследований, проводимых в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН по теме «Развитие рентгеновских и масс-спектральных методов химического анализа веществ и материалов», номер государственной регистрации 01.2.006 09713, программы фундаментальных исследований ОХИМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», и проекта РФФИ № 04-03-32840.*

**Цель работы:** создание унифицированных способов прямого рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в водно-органических средах без удаления органической компоненты.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.-Петербург  
03 2006 акт 1030

В соответствии с поставленной целью в процессе работы необходимо было решить следующие аналитические задачи.

Разработать способы приготовления образцов сравнения (ОС) для определения металлов имеющих мало распространенные и/или трудно растворимые соединения.

Разработать способы учета или компенсации влияния органической компоненты на аналитический сигнал за счет использования дополнительных информативных сигналов: рассеянного рентгеновского излучения характеристических линий анода рентгеновской трубки, характеристического излучения материала подложки и т. п.;

Подтвердить правильность разработанных способов РФА водно-органических проб.

#### **Научная новизна работы:**

1) Предложен способ прямого рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов с атомными номерами с 49 по 92 в жидких пробах с использованием в качестве ОС соединений элементов – рентгеновских аналогов с атомными номерами с 19 по 37, длины волн линий характеристического излучения другой спектральной серии которых лежат вблизи аналитических линий определяемых элементов.

2) Разработан способ компенсации матричных эффектов с использованием рассеянного характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки при прямом РФА водно-органических проб.

3) Предложен способ учета вариаций толщины пробы и состава легкой матрицы с помощью характеристического излучения подложки при определении малых содержаний платины в термически полимеризованных кремнийорганических средах.

**Практическая значимость работы.** Разработанные способы были использованы для прямого рентгенофлуоресцентного определения Mo, W, Re и Pt в технологических растворах окислительного хлорирования вторичного сырья в органических растворителях при сольвометаллургической переработке и для определения малых содержаний Pt в кремнийорганических композиционных материалах. Предложенный нами подход с использованием элементов рентгеновских аналогов определяемых элементов может быть использован при анализе твердых объектов, содержащих драгоценные и редкие металлы.

#### **На защиту выносятся:**

1. Способ прямого рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в водно-органических средах в диапазоне атомных номеров с 49 по 92 с использованием растворов соединений элементов – рентгеновских аналогов определяемых элементов в диапазоне атомных номеров с 19 по 37.

2. Способ компенсации влияния водно-органической матрицы неизвестного состава на аналитический сигнал определяемого элемента с использованием отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки.

3. Способ учета влияния вариаций толщины пробы и состава легкой матрицы на аналитический сигнал с использованием характеристического излучения металлической подложки при рентгенофлуоресцентном определении малых содержаний платины в термически отвержденных кремнийорганических соединениях.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2004» (Москва, 27 сентября - 1 октября 2004 г.), III Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 25 - 26 ноября 2004 г.), Международной научно-технической конференции «Приборостроение 2004» (Винница-Ялта, 15-18 сентября 2004), Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, декабрь 2004), Десятой Всероссийской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (Москва, 26-30 мая 2005), Международной конференции «Аналитическая химия и химический анализ» (Украина, Киев, 12-18 сентября 2005), V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 30 мая - 2 июня 2006), Международном конгрессе по Аналитическим наукам (Москва, 25-30 июня 2006).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, 2 из которых в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, и 15 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

**Личный вклад автора.** Непосредственно автором был осуществлен выбор условий проведения эксперимента, приготовление растворов сравнения, проведение эксперимента, обработка результатов эксперимента, проведение дополнительных измерений на атомно-абсорбционном спектрометре, выполнение дополнительных расчетов. Подходы к учету матричных эффектов предложены автором.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения и 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, включая 21 рисунок и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в жидких средах с использованием рентгеновских аналогов

Для прямого РФА тяжелых металлов требуется приготовление ОС. Многие тяжелые металлы, в частности d-элементы (W, Re) имеют мало растворимые соединения. При определении благородных металлов стоимость анализа существенно возрастает при использовании растворов их соединений. В рентгеноспектральном анализе, в отличие от оптического спектрального анализа возможно в качестве ОС использовать элементы - рентгеновские аналоги.

Для решения этой проблемы мы предлагаем при приготовлении ОС заменять определяемый элемент близким по характеристикам поглощения и испускания рентгеновского излучения другим элементом. Основным критерием при выборе элемента - аналога предложено использовать близость длины волны характеристического рентгеновского излучения. Из монотонного характера зависимости длины волны характеристического рентгеновского излучения определенной серии от атомного номера (правило Мозли) следует, что для разных химических элементов это может быть только излучение различных спектральных серий. На рис.1 приведена диаграмма Мозли для K, L или M уровней атомов отражающая зависимость длин волн рентгеновского излучения от атомного номера ( $Z$ ). Проведенная параллельно оси абсцисс линия для определенной длины волны, показывает, какой элемент может служить рентгеновским аналогом для определяемого элемента. Элементы с  $35 \leq Z \leq 92$  (рис.1) имеют характеристические линии, принадлежащие L-серии,

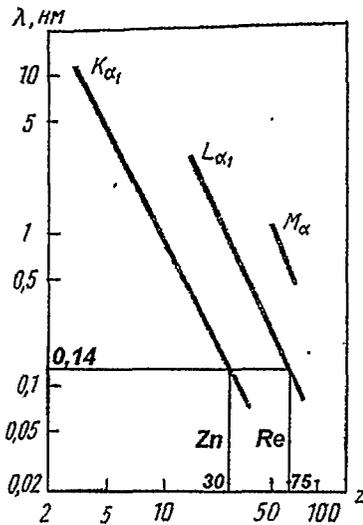


Рис.1 Выбор элементов рентгеновских аналогов по диаграмме Мозли.

для которых можно подобрать близкие по длинам волн характеристические линии K-серии элементов с  $13 \leq Z \leq 37$ . Дополнительным преимуществом является то обстоятельство, что элементы с  $Z \geq 19$  могут быть определены в РФА при атмосферном давлении. Это позволяет применять элементы - аналоги для построения градуировочных характеристик (ГХ) при определении большинства тяжелых металлов в жидких пробах. Примеры некоторых пар элементов - рентгеновских аналогов приведены в табл.1. Как видно из табл.1, достаточно распространенные в природе элементы (Cu, Zn, Ni и т.д.) являются рентгеновскими аналогами менее распространенных элементов (W, Re, Yb, Lu соответственно). Более распространенными и более дешевыми из пары рентгеновских аналогов могут быть и элементы с аналитическими линиями,

принадлежащими L-серии, например, Ва, Pb. Для некоторых элементов можно подобрать несколько рентгеновских аналогов, например, Ni (K-серия) является аналогом Yb (L-серия) и Lu (L-серия), или линиями, принадлежащими разным сериям, например, S ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.537$  нм) - Mo ( $L\alpha$ ,  $\lambda = 0.541$  нм) - Pb ( $M\alpha$ ,  $\lambda = 0.529$  нм), K ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.374$  нм) - Cd ( $L\alpha$ ,  $\lambda = 0.396$  нм) - U ( $M\alpha$ ,  $\lambda = 0.391$  нм).

Поскольку аналитические линии элементов рентгеновских аналогов принадлежат разным сериям, то их интенсивности будут различаться. Для растворов, в которых массовая доля определяемого элемента и элемента-

аналога не более 1-2 % (в пересчете на металлы), при равенстве значений массовых долей определяемого элемента и элемента-аналога

Таблица 1.

Элементы - рентгеновские аналоги.

К-серия				L-серия			
Элемент	Z	Аналитическая линия	$\lambda$ , нм	Элемент	Z	Аналитическая линия	$\lambda$ , нм
Co	27	$K\alpha_1$	0,179	Ho	67	$L\alpha_1$	0,184
				Er	68	$L\alpha_1$	0,178
Ni	28	$K\alpha_1$	0,166	Yb	70	$L\alpha_1$	0,167
				Lu	71	$L\alpha_1$	0,162
Cu	29	$K\alpha_1$	0,154	W	74	$L\alpha_1$	0,148
Zn	30	$K\alpha_1$	0,144	Re	75	$L\alpha_1$	0,143
As	33	$K\alpha_1$	0,118	Pb	82	$L\alpha_1$	0,117
Ti	22	$K\alpha_1$	0,275	Ba	56	$L\alpha_1$	0,278
S	16	$K\alpha_1$	0,537	Mo	42	$L\alpha_1$	0,541

их коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного и коэффициенты фотопоглощения первичного рентгеновского излучения будут практически одинаковы. Тогда отношение интенсивностей аналитических линий элемента рентгеновского аналога ( $I_{анал}$ ) и определяемого элемента ( $I_{ист}$ )  $k$  будет равно:

$$k = \frac{I_{анал}}{I_{ист}} = \frac{S^{анал} - 1}{S^{ист} - 1} \cdot \frac{S^{ист}}{S^{анал}} \cdot \frac{\omega^{анал} p^{анал}}{\omega^{ист} p^{ист}} \quad (1)$$

где  $S^{ист}$  и  $S^{анал}$  - скачки поглощения для определяемого элемента и его рентгеновского аналога соответственно;

$\omega^{ист}$  и  $\omega^{анал}$  - выход флуоресценции для L и K-серий определяемого элемента и его аналога соответственно;

$p^{ист}$  и  $p^{анал}$  - вероятности электронного перехода, соответствующих аналитических линий определяемого элемента и его рентгеновского аналога.

Эти параметры зависят от атомного номера определенного элемента Z.

Таким образом, при построении ГХ в диапазоне массовых долей определяемого элемента в растворе до 1-2% с помощью рентгеновских аналогов необходимо учитывать величину выхода флуоресценции не всей серии ( $\omega$ ), а только аналитической линии ( $\omega \cdot p$ ) и скачки поглощения K и L - серий. Остальные параметры можно не учитывать, поскольку они либо одинаковые, либо очень близки по значениям. В этом диапазоне содержаний

определяемого элемента, значения массовых коэффициентов ослабления первичного и флуоресцентного излучения будут практически равны их значениям в матрице без определяемого элемента. В табл.2 приведены массовые коэффициенты ослабления линий L-серий ( $WLa_1$ ,  $ReLa_1$ ,  $ErLa_1$ ,  $YbLa_1$  и т.д.), и K-серий ( $CuKa_1$ ,  $ZnKa_1$ ,  $CoKa_1$ ,  $NiKa_1$  и т.д.) в воде и органическом растворителе – диметилформамиде (ДМФА) (массовые коэффициенты рассчитывали, используя закон аддитивности и табличные значения для чистых элементов [1]), скачки поглощения и выходы флуоресценции этих линий. Видно, что значения массовых коэффициентов ослабления для элементов - рентгеновских аналогов близки.

Таблица 2.

Массовые коэффициенты ослабления аналитических линий элементов – рентгеновских аналогов, скачки поглощения и выходы флуоресценции.

K-серия						L-серия					
Элемент	Аналитическая линия	$\mu$ , $cm^2/g$		$S_K^*$	$\omega p^{**}$	Элемент	Аналитическая линия	$\mu$ , $cm^2/g$		$S_{LIII}^*$	$\omega p^{**}$
		вода	ДМФА					вода	ДМФА		
Co	$K\alpha_1$	15,97	9,57	8.13	0,22	Ho	$L\alpha_1$	17,49	10,48	2,69	
						Er	$L\alpha_1$	15,80	9,48	2,68	0,09
Ni	$K\alpha_1$	12,77	7,64	7.98	0,24	Yb	$L\alpha_1$	13,04	7,82	2,64	0,10
						Lu	$L\alpha_1$	11,88	7,12	2,63	0,11
Cu	$K\alpha_1$	9,96	6,17	7.82	0,26	W	$L\alpha_1$	9,03	5,44	2,58	0,12
Zn	$K\alpha_1$	8,30	5,00	7.67	0,28	Re	$L\alpha_1$	8,26	4,98	2,57	0,13
As	$K\alpha_1$	4,62	2,81	7.29	0,34	Pb	$L\alpha_1$	4,62	2,18	2,47	0,15
Ti	$K\alpha_1$	57,10	34,37	9.19	0,13	Ba	$L\alpha_1$	58,88	35,45	2,93	0,048
S	$K\alpha_1$	406	250	11.3	0,048	Mo	$L\alpha_1$	413	255	3,41	0,035

\* скачки поглощения для K и  $L_{III}$  краев поглощения, взяты из [1].

\*\* выходы флуоресценции рассчитаны для  $K\alpha_1$  и  $L\alpha_1$  линии по табличным данным [1].

Если в пробе необходимо определить несколько элементов, для которых можно подобрать достаточно распространенные элементы - рентгеновские аналоги, то ГХ лучше строить в виде зависимости отношений интенсивностей характеристических линий от отношений массовых концентраций. Поскольку выходы флуоресценции и скачки поглощения зависят от  $Z$  излучающего атома, то отношения этих параметров, а соответственно и интенсивностей аналитических линий для двух элементов будет определяться отношением их  $Z$ . В этом случае, если разница атомных номеров определяемых элементов и используемых элементов-аналогов не превышает единицы то, отношения интенсивностей аналитических линий этих элементов и их рентгеновских

аналогов будут также близки, поскольку отношения  $\frac{Z_1^{с-1}}{Z_2^{с-1}}$  и  $\frac{Z_1^{с-2}}{Z_2^{с-2}}$  будут равны с точностью до десятых долей.

Экспериментальную проверку предложенного способа построения ГХ с использованием рентгеновских аналогов выполняли в диапазоне массовых долей определяемых элементов от 0,02 до 1% для следующих пар элементов - рентгеновских аналогов: W-Cu, Re-Zn, Er-Co, Yb-Ni.

На рис.2, в качестве примера, приведена ГХ для определения Re. ГХ<sub>1</sub> построенная по ОС<sub>1</sub>, содержащим определяемый элемент (Re) представлена пунктирной линией. ГХ<sub>2</sub>, построенная по ОС<sub>2</sub>, содержащим рентгеновский аналог (Zn) показана сплошной линией.

ГХ<sub>2</sub> строили в координатах  $J = f(C)$ , где  $J$  - аналитический сигнал  $J = k \cdot I$ ,  $I$  - интенсивность аналитической линии элемента рентгеновского аналога полученная от ОС<sub>2</sub>;  $k$  - коэффициент пропорциональности, рассчитанный в соответствии с уравнением (1);  $C$  - массовая доля элемента в ОС<sub>2</sub>.

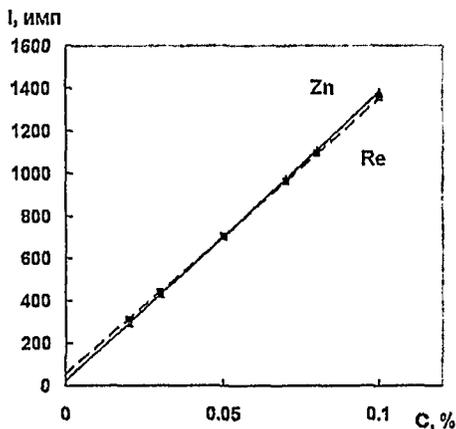


Рис.2. Градуировочные характеристики для определения Re в растворах:  
 —▲— с использованием СО, содержащих элемент - рентгеновский аналог Zn.  
 ---■--- с использованием СО, содержащих определяемый элемент;

Аналогичным образом построены ГХ<sub>1</sub> и ГХ<sub>2</sub> для всех выбранных пар элементов W-Cu, Re-Zn, Er-Co, Yb-Ni. Различие в углах наклона ГХ<sub>1</sub> и ГХ<sub>2</sub> по критерию незначимо.

В технологических растворах металлургических и обогатительных производств W и Re, РЗЭ и т.п. определяемые элементы часто находятся вместе. Как правило, в этом случае чаще всего необходимо определить соотношение этих элементов в пробе. Для этой цели в качестве аналитического сигнала удобно использовать отношение интенсивностей одного элемента ( $I_1$ ) к другому ( $I_2$ ):

$$J = \frac{I_1}{I_2} \quad (2)$$

В этом случае, коэффициенты  $k$  сокращаются, что упрощает построение градуировки.

ГХ для определения соотношения  $W$  и  $Re$ , получали с использованием растворов сравнения, содержащих два элемента рентгеновских аналога  $Cu$  и  $Zn$ . По оси абсцисс откладывали соотношение массовых долей элементов в растворах сравнения ( $C_{Cu}/C_{Zn}$ ), по оси ординат – отношение интенсивностей ( $I_{Cu}/I_{Zn}$ ). Такие ГХ<sub>1</sub> и ГХ<sub>2</sub> были построены и для  $Eg$  и  $Yb$  (аналоги  $Co$  и  $Ni$ ). Углы наклона этих ГХ<sub>1</sub> и ГХ<sub>2</sub> по  $t$ -критерию различаются незначимо.

Отметим, что замена определяемого элемента на его рентгеновский аналог в ОС не сказывается ни на пределе обнаружения, которые составили 0,007 – 0,008% масс. для  $Re$  и  $W$ , 0,003% масс. для  $Eg$  и  $Yb$ , ни на интервале определяемых содержаний (0,02 – 1% для  $W$   $Re$ , 0,01 – 0,1% для  $Eg$  и  $Yb$ ), ни на сходимости результатов измерений ОС. Относительное стандартное отклонение при измерении ОС с массовыми долями этих элементов от 0,03 до 0,1% изменяется в диапазоне от 8 до 2% соответственно. Возможность использовать ГХ, построенные по растворам сравнения соединений элементов рентгеновских аналогов  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$  при определении  $Re$ ,  $W$ ,  $Eg$ ,  $Yb$  в растворах соответственно была подтверждена анализом модельных водных и водно-органических растворов. Результаты проверки правильности определения  $Re$ ,  $W$ ,  $Eg$  и  $Yb$  в модельных растворах способом внешнего стандарта с использованием элементов – рентгеновских аналогов в качестве ОС методом «введено-найдено» представлены в табл.3. Как видно из табл.3 массовые концентрации определяемых элементов в водных и водно-органических растворах не содержащих в составе матрицы элементов тяжелее  $H$ ,  $C$ ,  $N$  и  $O$ , полученные с помощью ГХ<sub>2</sub>, имеют расхождение с истинными значениями в пределах погрешности опыта. Присутствие в модельных растворах значительных количеств более тяжелых элементов, например,  $Cl$  и  $Cd$  при определении  $Re$ , приводит к значительным систематическим погрешностям.

Таким образом, в водных растворах возможно использование элементов – аналогов для построения ГХ. В водно-органических средах, где неизвестен состав матрицы, необходима разработка способов компенсации возникающих матричных эффектов.

### **Учет матричных эффектов при определении тяжелых металлов в водно-органических средах с использованием рассеянного характеристического рентгеновского излучения трубки**

Поскольку наличие органического вещества влияет на аналитический сигнал, для определения тяжелых металлов в водно-органических средах было необходимо разработать способы компенсации этого влияния. В таких пробах матрица состоит из легких элементов ( $H$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $N$ ), в ряде технологических растворов присутствуют  $S$ ,  $Cl$ ,  $P$  и др. В некоторых случаях, содержание указанных элементов может неконтролируемым образом меняться от пробы к пробе. Особенностью легких матриц (т.е. матриц содержащих элементы с  $Z < 16$ )

Таблица 3.

Проверка правильности определения Re, W, Er и Yb в модельных растворах способом внешнего стандарта с использованием элементов – рентгеновских аналогов в качестве ОС методом «введено-найдено».

№	Состав раствора	Определяемый элемент	Элемент ОС	Введено, %	Найдено, %	Расхождение
1	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	Re	Zn	0.050	0.052±0.001	0.002
		W	Cu	0.025	0.024±0.001	0.001
		W/Re	Cu/Zn	0.500	0.490±0.020	0.010
2	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , 5% CdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Re	Zn	0.050	0.015±0.001	0.035
0.200				0.107±0.004	0.093	
4	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O и ДМФА (1:1)	Re	Zn	0.050	0.051±0.001	0.001
		W	Cu	0.033	0.031±0.001	0.001
		W/Re	Cu/Zn	0.660	0.634±0.009	0.026
5	ErCl <sub>3</sub> , YbCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Yb	Ni	0.040	0.038±0.001	0.002
		Er	Co	0.060	0.055±0.002	0.005
		Er/Yb	Co/Ni	1.500	1.530±0.008	0.030
6	ErCl <sub>3</sub> , YbCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Yb	Ni	0.067	0.066±0.002	0.001
		Er	Co	0.033	0.033±0.001	0.000
		Yb/Er	Co/Ni	0.500	0.503±0.030	0.003

является увеличение вклада рассеянного рентгеновского излучения в ослабление первичного и флуоресцентного рентгеновского излучения. Это связано, прежде всего, с ростом интегральных сечений когерентного и некогерентного рассеяния. По этой же причине для таких объектов возрастает фон.

Интенсивность рассеянного пробой первичного рентгеновского излучения зависит от среднего атомного номера ( $Z_{ср} = \sum C_i Z_i$ , где  $C_i$  – массовая доля элемента,  $Z_i$  – атомный номер элемента) и плотности пробы, т.е. определяется составом матрицы. Верхняя граница диапазона содержаний тяжелых металлов в водно-органических объектах намного ниже, чем в твердых пробах, за счет существования предела растворимости соединений металлов. Массовые доли тяжелых металлов в насыщенных водных и органических растворах, составляют от 0,4 до 26%. В реальных водно-органических объектах, содержания различных тяжелых металлов колеблются от 5% до единиц ppm и ниже. Значения  $Z_{ср}$  водно-органических растворов варьируют в пределах 6 – 11, что меньше, чем для твердых проб ( $Z_{ср} = 15 – 60$ ).

Плотность жидких проб ( $\rho \sim 0,9 - 1,3$  г/мл) существенно меньше, чем твердых объектов. С понижением содержания тяжелых металлов в растворах значения  $Z_{ср}$  и плотности растворов уменьшаются и приближаются к значениям этих параметров в чистом растворителе. Поэтому практически независимо от содержания тяжелых металлов в реальных объектах, рассеянное излучение определяется составом матрицы. По этой причине рассеянное рентгеновское излучение можно использовать в качестве дополнительного сигнала для компенсации влияния на аналитический сигнал вариаций в составе и плотности «легкой» водно-органической матрицы. Это намного удобнее, чем вводить дополнительный элемент в качестве внутреннего стандарта в водно-органический раствор.

Для компенсации влияния легкой матрицы переменного состава применяют нормировку интенсивности аналитической линии на интенсивность фона, либо на интенсивность когерентно или некогерентно рассеянного первичного излучения рентгеновской трубки (способ стандарта-фона). Однако, нормировка аналитического сигнала на интенсивность рассеянного излучения позволяет учитывать лишь небольшие изменения в составе легкой матрицы анализируемых образцов и ОС. Если состав матрицы ОС и анализируемых образцов сильно отличается, например, матрица ОС состоит только из легких элементов (Н, С, N, О), а в составе анализируемых проб присутствуют значительные количества более тяжелых элементов, таких как Р, S, Cl, Na, K, Са и т.п., то нормировка на рассеянное излучение будет не полностью учитывать изменения в матрице. Присутствие серы, хлора и т.п. в легкой матрице в разной степени изменяет интенсивности рассеянного излучения и аналитической линии, поэтому количественное определение тяжелых металлов в таких матрицах способом стандарта-фона будет иметь значительную систематическую погрешность. В табл.4 представлены результаты определения Mo, W, Re способами внешнего стандарта и стандарта-фона в модельных водных и водно-органических растворах с добавлением хлоридов натрия и кадмия. В качестве ОС использовали водные растворы определяемых элементов и водные растворы Cu и Zn для определения W и Re. Как видно из табл.4, результаты определения этих металлов способом внешнего стандарта намного ниже истинных содержаний. При определении способом стандарта-фона, отрицательная систематическая погрешность уменьшается, но все равно остается значимой.

Изменения в составе матрицы отражаются в изменении значений  $Z_{ср}$ , массовых коэффициентов ослабления первичного ( $\mu_1$ ) и флуоресцентного ( $\mu_n$ ) излучения. Поскольку массовый коэффициент ослабления ( $\mu$ ) может быть представлен [2]:

$$\mu = k_3 Z_{ср}^n \lambda^n \quad (n=3), \quad (3)$$

то массовый коэффициент ослабления аналитической линии будет изменяться пропорционально  $(Z_{ср})^n$ . При условии, что  $k_3$  не зависит от состава матрицы, произведение  $k_3 \lambda^n$  будет постоянно для любой матрицы, тогда коэффициент

Таблица 4.

Результаты определения Re, W и Mo в модельных растворах модифицированным способом внешнего стандарта с коррекцией влияния состава матрицы на аналитический сигнал и без коррекции и способом стандарта фона.

№	Состав раствора	Определяемый элемент	Введено, %	Элемент ОС	Способ внешнего стандарта				Способ стандарта-фона	
					Без коррекции		С коррекцией		Найдено, %	Расхождение
					Найдено, %	Расхождение	Найдено, %	Расхождение		
1	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> , 5% CdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Re	0.050	Zn	0.015+0.001	0.035	0.049+0.002	0.001	0.037+0.001	0.013
2			0.200		0.107+0.004	0.093	0.217+0.006	0.017	0.141+0.006	0.059
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , 14% NaCl, H <sub>2</sub> O	W	0.200	Cu	0.107+0.008	0.093	0.190+0.020	0.009	0.171+0.010	0.029
4			0.400		0.238+0.005	0.162	0.399+0.008	0.001	0.335+0.007	0.065
5			0.600		0.340+0.007	0.260	0.580+0.010	0.017	0.470+0.009	0.130
6	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , 22% NaCl, H <sub>2</sub> O	Mo	0.180	Mo	0.053+0.003	0.127	0.174+0.009	0.006	0.155+0.008	0.025
7			0.360		0.158+0.006	0.202	0.374+0.010	0.014	0.318+0.010	0.042
8			0.750		0.348+0.007	0.402	0.764+0.010	0.014	0.673+0.010	0.077

учета различия в ослаблении интенсивности аналитической линии в двух различных по составу матрицах можно представить в следующем виде:

$$K = \frac{I_{a1}}{I_{a2}} = \left( \frac{Z_{cp2}}{Z_{cp1}} \right)^n \quad (4)$$

где  $I_{a1}$  и  $I_{a2}$  – интенсивности аналитической линии в двух различных по составу матрицах при одном и том же содержании определяемого элемента,  $Z_{cp1}$  и  $Z_{cp2}$  – средние атомные номера двух различных матриц.

Считая, что  $\mu_{кз} \approx \mu_{нкз}$ , а интегральные сечения некогерентного рассеяния  $\sigma_{нкг} \sim Z_{cp}$  и когерентного рассеяния  $\sigma_{кг} \sim Z_{cp}^2$ , то  $Z_{cp} = \frac{\sigma_{кг}}{\sigma_{нкг}} = \frac{I_{кг}}{I_{нкг}}$ .

Соответственно, коэффициент учета различия в ослаблении интенсивности аналитической линии в двух различных по составу матрицах можно найти из следующего выражения:

$$K = \left( \frac{I_{кг2}}{I_{нкг2}} \cdot \frac{I_{нкг1}}{I_{кг1}} \right)^n \quad (5)$$

где  $I_{кг1}$ ,  $I_{нкг1}$ ,  $I_{кг2}$ ,  $I_{нкг2}$  – интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного первичного характеристического излучения рентгеновской трубки или другого источника, полученные от двух различных по составу матриц.

Как видно из рис.3, отношение  $I_{кг}/I_{нкг}$  для одной и той же матрицы изменяется слабо при изменении содержания определяемого элемента. Поэтому при определении  $K$  можно использовать любые ОС с близким содержанием определяемого элемента к его содержанию в анализируемой пробе.

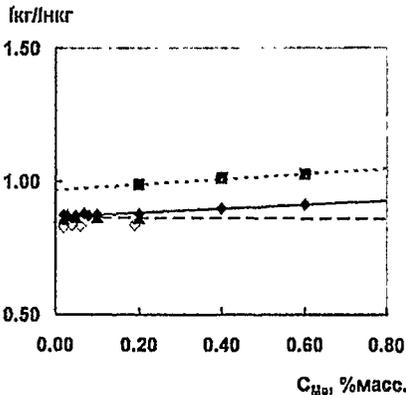


Рис.3 Зависимость отношений  $I_{кг}/I_{нкг}$  от содержания металла для разных матриц.

- ◆— водные растворы W.
- ■ ■ водные растворы W с добавлением 14% NaCl.
- ▲-- водные растворы Cu
- ◇ - водно-диметилформамидные растворы W.

Таким образом, определение тяжелых металлов в различных водно-органических средах можно выполнять по ГХ, построенным по водным ОС, корректируя интенсивности аналитических линий, получаемые с анализируемых проб, с помощью коэффициента  $K$  в соответствии с выражениями (4) и (5).

Предложенный способ учета матричных эффектов можно использовать в сочетании с построением ГХ по рентгеновским аналогам. Как видно из рис.3 отношение  $I_{\text{ан}}/I_{\text{нст}}$  одинаково и для  $OC_1$ , содержащих определяемый элемент (W) и для  $OC_2$ , содержащих его рентгеновский аналог (Cu). Равенство в значениях  $Z_{\text{ср}}$   $OC_1$  и  $OC_2$  не требуется, так как коэффициент K учитывает разницу в значениях  $Z_{\text{ср}}$   $OC$  и анализируемой пробы. Это позволяет увеличить диапазон определяемых содержаний при построении ГХ по рентгеновским аналогам.

На рис.4 представлена ГХ для определения W способом внешнего стандарта, построенная по водным  $OC$  содержащим элемент рентгеновский аналог Cu. Сплошной вертикальной линией на оси абсцисс отмечено истинное содержание W в анализируемом модельном растворе с добавлением 14% NaCl. Пунктирной линией отмечены полученная интенсивность аналитической линии и соответствующая ей по данной ГХ концентрация W.

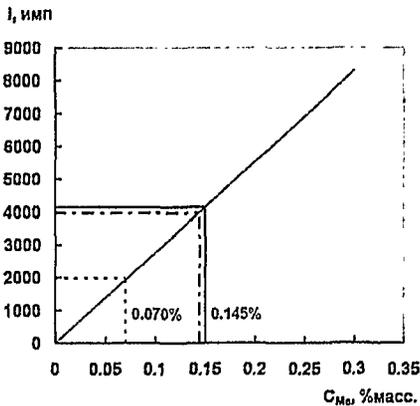


Рис.4 Градуировочная характеристика для определения W способом внешнего стандарта в растворах, построенная по водным  $OC$  содержащим элемент - рентгеновский аналог (Cu).

Штрихпунктирной линией отмечены умноженная на коэффициент K интенсивность аналитической линии и соответствующая ей концентрация W. Аналогичные результаты получены при определении Re и Mo в модельных растворах (табл. 4). ГХ для определения Mo в водно-органических растворах данным способом построена для диапазона определяемых содержаний от 0,05 – 1% масс. Относительное стандартное отклонение при измерении  $OC$  с массовыми долями Mo от 1 до 0,05% изменяется в диапазоне от 5 до 0,3% соответственно. Предел обнаружения Mo составил 0,002%. Для определения W и Re использовали ГХ<sub>2</sub> построенные по растворам сравнения, содержащих их рентгеновские аналоги Cu и Zn. Как видно из рис.4 и табл.4, использование коэффициента K для учета различия влияния матриц  $OC$  и анализируемой пробы дает лучшие результаты, чем способ стандарта-фона.

Таким образом, предложен модифицированный способ внешнего стандарта для прямого рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в различных водно-органических средах с использованием рассеянного характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки для коррекции матричных эффектов.

## Рентгенофлуоресцентное определение малых содержаний тяжелых металлов, на примере Pt, в твердой органической матрице с использованием характеристического излучения подложки

При определении тяжелых металлов на уровне содержаний 1-100 ppm в легкой матрице возникает необходимость в экспериментальном уменьшении фона для понижения нижней границы определяемых содержаний. Для понижения рассеяния, а, соответственно, и фона, удобно использовать подложки из чистых тяжелых металлов. В этом случае жидкие пробы лучше переводить в твердое состояние. Следует заметить, что пробы с небольшими значениями  $Z_{cp}$  и малым содержанием тяжелых металлов будут ненасыщенными.

В этом случае, для коррекции влияния на аналитический сигнал вариаций толщины и неоднородности пробы предлагается использовать интенсивность характеристического флуоресцентного излучения подложки прошедшую через образец.

Отношение интенсивности аналитической линии к интенсивности характеристического излучения подложки можно записать:

$$I_a/I_n \sim C_A \cdot e^{(\mu_A - \mu_n)\rho \cdot x} \quad (6)$$

где  $C_A$  — содержания,  $\mu_A$  и  $\mu_n$  — массовые коэффициенты поглощения аналитических линий в пробе, соответственно,  $\rho$  и  $x$  — плотность и толщина пробы.

Так как разность массовых коэффициентов поглощения аналитической линии и характеристической линии подложки будет постоянной в соответствии с выражением (3) ( $Z_{cp}$  одно и то же, разность длин волн определяемого элемента ( $\lambda_A$ ) и элемента материала подложки ( $\lambda_n$ ) постоянна,) для некоторых вариаций в составе легкой органической и водно-органической матрицы и толщине излучателя, то получаем постоянное значение экспоненты и линейную зависимость отношения от содержания определяемого металла в пробе.

Предложенный способ определения малых содержаний тяжелых металлов в легкой матрице твердых органических образцов был использован при построении ГХ для определения Pt в кремнийорганических композиционных материалах.

ОС представляли собой пластичные диски из кремнийорганических термически отвержденных полимеров двух типов: полидиметилсилоксановая (ПДМС) и полидиметилфенилсилоксановая (ПДМФС). Содержание платины в ОС составляло 5, 13, 27, 50, 100 ppm. Из-за различия в составе полимеризуемого вещества, исходной вязкости и самой кинетики процесса полимеризации толщина дисков и их плотность несколько различались. Образцы являлись ненасыщенными по определяемому элементу.

В качестве подложки использовали пластину из чистого свинца, поскольку линия  $PbL\alpha_1$  имеет наиболее высокую интенсивность из всех исследованных подложек. Поскольку флуоресцентное излучение свинца вносит

дополнительный вклад в интенсивность аналитической линии платины  $PtL\alpha_{1,2}$ , то ее регистрацию проводили с использованием подложки из титана.

При построении ГХ для определения платины в различных кремнийорганических образцах использовали независящий от состава, толщины и неоднородности проб сигнал - отношение интенсивности аналитической линии  $PtL\alpha_{1,2}$  к интенсивности характеристического излучения свинцовой подложки  $PbL\alpha_{1,2}$ .

Два варианта построения ГХ для определения платины в кремнийорганической матрице представлено на рис.5. На рис. 5а представлены ГХ построенные способом внешнего стандарта по двум сериям ОС с различным составом кремнийорганической матрицы и используемого катализатора. Наклон этих ГХ различен, соответственно, в этом случае для каждого сочетания составов матрицы и катализатора необходимо строить отдельную ГХ. На рис.5б приведена ГХ построенная в координатах отношение интенсивностей аналитической линии и подложки - содержание платины. Для построения этой ГХ использовали те же две серии ОС различающихся по составу. Нормирование интенсивности аналитической линии на интенсивность характеристического излучения подложки позволило получить единую ГХ для определения платины в различных по составу кремнийорганических матрицах в диапазоне 1-100 ppm.

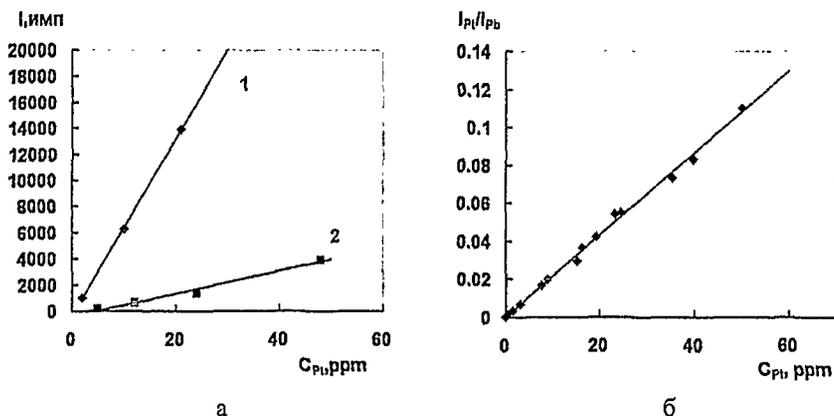


Рис. 5 Градуировочные характеристики для определения Pt в кремнийорганических композиционных материалах построенные различными способами по двум сериям ОС:

а – способом внешнего стандарта по двум сериям ОС содержащих катализатора Карстеда ( $Pt^{0} \cdot 1,5 [CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ ) (1), катализатора Спайера ( $H_2PtCl_6$ ) (2);  
 б – способом нормировки интенсивности аналитической линии  $PtL\alpha_{1,2}$  на интенсивность характеристического излучения свинцовой подложки  $PbL\alpha_{1,2}$  по тем же ОС.

Предел обнаружения Pt при указанных условиях анализа для данных объектов оцененный по 3 $\sigma$ - критерию равен 0,4 ppm. Относительное стандартное отклонение при определении Pt в разных диапазонах составило: 1-7 ppm - 0,25; 7-50 ppm - 0,04; 50-100 ppm - 0,016.

Правильность определения Pt в кремнийорганических полимерах различного состава по полученной единой ГХ была оценена способом «введено-найдено». Результаты определения Pt в модельных образцах имеют расхождение с истинными значениями в пределах погрешности опыта, представлены в табл.5.

Таблица 5.  
Результаты рентгенофлуоресцентного определения Pt в модельных образцах.

№	Матрица	Катализатор	C <sub>р</sub> , ppm		Расхождение, ppm
			Введено	Найдено	
1	ПДМФС	катализатор Спайера (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> )	35	33,00 ± 1,00	2,00
2	ПДМФС	Комплексный катализатор - В-6 (Pt <sup>0</sup> {[(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> O} <sub>x</sub> в толуоле)	50	52,00 ± 2,00	2,00
3	ПДМС	катализатор Карстеда фирмы Вауер Pt <sup>0</sup> ·1,5[CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O	21	18,00 ± 0,70	3,00
4	ПДМС	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> PtCl <sub>2</sub>	24	25,00 ± 1,00	1,00
5	ПДМС	Pt(PPh <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	40	37,00 ± 1,00	3,00

Таким образом, по ГХ построенной в координатах отношение интенсивности аналитической линии к интенсивности характеристической линии подложки – содержание определяемого элемента можно выполнять количественный анализ различных по составу и толщине ненасыщенных легких органических и водно-органических проб. В качестве подложек лучше использовать чистые тяжелые металлы или их сплавы с «жестким» характеристическим рентгеновским излучением, которое мало ослабляется материалом пробы. Для построения ГХ можно использовать несколько, но обязательно адекватных анализируемым пробам, ОС.

#### Практическое применение разработанных способов рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в водно- органических средах

Предложенный способ коррекции матричных эффектов в сочетании с использованием рентгеновских аналогов для приготовления ОС был использован для анализа технологических растворов, содержащих Mo, W, Re и Pt, которые были предоставлены лабораторией химико-металлургических процессов ИОНХ РАН. Растворы представляли собой продукты

низкотемпературного окислительного растворения механических смесей, сплавов Mo, W, Re и отработанных Pt-Re катализаторов при взаимодействии с газообразным хлором в среде диметилформамида и его смесях с водой. В них Mo, W, Re, Pt находятся в виде сложных комплексных солей с ДМФА и его хлорными производными. Содержание определяемых металлов в анализируемых растворах лежит в диапазоне массовых долей от 0,2 до 0,6 % для Mo, от 0,05 до 0,5 % для W и Re, 0,001 до 0,014 % для Pt. Особенностью данных технологических растворов было то, что содержание хлора в них изменялось от пробы к пробе неконтролируемым в данном процессе образом. Хлор в растворах находится в разных формах, как в составе комплексов, так и в свободном состоянии. Результаты анализа нескольких технологических растворов приведены в табл.6 и 7.

Таблица 6.

Результаты РФА технологических растворов и гравиметрического определения убыли массы хлорируемого вещества.

№	Исходное вещество	Результаты РФА, %				Гравиметрический анализ	
		W	Re	Mo	$\Sigma C_M$	Убыль массы, г	$C_M, ^*$ %
1	Mo-Re сплав МР-47	0,141+0,003	0,392+0,010	0,512+0,005	1,045	1,17	1,27
2		0,071+0,001	0,304+0,009	0,361+0,004	0,736	0,34	0,77
3		0,052+0,001	0,191+0,006	0,274+0,003	0,517	0,19	0,59
4		0,089+0,002	0,362+0,010	0,461+0,005	0,912	0,52	0,87

\*Суммарная массовая доля металлов в технологических растворах рассчитанная по убыли массы сплава после хлорирования.

Таблица 7.

Результаты РФА и ААС технологических растворов.

№	Исходное хлорируемое вещество	Результаты РФА, %		Результаты ААС, %
		Re	Pt	Pt
1	Отработанный катализатор Pt-Re	0,006+0,001	< $C_{min}$	
2		0,011+0,001	< $C_{min}$	0,0001+0,0001
3		0,004+0,001	0,002+0,001	0,0018+0,0001
4		0,005+0,001	0,010+0,001	

Платину определяли по ГХ, построенной по ОС, приготовленных из водных растворов солей Zn. Правильность количественного определения металлов Mo, W и Re подтверждена результатами гравиметрического анализа. Общую массу металлов перешедших в раствор в процессе окисления определяли по уменьшению массы хлорируемого сплава. Как видно из табл.6,

результаты гравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа близки. Правильность определения Pt в технологических растворах рентгенофлуоресцентным методом подтверждена результатами атомно-абсорбционного анализа (ААС) (табл.7).

Предложенный способ определения малых содержаний тяжелых металлов в легкой матрице твердых органических образцов был использован для определения Pt в кремнийорганических композиционных материалах в диапазоне от 1 до 100 ppm.

Пробы представляли собой пластичные диски, получаемые в процессе вулканизации в открытой фторопластовой форме (диаметр – 30 мм, толщина – 1-2мм). Кремнийорганические матрицы были двух типов: полидиметилсилоксановая (ПДМС), т.е. состоящая исключительно из диметилсилоксизвеньев  $-(CH_3)_2SiO-$  и полидиметилфенилсилоксановая (ПДМФС), имеющая статистически распределенные по цепи диметильные  $-(CH_3)_2SiO-$  и метилфенильные  $-(CH_3)(C_6H_5)SiO-$  силоксановые звенья в мольном соотношении 4 : 6. В качестве катализаторов отверждения (вулканизации) использовали катализатор Спайера (1% раствор  $H_2PtCl_6$  в изопропиловом спирте), катализатор Карстеда производства фирмы Bayer (раствор  $Pt^{0.1,5}[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ , содержащий 1 г Pt на литр) и катализатор В-6 (раствор комплексного соединения  $Pt^{0}\{[(CH_2=CH)_3Si]_2O\}_x$  в толуоле). Содержание платины в пробах варьировало от 2 до 50 ppm. Мешающих определению платины тяжелых элементов в анализируемых пробах не было. Пробы были ненасыщенны, неоднородны по толщине и распределению в них платины.

Результаты рентгенофлуоресцентного определения Pt в кремнийорганических композиционных материалах предложенным способом представлены в табл.8.

Таблица 8.

Результаты РФА кремнийорганических композиционных материалов.

№	Матрица	Катализатор	$C_{Pt}$ , ppm
1	ПДМФС	катализатор Спайера ( $H_2PtCl_6$ )	$13,00 \pm 0,50$
2	ПДМФС	катализатор Спайера ( $H_2PtCl_6$ )	$7,52 \pm 0,30$
3	ПДМФС	катализатор Спайера ( $H_2PtCl_6$ )	$1,41 \pm 0,30$
4	ПДМС	катализатор Спайера ( $H_2PtCl_6$ )	$0,63 \pm 0,20$
5	неизвестный	неизвестный	$2,50 \pm 0,60$

## Выводы

1. Обоснована целесообразность использования для определения тяжелых металлов в водно-органических системах прямого, без дополнительной пробоподготовки, рентгенофлуоресцентного анализа. Показаны его преимущества перед известными химическими, физико-химическими и физическими методами.

2. Разработан способ прямого рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов с атомными номерами с 49 по 92 в водно-органических пробах с использованием в качестве образцов сравнения соединений их рентгеновских аналогов (элементов с  $Z$  от 19 до 37). Способ проверен на примере определения W, Re, Er, Yb с использованием водных растворов сравнения на основе их рентгеновских аналогов Cu, Zn, Co, Ni соответственно для диапазона содержаний определяемых элементов: 0,02 – 1% для W Re, 0,01 – 0,1% для Er и Yb с учетом различия в выходах флуоресценции и скачках поглощения аналитических линий. Доказано отсутствие влияния такой замены на предел обнаружения, интервал определяемых содержаний и воспроизводимость результатов измерений ОС. Относительное стандартное отклонение при измерении ОС с массовыми долями этих элементов от 0,03 до 0,1% изменяется в диапазоне от 8 до 2% соответственно.

3. Разработан способ учета различия влияния матриц ОС и анализируемой пробы на интенсивность аналитической линии определяемого элемента с использованием отношения интенсивностей когерентно ( $I_{\text{кг}}$ ) и некогерентно ( $I_{\text{нкг}}$ ) рассеянного первичного характеристического излучения рентгеновской трубки. Доказана возможность построения ГХ для определения тяжелых металлов в различных водно-органических матрицах по водным растворам сравнения. Расхождения между найденными предложенным способом и истинными содержаниями Mo, W и Re в модельных растворах с добавками NaCl и CdCl<sub>2</sub> не превышают общей погрешности определения.

4. Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний тяжелых металлов в твердых органических объектах с использованием характеристического излучения подложки для учета вариаций толщины пробы и состава матрицы. Способ проверен на примере определения Pt в органических матрицах различного состава в диапазоне содержаний 1 – 100 ppm. Для нормировки интенсивности аналитической линии использовали характеристическое излучение подложки из чистого свинца. Предел обнаружения составил 0,4 ppm. Относительное стандартное отклонение изменяется от 0,25 до 0,016 соответственно для диапазона определяемых содержаний от 1-7 ppm до 50-100ppm.

5. Разработанные способы использованы для прямого рентгенофлуоресцентного определения Mo, W, Re и Pt в технологических растворах окислительного хлорирования вторичного сырья в органических растворителях при сольвометаллургической переработке и для определения малых содержаний Pt в кремнийорганических композиционных материалах.

### Список цитируемой литературы

1. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука. – 1982. – 376 с.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 206 с.

#### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Муханова А.А., Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И., Печенкина Е.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ водно-органических технологических растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006. – Т 72, №10. – С. 18 – 22.
2. Трифонова Е.Н., Муханова А.А. Степанов А.И., Дробот Н.Ф., Кренев В.А., Дробот Д.В. Комплексообразование на поверхности вольфрама при его взаимодействии с хлором в среде диметилформамида // Координационная химия, 2005. – Т 31, №6. – С. 436 – 440.
3. Куприянова Т.А., Муханова А.А., Петров В.И., Степович М.А., Филиппов М.Н. Подготовка объектов, содержащих радионуклиды, для рентгенофлуоресцентного и электроннозондового анализов и выбор условий генерации аналитического сигнала // Приборостроение-2004: Сб. трудов XIII международной научн.-технич. конф. (22-26 сентября 2004 г., Ялта). – Внинаца-Ялта, 2004. – С.190-196.
4. Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Лямина О.И., Муханова А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ жидкостей // Современные проблемы общей и неорганической химии. - М. 2004. - С.279-283.
5. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Медведева Л.Я., Муханова А.А., Островская В.М., Филиппов М.Н. Рентгеновские спектры растворов солей // Аналитика России 2004: Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии (27 сентября – 1 октября 2004 г., г. Москва) - М. 2004. - С.261-262.
6. Ильин Н.П., Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Филиппов М.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ крови с использованием относительных интенсивностей спектральных линий // Аналитика России 2004: Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии (27 сентября – 1 октября 2004 г., г. Москва) - М. 2004. - С. 262-263
7. Лямина О.И., Муханова А.А., Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Рускол И.Ю., Алексеева Е.И. Рентгенофлуоресцентное определение платины в кремнийорганических композиционных материалах // Аналитика России 2004: Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии (27 сентября – 1 октября 2004 г., г. Москва) - М. 2004. - С.264-265.
8. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Филиппов М.Н., Кренев В.А., Трифонова Е.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ как метод аналитического контроля в технологии сольвометаллургических процессов // Аналитика России 2004: Тез. докл. Всероссийской конференции по

- аналитической химии (27 сентября – 1 октября 2004 г., г. Москва) - М. 2004. - С. 265.
9. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Петров Д.Б., Филиппов М.Н. Исследование возможностей использования пиков когерентного и некогерентного рассеянного первичного излучения рентгеновской трубки для анализа растворов рентгенофлуоресцентным методом // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии: Материалы и тезисы докладов III региональной научной конференции (25-26 ноября 2004 г., Пермский государственный университет) - Пермь, 2004. - С.168.
  10. Лямина О.И., Муханова А.А., Рускол И.Ю., Алексеева Е.И., Соколюк Е.В. Определение платины в кремнийорганических композициях ускоренной вулканизации с помощью рентгенофлуоресцентного анализа // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. Тез. докл. X Всероссийской конференции (26 – 30 мая 2005 г., Москва) – М. 2005. – С. 2С16.
  11. Kupriyanova T.A., Filippov M.N., Lyamina O.I., Muhanova A.A. The element's forms of presence determination by X-ray emission spectroscopy // International conference Analytical chemistry and chemical analysis/ Book of abstracts Kyiv – Ukraine, September 12 – 18, 2005 – P. 80.
  12. Muhanova A.A., Kupriyanova T.A., Lyamina O.I., Filippov M.N. X-ray fluorescence analysis of colloidal systems // International conference Analytical chemistry and chemical analysis/ Book of abstracts Kyiv – Ukraine, September 12 – 18, 2005 – P. 137.
  13. Lyamina O.I., Muhanova A.A., Kupriyanova T.A., Filippov M.N., Jurina T.M. The analysis of biomedical objects by X-ray fluorescence // International conference Analytical chemistry and chemical analysis/ Book of abstracts Kyiv – Ukraine, September 12 – 18, 2005 – P. 370.
  14. Filippov M.N., Kupriyanova T.A., Muhanova A.A. The use of intensity of coherent and non-coherent scattered radiation of the X-ray tube for the compensation of matrix effects at the analysis of solutions by X-ray fluorescence // International conference Analytical chemistry and chemical analysis/ Book of abstracts Kyiv – Ukraine, September 12 – 18, 2005 – P. 444.
  15. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Филиппов М.Н., Юрина Т.М. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в клинической медицине // V всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. (30 мая – 2 июня 2006 г., Иркутск) – Иркутск, 2006. – С. 5.
  16. Муханова А.А., Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Особенности рассеяния рентгеновского излучения в диапазонах длин волн 0,04 – 0,09 нм и 0,3 – 0,8 нм // V всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. (30 мая – 2 июня 2006 г., Иркутск) – Иркутск, 2006. – С. 14.
  17. Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Филиппов М.Н. Рентгенофлуоресцентные спектры растворов // V всероссийская

конференция по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. (30 мая – 2 июня 2006 г., Иркутск) – Иркутск, 2006. – С. 53.

18. Filippov M.N., Kupriyanova T.A., Lyamina O.I., Muhanova A.A. The X-ray emission spectroscopy speciation in solids // International congress on Analytical sciences / Book of abstracts Moscow – Russia, June 25 – 30, 2006 – P 686.
19. Lyamina O.I., Muhanova A.A., Kupriyanova T.A., Filippov M.N., Jurina T.M. X-ray fluorescence analysis in clinical medicine // International congress on Analytical sciences / Book of abstracts Moscow – Russia, June 25 – 30, 2006 – P 696.





Принято к исполнению 15/11/2006  
Исполнено 16/11/2006

Заказ № 934  
Тираж: 130 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
115230, Москва, Варшавское ш.. 36  
(495) 975-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

2006A  
25729

#25729