

Ф. Ф. Кадиров, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов,
М. Ф. Шаехов

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА Ti(IV) В ВОДНЫХ СРЕДАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ РФА В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, Ti(IV), вода.

Разработана методика анализа Ti(IV) и рассчитаны метрологические характеристики градуировочных функций для Ti(IV) ($P = 0.95$, $r = 3\%$) в диапазоне концентраций $2.0 \cdot 10^{-7}$ - $2.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Данная методика использована для контроля процесса вымывания титана из имплантатов в ткани организма в процессе длительной эксплуатации.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, Ti(IV), water.

The method for the analysis of Ti(IV) and calculated the metrological characteristics of the calibration functions for Ti(IV) ($P = 0.95$, $R = 3\%$). In the concentration range of $2.0 \cdot 10^{-7}$ - $2.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l. This technique is used to control the process of leaching of titanium implants in the tissues of the body in the long run.

Введение

В работе [1] изложена методика рентгенофлуоресцентного анализа Ti(IV) в водных растворах в области концентраций $4.2 \cdot 10^{-6}$ - $8.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В этой работе также определена актуальность анализа Ti(IV) в мышечных тканях, биологических жидкостях. В настоящей работе разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа Ti(IV) в области низких концентраций соответствующих предельно допустимым концентрациям.

Эксперимент

Были использованы следующие оборудование и реактивы: автоматические микропипетки объемом 0,50-5,00 мл, 25-250 мкл, 0,5-10 мкл; стаканы с меткой объемом 10,0 мл, 50,0 мл; весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264; рентгенофлуоресцентный спектрометр S2 PICOFOX; воронка; государственный стандартный образец состава водного раствора ионов титана (IV) (13К-1); дистиллированная вода; рабочий раствор 1000.0 мл ($1.00 \cdot 0,005/47.90/1000 = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Методика подготовки образцов для проведения анализа на спектрометре S2 Picofox

1) В колбу объемом 50,0 мл переносится содержимое реактива 1. Далее содержимое колбы разбавляется дистиллированной водой до метки. Получается рабочий раствор 1 Ti(IV) с концентрацией $2,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Далее с помощью автоматической пипетки отбираем аликвоту 5 мл рабочего раствора 1 и разбавляем его в мерной колбе на 50,0 мл дистиллированной водой до метки. Получается рабочий раствор 2 Ti(IV) с концентрацией $2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Далее повторяем эту инерацию до достижения концентрации раствора Ti(IV) до $2,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

2) В качестве внутреннего стандарта для определения концентрации ионов Ti(IV) использован раствор Mn(II). Готовится раствор внутреннего стандарта Mn(II) путем растворения 0,0305 г $MnSO_4 \cdot 3H_2O$ в медицинской склянке до метки 200 мл. 250 мкл этого раствора будет в дальнейшем до-

бавляться в мерную колбу 10,0 мл при приготовлении градуировочных растворов.

Точная концентрация Mn(II) большого значения не имеет, т. к. при смешивании с раствором Ti(IV) его концентрация будет постоянной.

3) Далее автоматической пипеткой отбираются пробы из рабочего раствора в мерную колбу на 10.0 мл и до метки добавляется дистиллированная вода (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Приготовление растворов Ti(IV) в мерной колбе на 10.0 мл. Диапазон 1 ($1 - 10.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

Код раствора	Аликвота рабочего раствора 1 Ti(IV), мл	Концентрация Ti(IV), моль/л	Концентрация Ti(IV), г/л	Сигнал Ti(IV), имп/с	Приведенный сигнал Ti(IV)
1.1	1.00	$2.09 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	104	107
1.2	1.50	$3.13 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	136	108
1.3	2.50	$5.23 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	112	119
1.4	4.00	$8.36 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$	199	164
1.5	6.00 (3.00+3.00)	$12,3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$	219	186
1.6	8.00 (4.00+4.00)	$16,4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-5}$	223	245
1.7	Дистиллят (кафедра ПНТБМ)	0	0	68	-

С помощью автоматической микропипетки последовательно отбирается 2.0 мкл раствора, начиная с максимальной концентрации, и помещается на диск из кварцевого стекла (диски из акрилового полимера плохо очищаются после проведения анализа). Далее капля высушивается с помощью теплого воздушного потока. Методика высушивания изложена в работе [2]. После этого высушенная капля анализируется на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Время измерения каждого образца составляет 500 с. Параметры рентгеновской трубки: 50 кВ, 600 мкА. рентгеновская трубка с анодом из молибдена.

В таблице 2 представлены сигналы титана и марганца. По этим данным рассчитаны метрологические характеристики градуировочной функции, представленные на рисунке 1.

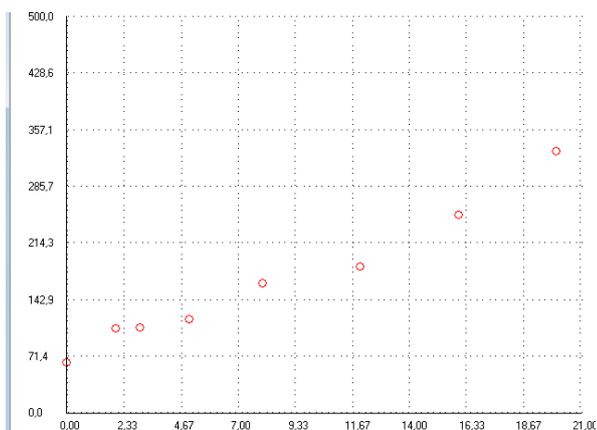


Рис. 1 - Зависимость нормированного сигнала Ti(IV) от концентрации

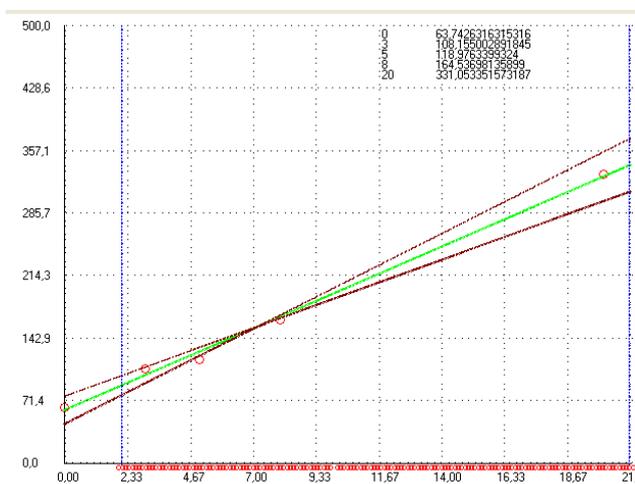


Рис. 2 - Градуировочные характеристики нормированного сигнала Ti(IV) от концентрации.
 $n = 5$; $t = 2.78$; $p = 0.95$; $r = 75\%$; $a = 61.0$; $b = 13.4$;
 $Sa = 12\%$; $Sb = 4.8\%$; $S_{раб.} = (2.2 - 21.0) \cdot 10^{-7}$ моль/л

Пример 1: При сигнале равном 100 импульс/(с*см²) результат анализа:

© **Ф. Ф.Кадыров** - асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, kadyrovff@yandex.ru; **С. А. Бахтеев** – к.х.н., асс. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, said-bah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru; **М. Ф. Шаехов** – д-р техн. наук, проф. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, shaechov@kstu.ru.

$C_{Ti(IV)} = (2.9 \pm 1.6 (58\%)) \cdot 10^{-7}$ моль/л.
 Пример 2: При сигнале равном 300 импульс/(с*см²) результат анализа:
 $C_{Ti(IV)} = (1.8 \pm 0.2 (11\%)) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблица 2 - Концентрации стандартных растворов Ti(IV) и сигналы титана и марганца

№ п/п	C(Ti(IV)), моль/л *10 ⁻⁷	Сигнал Ti(IV), имп/сек	Сигнал Mn(II), имп/сек	Приведенный Сигнал Ti(IV), имп/сек
1	2.09	104	10669	107
2	3.13	136	13832	108
3	5.23	112	10355	119
4	8.36	199	13304	164
5	12,3	219	12953	186
6	16,4	223	10009	245

Заключение

Разработана методика анализа ионов титана(IV) в водных растворах в области концентраций Ti(IV) = $2.0 \cdot 10^{-7}$ - $2.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л без предварительного концентрирования и разделения элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2012 – 2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Кадыров Ф.Ф., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Шаехов М.Ф. Разработка методики анализа Ti(IV) в водных средах и биологических объектах методом РФА // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15, №24. С.40-42.
2. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Гатиятуллин И.Р. Методика выполнения измерений концентрации серебра в технологических водах предприятий // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. №19. С.306-308.