

УДК

И. Ф. МИХАЙЛОВ, докт. физ.-мат. наук, главный научный сотрудник,
А. А. БАТУРИН, младший научный сотрудник, **Л. П. ФОМИНА**, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник
 Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

И. В. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, директор
 ИЦ УкрНИИМет УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

РЕНТГЕНОВСКИЙ АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТЯХ

В работе изложены теоретические принципы и практическая методика рентгеноабсорбционного анализа свинца и кадмия в водных растворах с пределом обнаружения 1 р. р. т. Показано, что в современном аппаратурном оформлении метод рентгеновского абсорбционного анализа может с успехом применяться для контроля следов тяжелых металлов в экологии и медицине.

рентгеновский абсорбционный анализ, аналитический сигнал, погрешность измерения, массовый коэффициент поглощения, стандартные растворы, концентрационная чувствительность, предел обнаружения

Метод анализа состава, основанный на поглощении рентгеновских лучей исследуемым образцом, был предложен Глокером и Фронмайером [1] еще в 1925 г., но долгое время широко не применялся из-за отсутствия надлежащего аппаратурного оформления методик. Начало широкого применения абсорбционного анализа в промышленности было положено в 50–70 гг. прошлого века в первую очередь в связи с контролем нефтепродуктов [2]. Однако пределы обнаружения примесей в методиках абсорбционного анализа как правило не могли быть получены ниже 0,01 % масс. (100 р. р. т.) [3]. Это было связано с отсутствием рентгеновской аппаратуры, способной измерять аналитический сигнал с ошибкой менее 0,3–0,5 %.

Целью данного исследования явилась разработка методики рентгеноабсорбционного анализа свинца и кадмия в водных растворах с пределом обнаружения 1 р. р. т.

Теоретические принципы.

Интенсивность I монохроматического рентгеновского излучения при поглощении средой уменьшается по закону Бугера-Ламберта-Бэра [3]

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau \rho \ell}, \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения, импульсы/с;

τ - массовый коэффициент поглощения, $\text{см}^2/\text{г}$;

ρ - плотность, $\text{г}/\text{см}^3$;

ℓ - путь пучка в среде, см.

Исследуемую пробу представим в виде наполнителя с коэффициентом поглощения τ_H , в котором находятся атомы свинца и кадмия (τ_{Pb} и τ_{Cd} соответственно), а содержание этих элементов в образце составляет C_{Pb} и C_{Cd} массовых долей.

Исходя из аддитивности массовых коэффициентов поглощения и условия

$$C_H + C_{Pb} + C_{Cd} = 1, \text{ получим}$$

$$\tau = C_{Pb} \cdot \tau_{Pb} + C_{Cd} \cdot \tau_{Cd} + (1 - C_{Pb} - C_{Cd}) \cdot \tau_H, \quad (2)$$

при этом плотность образца вычисляется по формуле [3]

$$\rho = [C_{Pb} / \rho_{Pb} + C_{Cd} / \rho_{Cd} + (1 - C_{Pb} - C_{Cd}) / \rho_H]^{-1}. \quad (3)$$

Таким образом, изменение содержания свинца и кадмия в растворе приведет к изменению степени поглощения излучения с длиной волны λ .

Для выявления очень малых количеств свинца и кадмия необходимо сравнивать прохождение излучения через исследуемый раствор и чистый наполнитель, не содержащий указанных примесей. В соответствии с (1), (2), (3) соотношение сигналов прохождения для чистого наполнителя I_H и исследуемого раствора I_p при одинаковом пути ℓ может быть представлено выражением

$$\frac{1}{I} \cdot \ln \left(\frac{I_H}{I} \right) = C_{Pb} \cdot (\tau_{Pb} - \tau_H) \cdot \rho + C_{Cd} \cdot (\tau_{Cd} - \tau_H) \cdot \rho + \tau_H \cdot (\rho - \rho_H). \quad (4)$$

© И. Ф. Михайлов, А. А. Батурич, Л. П. Фомина, И. В. Михайлова



Легко показать из (3) при $C_{Pb}, C_{Cd} \ll 1$, что величина $(\rho - \rho_n) \approx (C_{Pb} + C_{Cd}) \cdot \rho_n$, и последнее слагаемое в (4) можно исключить, поскольку для тяжелых примесей в легком наполнителе

$$\tau_n / \tau_{Pb} \text{ и } \tau_n / \tau_{Cd} \ll 1.$$

Таким образом, для разделения вклада свинца и кадмия в ослабление можно использовать результаты измерений прохождения в двух длинах волн, получив систему уравнений относительно неизвестных значений C_{Pb} и C_{Cd}

$$\chi_i \cdot \ln\left(\frac{I_H}{I_P}\right) = C_{Pb} \cdot \chi_i + C_{Cd} \cdot \zeta_i, \quad (5)$$

где $\chi_i = (\tau_{Pb}^i - \tau_n^i) \cdot \rho$ и $\zeta_i = (\tau_{Cd}^i - \tau_n^i) \cdot \rho$ определяются коэффициентами поглощения излучения с дли

ной волны λ_i , а $\left(\frac{I_H}{I_P}\right)$ – соотношение интенсивности

прошедших сигналов для длины волны λ_i .

Величины χ_i и ζ_i могут быть вычислены теоретически по таблицам коэффициентов поглощения и расчетом ρ по формуле (3), однако более надежно определять их по стандартным образцам, например, методом наименьших квадратов. По известным значениям χ_i и ζ_i из системы уравнений (5) находят концентрации свинца и кадмия в исследуемых образцах.

Образцы и методика измерений.

Объектами исследования служили стандартные растворы свинца и кадмия в азотной и уксусной кислоте соответственно с массовыми концентрациями 1 г/дм³.

Концентрация свинца и кадмия в стандартных образцах растворов составляла:

0,3–0,7–1–3–7–10–30–100–300–1000 мг/дм³, т. е. 0,3 до 1000 р. р. т.

Экспериментальная установка для абсорбционного анализа собрана на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (производство «Буревестник», С-Петербург).

Излучение рентгеновской трубки БСВ-27 с молибденовым анодом, монохроматизированное в первичном пучке отражением от грани (002) монокристалла графита, проходило через многопластинчатый коллиматор Соллера с угловой расходимостью 0,3°. Эталонная жидкость (наполнитель) и исследуемый раствор помещались в цилиндрические стеклянные кюветы, основания которых были заклеены тонкими окнами из слюды. Кюветы допускали замену исследуемой жидкости без их перемещения.

Для уменьшения импульсстатистической ошибки до уровня 0,03 % необходимо обеспечить набор 10⁷ импуль-

сов в каждом измерении, т. е. при характерном времени измерения ≈ 100 с необходимо работать с потоками $\sim 10^5$ имп/с, что невозможно на стандартной электронике ДРОН-3М. Поэтому была применена регистрирующая аппаратура рентгеновского спектрометра «Спрут-В» (производство АО Укррентген, г. Харьков) [4], допускающая измерение сигналов со скоростью счета вплоть до $3,5 \cdot 10^5$ имп/с.

Применялась схема прецизионных измерений интенсивности прошедшего сигнала в режиме компаратора: эталон и образец вводили в пучок попеременно и измеряли интенсивность прошедшего пучка 12 раз по 10 сек в каждом цикле измерения. Для каждой пары образец – эталон производилось не менее $n = 6$ циклов измерений.

Экспериментальное значение величины среднеквадратичного отклонения для соотношения $\frac{I_H}{I_P}$ не превышало $\delta = 0,06\%$, что соответствует импульсстатистическому

отклонению среднего значения $\frac{\delta}{\sqrt{n}} = 0,024\%$ [5].

Для определения содержания Pb и Cd в соответствии с формулой (5) требуются прецизионные измерения в двух длинах волн. Чтобы избежать переюстировки кристалла-монокристалла, производили измерения при неизменном брэгговском угле $\Theta = 6,08^\circ$. Вначале при напряжении на рентгеновской трубке $U = 30$ кВ использовали отражение (002) графита, соответствующее длине волны $\lambda_1 = 0,71 \text{ \AA}$ $M_o - K\alpha$. Затем при $U = 40$ кВ за счет смещения края сплошного спектра в сторону меньших длин волн получали отражение (004) графита для длины волны $\lambda_2 = 0,355 \text{ \AA}$. В этом режиме в спектре прохождения присутствуют две длины волны $\lambda_1 = 0,71 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 0,355 \text{ \AA}$, но доминирует излучение с меньшей длиной волны λ_2 , поскольку его поглощение раствором в восемь раз меньше. Настройка анализатора амплитуд импульсов на прохождение длины волны $\lambda_k = 0,355 \text{ \AA}$ позволяет снизить долю прошедшего излучения $M_o - K\alpha$ до 5%. Излучение с $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ близко к L-краю поглощения свинца, а с $\lambda = 0,355 \text{ \AA}$ близко к K-краю поглощения кадмия. Это обеспечивает большое различие коэффициентов χ_i и ζ_i в системе уравнений (5) и повышает точность определения свинца и кадмия.

Результаты и обсуждение.

Измеренные величины пропускания для раствора с максимальным содержанием свинца либо кадмия отличаются от рассчитанных по табличным значениям коэффициентов поглощения (табл.1).

Поэтому для определения концентрационной чувствительности и предела обнаружения эксперименталь-

Таблица 1. Рассчитанное по табличным значениям коэффициентов ослабления и экспериментально измеренное соотношение I_P/I_H для растворов Pb и Cd с содержанием 1 г/дм³

	$\lambda = 0,71 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,355 \text{ \AA}$	
	Расчетное значение	Эксперим. значение	Расчетное значение	Эксперим. значение
Pb 1 г/дм ³	27,9	54,8	8+5,9	81,6
Cd 1 г/дм ³	76,4	74,8	77,2	78,2

ные данные сравнивали с рассчитанными по отношению к стандартному образцу с максимальным содержанием примеси (табл. 2).

Экспериментальные и расчетные данные согласуются в пределах величины 0,02 %, соответствующей импульсстатистической ошибке, вплоть до значения $C_{Pb} = 0,7$ р. р. т. При $C_{Pb} = 0,3$ р. р. т. свинец надежно выявить уже не удастся, так что предел обнаружения лежит в диапазоне 0,3–0,7 р. р. т. Эта величина вполне соответствует методу атомно-абсорбционного анализа растворов. Концентрационная чувствительность при измерениях свинца 0,04 % /р. р. т. позволяет производить измерение $C_{Pb} = 10$ р. р. т. с точностью – 0,5 р. р. т.

Таблица 2. Экспериментально измеренные величины $\ln(I_H/I_P) \cdot 100$ в сопоставлении с

рассчитанными по результату измерения образца с содержанием свинца 1000 мг/дм³ путем линейной экстраполяции по концентрации свинца

C_{Pb} , мг/дм ³	Эксперим. значение	Расчетное значение
30	1,24	1,217
10	0,42	0,406
6	0,22	0,243
1	0,04	0,041
0,7	0,03	0,028
0,3	0,01	0,012

Совместное определение свинца и кадмия в водных растворах производили на стандартных растворах, приведенных в табл. 3. Предварительно по стандартным смесям в соответствии с (5) были найдены значения коэффициентов: для $\lambda_1 = 0,71 \text{ \AA}$; $\chi_1 = 562,5 \cdot 10^{-6}$; $\zeta_1 = 246,5 \cdot 10^{-6}$ и для $\lambda_2 = 0,355 \text{ \AA}$; $\chi_2 = 174,8 \cdot 10^{-6}$; $\zeta_2 = 194,5 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 3. Результаты измерений $\ln(I_H/I_P)$ и данные расчета концентраций свинца и кадмия в соответствии с системой уравнений (5) для стандартных растворов. Концентрации указаны в р. р. т.

	Pb 680 Cd 200	Pb 210 Cd 740	Pb 70 Cd 32	Pb15 Cd 80	Pb 5 Cd 5
$\lambda 1 = 0,71 \text{ \AA}$	0,4320	0,2973	0,0480	0,0262	0,0045
$\lambda 2 = 0,355 \text{ \AA}$	0,1582	0,1826	0,0180	0,0178	0,0016
$C_{Pb}^{расч}$, р. р. т.	678	193	74	11	7
$C_{Pb}^{расч}$, р. р. т.	203	765	26	82	2

Из табл. 3 следует, что применение двух значений длины волны позволяет производить вполне надежное количественное определение свинца и кадмия при их содержании от 10 р. р. т. Относительная ошибка, как правило, не превышает 5 %. Снижение содержания обеих примесей до 10 р. р. т. сопровождается значительным увеличением ошибки измерений. Для диапазона 1–10 р. р. т. нам не удалось получить относительную ошибку менее 30–50 %. В этом диапазоне возможен лишь полуколичественный анализ в присутствии обеих примесей.

ВЫВОДЫ

В современном аппаратном оформлении метод рентгеновского абсорбционного анализа может с успехом применяться для контроля следов тяжелых металлов в экологии и медицине. Весьма перспективно создание автоматизированных комплексов для мониторинга сточных вод, охлаждающих жидкостей, продуктов питания, а также нефтепродуктов. Такие комплексы смогут контролировать общий уровень загрязнений жидкости непосредственно в потоке и вырабатывать сигналы обратной связи для корректирования техпроцесса. Возможность сплошного контроля жидкости с чувствительностью по тяжелым примесям ~1–10 р. р. т. при низкой себестоимости анализа делает метод весьма перспективным для решения экологических проблем.

В лабораторном применении чувствительность метода может быть улучшена до 0,1–1 р. р. т. При времени измерения одного образца до 500 с, относительная ошибка не превышает 5 % для содержания определяемого элемента ~10 р. р. т.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Gloker R, Frohmyer W. Ann. D. Physik 76, 369, (1925).
2. Liebhafsky H Anal. Chem. 26, № 1, 26–31, (1954).
3. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований, ГИФМЛ, М., 1959. – С. 384.

У статті викладено теоретичні принципи і практична методика рентгеноабсорбційного аналізу свинцю і кадмію у водних розчинах з межею виявлення 1 р. р. м.

Показано, що у сучасному апаратурному оформленні метод рентгеновського абсорбційного аналізу може з успіхом застосовуватись для контролю слідів важких металів у екології і медицині.

4. www.ukrrentgen.kharkiv.com
5. Рентгенофлуоресцентный анализ под ред. Х. Эрхардта, Metallurgia, М, 1985. – С. 253.

Поступила в редакцию 05.04.07.

The work concerns theoretical principles and practical technique of X-ray absorption analysis of lead and cadmium in water solutions with detection limit of 1 p.p.m.

It is shown, that X-ray absorption analysis with using present-day equipment can be applied successfully to control traces of heavy metals in ecology and medicine.