

Предлагаемое изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам получения излучателей при подготовке проб к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА), и может быть использовано для анализа растворов.

Известен способ подготовки проб к РФА растворов путем изготовления твердого излучателя нанесением анализируемого раствора на подложку из фильтровальной бумаги [Авт. св. СССР № 1409905, кл. G 01 23/223, 1988]. Авторы этого способа перед нанесением анализируемого раствора помещали на подложку насыщенный при нормальных условиях водный раствор карбоната аммония в количестве, достаточном для нейтрализации кислых и щелочных растворов, и высушивали. Указанный способ трудоемок, т.к. включает дополнительную операцию нанесения рассчитанного количества нейтрализующего вещества, длителен, т.к. время сушки за счет введения карбоната аммония удлиняется; поверхность излучателя получается шероховатой.

Известен способ использования рентгеновской флуоресценции для определения сульфат-анионов в сульфатсодержащих водах, заключающийся в добавлении к анализируемому водному раствору известного количества $BaCl_2$, отфильтровывании образующегося осадка $BaSO_4$ и последующем анализе непосредственно жидкого фильтрата, содержащего избыток ионов Ba^{2+} [Патент ГДР №295919, кл. G 01 N 23/223, 199]. Этот способ трудоемок и длителен из-за большого количества подготовительных операций, проведение прямого РФА фильтратов крайне неудобно и рассчитано только на рентгеновские спектрометры, в которых источник первичного излучения расположен над образцом либо требует применения специальных кювет.

Имеется также способ изготовления эталонов (излучателей) для рентгенофлуоресцентного анализа с использованием в качестве основы агар-агара, по которому авторы добавляли в анализируемый раствор инертный наполнитель (агар-агар), перемешивали, высушивали полученную желеобразную массу в вакуумном сушильном шкафу и прессовали в таблетку [Garsia E.L., Paz Castro M., Martin Espinazo C. Inform. quim. anal. - 1972. - Vol. 26. - №4. - P. 184-191].

Этот способ трудоемок, длителен, а рабочая поверхность изготовленных излучателей шероховата.

Таким образом, недостатками описанных способов является трудоемкость и длительность. Основным недостатком этих способов является также то, что анализ характеризуется значительными погрешностями, обусловленными шероховатостью рабочей поверхности.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ подготовки пробы к РФА, включающий изготовление стекловидных излучателей путем сплавления анализируемого вещества со стеклообразующим веществом - флюсом на основе метафосфата лития. Такие излучатели имеют гладкую поверхность, что обеспечивает низкий уровень погрешностей и улучшает достоверность результата анализа.

Для изготовления фосфатного стекловидного излучателя навеску сухой пробы смешивают с метафосфатом лития и сплавляют при температуре $750^{\circ}C$ в течение 50 мин. Расплав выливают в формирующий тигель из стеклоуглерода. После охлаждения в течение 10 мин получают излучатель в виде стеклообразного диска с гладкой поверхностью. Изготовленный излучатель помещают в прободержатель спектрометра и производят рентгеновские измерения [Патент РФ №1599734, кл. G 01 N 23/223, опублик. 1990].

Недостатками рассматриваемого способа является его ограниченное использование, т.к. он пригоден лишь для анализа твердых объектов - нерастворимых в воде простых и сложных оксидов, большая длительность, трудоемкость, обусловленная необходимостью создания высокой температуры и требующая специальных нагревательных приборов и огнеупорной посуды для осуществления процесса (муфельная печь, стеклоуглеродные тигли).

В основу изобретения поставлена задача разработать способ изготовления стекловидного излучателя, который позволил бы производить РФА растворов, снизить температуру проведения процесса, сократить время пробоподготовки и упростить процедуру изготовления излучателя.

Решение поставленной задачи обеспечивается тем, что в известном способе получения излучателей для РФА, включающем смешивание анализируемого вещества со стеклообразующим веществом, нагревание смеси и формирование излучателя путем самопроизвольного застывания массы в формовочном кольце, согласно изобретению, в качестве стеклообразующего вещества используют сахарозу, вводят в анализируемый раствор, имеющий $pH = 2-9$ в соотношении от 1:3 до 3:1, нагревают при температуре $250-300^{\circ}C$ до начала карамелизации, образующуюся сиропобразную массу переводят в формовочное кольцо и формируют излучатель известным приемом.

Использование в качестве стеклообразующего вещества сахарозы позволило существенно снизить температуру процесса, что дало возможность осуществить РФА растворов, т.к. карамелизация сахарозы происходит при температуре $250-300^{\circ}C$ в водных растворах, имеющих $pH = 2-9$. Использование для анализа водных растворов, имеющих pH за пределами указанного интервала, отклонение температурного режима от интервала $250-300^{\circ}C$, а также использование соотношения сахарозы к анализируемому р-ру, выходящего за пределы заявляемого интервала (от 1:3 до 3:1) не приводят к образованию стекловидной массы.

Снижение температуры позволило упростить аппаратное оформление процесса и снизить потребление электроэнергии.

Проведение процесса с использованием сахарозы и нагревание смеси ее с анализируемым раствором при невысокой температуре ($250-300^{\circ}C$) позволило сократить время изготовления излучателя.

Предлагаемый способ состоит в том, что в анализируемый раствор, имеющий pH в интервале 2-9 вводят навеску стеклообразующего вещества - сахарозы - в соотношении от 1:3 до 3:1 по массе и проводят карамелизацию при температуре $250-300^{\circ}C$ до начала загустевания в течение 3-5 мин. Горячую сиропобразную массу переводят в формообразователь из гидрофобного материала и формируют излучатель при контакте поверхности застывающей массы с гидрофобной поверхностью, шероховатость которой соответствует 12-14 классу чистоты полированной поверхности. После застывания получают твердый стекловидный излучатель с гладкой поверхностью, который используют для РФА растворов.

Излучатель пригоден для многократного использования в условиях хранения его в эксикаторе.

Пример 1. В стеклянный тигель помещают 3 мл анализируемого технического раствора, оставшегося после выращивания монокристаллов селенида цинка, имеющего pH - 9, содержащего 0,04-1,0 г/л Se и 1,0 г сахарозы (соотношение 3:1), нагревают на электроплитке при температуре 250°C в течение 5 мин до начала загустевания, смесь быстро переводят во фторопластовое кольцо, лежащее на гладкой стеклянной поверхности, покрытой фторопластовой пленкой, и придавливают. Через 1 мин полученный стекловидный излучатель вместе с кольцом вставляют в прободержатель спектрометра и измеряют интенсивность рентгеновского излучения на портативном рентгеновском спектрометре СПАРК-1. Относительное стандартное отклонение, характеризующее случайную погрешность, равно 0,07.

Таким образом, изготовленный предлагаемым способом излучатель позволил за более короткое, чем по прототипу, время определить Se в техническом растворе,

Пример 2. В стеклянный тигель помещают 1 мл анализируемого раствора, имеющего pH = 2 и содержащего 0,05-1,0 г/л Cu, 20 мас.% CsJ и 3,0 г сахарозы (соотношение 1:3), нагревают до загустения массы и далее поступают, как описано в примере 1. Погрешность анализа Sr - 0,05, С помощью изготовленного излучателя выполняли исследования по изучению сегрегации примесей при направленной кристаллизации водно-солевых растворов эвтектического состава, для чего определяли Cu в водных концентратах, полученных после кристаллизационного концентрирования.

Пример 3. В стеклянный тигель помещают 2 мл анализируемого раствора, имеющего pH = 10 и содержащего 0,05-1,0 г/л Cu и 1,0 г сахарозы (соотношение 2:1), нагревают при температуре 250°C. В этих условиях (неблагоприятное pH анализируемого раствора) вместо вязкого раствора при нагревании получается комковатая пузырящаяся масса, из которой невозможно сформировать излучатель. То же наблюдается при использовании анализируемого раствора, имеющего pH < 2.

Пример 4. В стеклянный тигель помещают 2 мл анализируемого раствора, имеющего pH = 7 и содержащего 0,05-1,0 г/л Cu и 1,0 г сахарозы (соотношение 1:4), нагревают при температуре 200°C. В этих условиях (нарушен температурный режим) вся вода, содержащаяся в анализируемом растворе, медленно испаряется, не участвуя в процессе карамелизации; в результате в тигле остается кристаллическая сахароза. Нагревание при температуре 400°C приводит к быстрому испарению всей воды, содержащейся в анализируемом растворе, вода не успевает принять участие в карамелизации; в результате в тигле остается кристаллическая сахароза, которая при дальнейшем нагревании обугливается и сгорает.

Для выявления преимуществ предлагаемого способа проводили сравнение условий изготовления стекловидного излучателя, полученного по данному способу и по прототипу. Испытания по предлагаемому способу проводили аналогично описанному выше. Испытание по прототипу проводили следующим образом.

К 2 мл анализируемого раствора, помещенного в стеклоуглеродный тигель, добавляли 10,0 г метафосфата лития, высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°, а затем плавил в течение 50 мин в муфельной печи при температуре 750°C. В муфельную печь для создания инертной атмосферы и предотвращения сгорания стеклоуглеродного тигля помещали куски графита. Расплавленную массу выливали в другой стеклоуглеродный тигель, в котором формировали излучатель путем самопроизвольного остывания. После охлаждения в течение 10 мин стеклянные диски вынимали, вставляли в прободержатель спектрометра и проводили рентгеновские измерения.

Результаты такого сравнения приведены в таблице.

Из данных таблицы и примеров реализации видно, что изготовление излучателей предлагаемым способом по сравнению со способом-прототипом позволяет существенно сократить время пробоподготовки, т.к. время, затраченное на плавление смеси анализируемого раствора с сахарозой, составляет 5 мин, т.е. в 10 раз меньше, чем по прототипу; значительно упростить процедуру пробоподготовки в связи с тем, что во время изготовления излучателей по предлагаемому способу смесь не высушивается, поэтому нет необходимости использовать сушильный шкаф; плавление производят при температуре 250-300°C, поэтому вместо сложных нагревательных приборов можно использовать обычные, потребляющие значительно меньше электроэнергии. Так, мощность электроплитки в 5 раз меньше мощности муфельной печи (4 кВт) и составляет 0,8 кВт. Полученные стекловидные излучатели в отличие от прототипа позволяют проводить анализ растворов.

Погрешность анализа невелика и сравнима с погрешностью анализа при использовании излучателей, изготовленных по прототипу.

Применение способа позволило решить ряд аналитических задач, практически не разрешаемых другими способами.

Условия изготовления стекловидных излучателей

Способ	Время, мин			Температура плавл, °C	Погрешность (Sr)
	Сушка	Плав.	Охлаж.		
Прототип	30	50	10	750	0,05-0,09
Предлагаемый	-	5	1	250	0,05-0,07