



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55995 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 23/22
G01N 1/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИПРОМІНЮВАЧА У ВИГЛЯДІ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

1

(21) 2002086699

(22) 13.08.2002

(24) 15.03.2006

(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.

(72) Експеріандова Людмила Петрівна, Щербаков Іліас Бен-Хамудович, Бланк Аврам Борисович

(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНЦЕРНУ "ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ" НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) Rothe G., Koster-Pflugmacher A. Die Gelatine Method eine neue Probenvorbereitungsart für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie //Z. analyt. ehem. - 1964. - Bd. 201. - S. 241 - 245

SU 998911, 23.02.1983

RU 2105283, 20.02.1998

DE 2153758, 03.05.1973

BG 28362, 25.04.1980

2

(57) Спосіб виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу водних розчинів, за яким вводять до водного розчину, що підлягає аналізу, зв'язуючий компонент - желатин, нагрівають розчин та формують випромінювач на гідрофобній поверхні, який **відрізняється** тим, що до водного розчину, що підлягає аналізу, поряд із зв'язуючим компонентом додатково додають пластифікатор – гліцерин або етиленгліколь, при співвідношенні компонентів, мас.ч.:

зв'язуючий компонент	- 0,025 - 0,05
желатин	
пластифікатор - гліцерин	0,01 - 0,03
або етиленгліколь	
водний розчин	1,0,

отриману суміш випаровують при температурі від 35 до 50°C протягом часу, необхідного для повного випарювання.

Припущений винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме, до способів отримання плівкових випромінювачів під час підготовки проб для рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА), а також може бути використаний для аналізу водних розчинів.

Найбільш прийнятними для РФА є випромінювачі з тонким поглинаючим шаром, оскільки в цьому випадку за рахунок незначного поглинаючого ефекту матриці досягається найменша похибка отриманих результатів.

Відомий спосіб виготовлення випромінювачів для рентгенофлуоресцентного аналізу у вигляді тонкої плівки. Спосіб полягає у попередньому переведенні елементів, що підлягають визначенню, в металоорганічні сполуки у фазу хлороформа. Окремо готують хлороформний розчин хлорину. Після випарювання розчинника на утворену хлоринову плівку наносять розчин металоорганічної сполуки у хлороформі, який попередньо випарюють до об'єму кільця-форми. Повне випарювання розчинника проводять дуттям теплого повітря.

Утворену хлоринову плівку, в якій зосереджено елементи, що визначають, з кільцем знімають з майларової плівки та одержують готовий для аналізу зразок у вигляді полімерної плівки. [А. с. СРСР 1485061, кл. G 01 N 1/28]

Відомий також спосіб виготовлення випромінювача до РФА у вигляді плівкового випромінювача. Він полягає у попередньому отриманні органічного екстракту металоорганічних сполук з подальшим розчиненням у ньому полімеру і випарювання розчинника. [Заявка №2001107360 України, кл. G 01 N 23/223, рішення про видачу деклараційного патента від 23.05.2002].

Недоліками цих способів є непридатність для аналізу водних розчинів, а у випадку використання хлорину ще й трудомісткість, що зумовлена необхідністю кожного раз попередньо готувати кювету для формування випромінювача та неможливість визначення в пробі хлору у зв'язку з тим, що він міститься у самому полімері.

Відомий спосіб виготовлення випромінювача для РФА водних розчинів у вигляді плівкового

(13) C2

(11) 55995

(19) UA

випромінювача на основі карбоксиметилцелюлози. За цим способом кожний раз готують спеціальну кювету шляхом приклеювання на предметне скло плівки за допомогою спиртового розчину гліцерину(1:9), до якої далі приклеюють кільце з органічного скла за допомогою розтопленого парафіну, далі дно отриманої кювети протирають спиртовим розчином гліцерину(1:9). Після цього з проби, яку аналізують, готують розчин карбоксиметилцелюлози з додаванням кислоти, нагрівають до 50 - 60°C. Отриманий розчин проби з карбоксиметилцелюлозою переводять у попередньо підготовлену кювету та висушують. Такий спосіб вимагає попереднього виготовлення кювети для кожної проби, багатьох реагентів, він трудомісткий та дуже тривалий. [Волков В. Ф., Семенова Е. В., Герасимов С. А., Сеницын В. Н. Метод приготовления проб в рентгенофлуоресцентном анализе воды // Завод. лаб. - 1998. - т.54, №12. - С. 46 - 49].

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу водних розчинів. Спосіб полягає у тому, що попередньо готують 20 - 30% розчин желатину, який далі фільтрують, та 0.5% розчин саліцилової кислоти. Гарячий розчин желатину залишають на тиждень і він застигає. Готують кювету шляхом прикріплення полівінілхлоридного кільця до майларової плівки. До розчину, що аналізується, додають розтоплений на водяній бані розчин желатину до концентрації останнього приблизно 10%. Суміш перемішують і в гарячому вигляді заливають у кювету та висушують до твердої плівки у сушильній шафі або у вакуумному ексікаторі. Виготовлений випромінювач кладуть у проботримач спектрометра та проводять рентгенівські вимірювання. [Rothe G., Köster-Pflugmacher A. Die Gelatine Method eine neue Probenvorbereitungsart für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie //Z. analyt. ehem. - 1964. - Bd. 201. - S. 241 - 245].

Недоліками цього способу є трудомісткість, що зумовлена необхідністю кожний раз попередньо готувати кювету, розчини желатину та саліцилової кислоти; складність у виконанні, оскільки спосіб вимагає використання водяної бані, вакуумного ексікатора; незадовільна якість робочої поверхні; нерівномірність товщини плівки за радіусом, що зумовлює нерівномірний розподіл компонентів у випромінювачі по об'єму.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу водних розчинів, який дозволив би спростити процедуру пробопідготовки для РФЛА водних розчинів, поліпшити якість робочої поверхні, розширити можливість використання випромінювачів.

Вирішення поставленої задачі забезпечується тим, що у способі виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу водних розчинів, який вимагає введення до розчину, що підлягає аналізу, зв'язуючого компонента, нагрівання розчину та формування випромінювача на гідрофобній поверхні, згідно винаходу, у розчин, що підлягає аналізу, поряд із зв'язуючим компонентом додатково додають пластифікатор при співвідношенні компоне-

нтів відповідно 1:(0,025 - 0,05):(0,01 - 0,03), отриману суміш випарюють при температурі 35 - 50°C з часом, необхідним для повного випарювання розчинника.

Додавання пластифікатора до розчину, що підлягає аналізу, із зв'язуючим компонентом за приведених співвідношень, як свідчать експериментальні дані, забезпечує можливість отримання тонкої плівки з якісною(дзеркальною) робочою поверхнею, що сприяє покращенню точності отримуваних результатів.

Поєднання пластифікатора із зв'язуючим компонентом у водному розчині забезпечує гарні реологічні характеристики випромінювача(міцність та еластичність), рівномірний розподіл компонентів проби по об'єму випромінювача.

Вирішення задачі забезпечується тільки в межах параметрів, які заявлені. При кількості зв'язуючого компонента у співвідношенні більше 0,05 плівка дуже товста; при кількості менше 0,025 - зв'язуючого компонента недостатньо для утворення суцільної плівки. При кількості пластифікатора у співвідношенні більше 0,03 плівка товста, волога, слизька, з крапельками всередині; при кількості менше 0,01 - плівка крихка, нееластична, з незадовільною поверхнею. При температурі випарювання більше 50°C утворюється поверхня з кавернами, при температурі випарювання менше 35°C утворюється гель желатину, що унеможливає процес випарювання з утворенням тонкої плівки. У таблиці наведені приклади реалізації способу за різного вмісту компонентів.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином. До підготовленого водного розчину масою 2г, що містить елементи, які підлягають визначенню, додають та розчиняють 0,1г зв'язуючого компоненту(желатин) та 0,042г(чи 50мкл) гліцерину або 0,056(чи 50мкл) етиленгліколю(співвідношення компонентів 1:0,05:0,02 відповідно). Отриманий розчин переводять у фторопластову кювету, яка за розмірами відповідає проботримачу рентгенівського спектрометра(діаметр 20мм, глибина 6мм) і випарюють при 40°C з часом, необхідним для повного випарювання розчинника. Виготовлений випромінювач виймають з кювети, рівняють ножицями края, кладуть у проботримач спектрометра та проводять рентгенівські вимірювання.

Нижче винахід ілюструється прикладами.

Приклад 1

Відбирають 2мл водопровідної води, що підлягає аналізу, для виготовлення полімерної плівки. Для цього до відібраного об'єму додають і розчиняють 0,1 желатину та 0,042г гліцерину(співвідношення компонентів 1:0,05:0,02 відповідно). Отриманий водний розчин повністю переводять у фторопластову кювету, що за своїми розмірами(діаметр 20мм, глибина 6мм) відповідає проботримачу рентгенівського спектрометра, яку поміщають до сушильної шафи. Повне випарювання розчинника проводять при температурі 40°C, отриманий плівковий випромінювач виймають з кювети, края рівняють ножицями, кладуть у проботримач спектрометра та вимірюють інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання на портативному спектрометрі СПАРК-1.

Відносне стандартне відхилення, що характеризує випадкову похибку, дорівнює 0,02 - 0,07 (для концентрацій міді 0,02 - 0,4 мг/л).

Приклад 2

Відбирають 2 мл стічної води підприємства монокристалів бромиду калію і далі діють так, як описано в прикладі 1. Вимірюють інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання бромом на портативному рентгенівському спектрометрі СПАРК-1. Відносне стандартне відхилення, що характеризує випадкову похибку, дорівнює 0,03 - 0,09 (для концентрацій бромом 0,05 - 0,6 мг/л).

Приклад 3

Питну воду, яка містить елементи, що підлягають визначенню, концентрують відомим способом, який дозволяє отримувати водні концентрати. Відбирають 2 мл такого концентрату, до якого додають та розчиняють 0,75 желатину та 0,056 г етиленгліколю (співвідношення компонентів 1:0,04:0,03 відповідно) і отримують полімерну плівку так, як описано в прикладі 1. Отриманий випромінювач у вигляді плівки кладуть у проботримач спектрометру VRA-30 і вимірюють інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання.

Для виявлення переваг запропонованого способу проводили порівняння умов виготовлення плівкового випромінювача, отриманого за даним способом та за прототипом. Випробування за запропонованим способом проводили аналогічно описаному вище. Випробування за прототипом проводили наступним чином.

Попередньо готують 30% розчин желатину, який профільтрують та залишають на тиждень, та 0,5% розчин саліцилової кислоти. На майларовій плівці закріплюють полівінілхлоридне кільце. До водного розчину, що підлягає аналізу, додають гарячий розчин желатину, розтопленний на водяній бані, та саліцилову кислоту таким чином, щоб утворився розчин з масовою часткою желатину - 10%. Суміш у гарячому вигляді переводять у кіль-

це та висушують до твердої плівки у сушильній шафі при температурі 80°C або у вакуумному ексикаторі з кімнатної температури. Виготовлений випромінювач поміщають у проботримач спектрометру і проводять рентгенівські вимірювання.

Випромінювач, який був отриманий за прототипом не мав дзеркальної поверхні у випадку використання сушильної шафи та мав нерівномірну товщину плівки за радіусом, що зумовило нерівномірний розподіл компонентів по об'єму, у випадку вакуумного ексикатора, погано відділявся від майларової плівки, був крихким, що робило його дуже незручним для застосування. Для багаторазового використання такий випромінювач виявився непридатним. Відносне стандартне відхилення, що характеризує випадкову похибку, дорівнювало 0,08 - 0,25.

Випромінювач, виготовлений за запропонованим способом, має дзеркальну й рівну поверхню, рівномірну товщину за радіусом, був міцним та еластичним, придатним для багаторазового використання.

При виготовленні випромінювача за прототипом необхідно було кожний раз готувати розчини реагентів та кювету, а у запропонованому способі не обійшлося у попередньому виготовленні кювети або розчинів реагентів, у використанні водяної бані та вакуумного ексикатора відсутня, що значно спростило процедуру пробопідготовки.

Використання гліцерину або етиленгліколю на відміну від саліцилової кислоти дозволило значно підвищити реологічні характеристики випромінювачів та забезпечити їх багаторазове використання.

З таблиці та прикладів 1 - 3 видно, що вирішення задачі забезпечується тільки в межах параметрів, які заявлені.

Використання запропонованого способу дозволило вирішити ряд аналітичних задач, які практично неможливо вирішити іншими способами.

Таблиця

№ п/п	Компонент			Характеристика випромінювача
	розчин проби	зв'язуючий компонент	пластифікатор	
1	1	0,025	0,01	плівка тонка, міцна, еластична
2	1	0,03	0,02	плівка тонка, міцна, еластична
3	1	0,05	0,03	плівка тонка, міцна, еластична
4	1	0,01	0,05	плівка несущільна, з дірками
5	1	0,03	0,05	плівка слизька, з крапельками всередині
6	1	0,05	0,005	плівка товста, крихка
7	1	0,07	0,02	плівка дуже товста, нееластична