



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49315 (13) A

(51) G 01N23/223

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИПРОМІНЮВАЧА У ВИГЛЯДІ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ОРГАНІЧНИХ ЕКСТРАКТІВ

1

2

(21) 2001107360

(22) 29 10 2001

(24) 16 09 2002

(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.

(72) Експеріандова Людмила Петрівна, Мака-  
ровська Ярослава Миколаївна, Бланк Аврам Бо-  
рисович, Райгородський Ігорь Михайлович, RU(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАУКОВО-  
ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНЦЕРНУ "ІНСТИТУТ МО-  
НОКРИСТАЛІВ" НАН УКРАЇНИ(57) Спосіб виготовлення випромінювача у вигляді  
полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного  
аналізу органічних екстрактів, що включає отри-

мання хлороформного екстракту з проби, яка  
аналізується, розчинення в отриманому екстракті  
полімеру і формування з нього випромінювача  
певної форми випарюванням розчинника, який  
**відрізняється** тим, що як полімер використовую-  
ють блок-сополімер полісілоксану та  
полікарбонату (карбосил-70) і випромінювач фор-  
мують у фторопластовій кюветі спочатку ми-  
мовільним випарюванням розчинника до об'єму,  
що не перевищує 2 мл, а потім в атмосфері хло-  
роформної пари в закритому об'ємі протягом часу,  
який необхідний для отримання випромінювача у  
вигляді рівної полімерної плівки

Припущений винахід відноситься до аналітич-  
ної хімії, а саме, до способів отримання плівкових  
випромінювачів під час підготовки проб до рентге-  
нофлуоресцентного аналізу (РФЛА) та може бути  
використаний для аналізу органічних екстрактів

Відомий спосіб підготовки проб до РФЛА у ви-  
гляді плівкового випромінювача виготовленого  
нанесенням 0,02% розчину полікарбонату в діхлор-  
метані на тонкий шар активованого вуглецю з  
адсорбованими на ньому домішками та наступного  
висушування отриманої суспензії [Iwatsuki M,  
Kyotani T, Koshimizu S A simple preparation  
method of thin-layer standard samples with activated  
carbon for the multielement determination of airborne  
particulate matter by X-ray spectrometry // Anal. Sci.  
— 1997 — V 13, N 5 — P 807 - 813, Kyotani To-  
mohiro, Iwatsuki Masaaki Multi-element analysis of  
environmental samples by X-ray fluorescence spec-  
trometry using a simple thin-layer sample preparation  
technique // Analyst — 1998 — V 123, N 9 — P  
1813 - 1816]

Відомий також спосіб підготовки рідких проб  
до РФЛА у вигляді тонкої плівки. Спосіб полягає у  
тому, що рідку пробу розташовують на підложці,  
на робочу поверхню якої попередньо нанесений  
гелеобразний носій, потім пробу висушують та  
проводять аналіз [Пат. РФ 2105283, МКИ G 01 N  
1/28, Бюл. № 5, 1998. Спосіб підготовки проб для  
рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу

О В Гайдаренко, А С Соловьев, В И Чернышов]

Випромінювачі, що виготовлені цими спосо-  
бами, мають низьку якість робочої поверхні і нері-  
вномірне розподілення домішок, що призводить до  
великих похибок аналізу

Є спосіб виготовлення твердого плівкового ви-  
промінювача для РФЛА, який полягає в додаванні  
до розчину, що аналізується, стійки попередньо  
виготовленого, а потім розтопленого на водяній  
бані 30% розчину (з додаванням консерванту -  
саліцилової кислоти) желатину, щоб його концент-  
рація в остаточному розчині була 10%. Суміш за-  
ливають у спеціальне полівинілхлоридне кільце та  
висушують у вакуумному ексікаторі. Цей спосіб  
трудомісткий, вимагає спеціального ексікатора,  
випромінювачі, виготовлені за цим способом, ма-  
ють форму та якість робочої поверхні, що не від-  
творюється. Головним недоліком є придатність  
таких випромінювачів для РФЛА тільки для водних  
розчинів [Rothe G, Koster P, Sflugmacher A Die  
Gelatine - Method eine neue ProbenvorbereitungSart  
fur die Rontgenfluoreszenzspektroskopie // Z. analyt.  
chem. — 1964 — B 201 — S 241 - 245]

Відомий також спосіб приготування випромін-  
ювачів для РФЛА води виготовленням плівок на  
основі карбоксиметилцелюлози. Згідно цього спо-  
собу, кожний раз готують спеціальну кювету для  
отримання плівкового випромінювача на предме-  
тне скло приклеюють поліетиленову плівку за до-

(13) A

(11) 49315

(19) UA

помогою спиртового розчину гліцерину (1 9), потім до півки приклеюють кільце з органічного скла за допомогою розтопленого парафіну, дно отриманої таким чином кювети витирають спиртовим розчином гліцерину (1 9). Після цього на основі проби, що підлягає аналізу, готують розчин карбоксиметилцелюлози з домішкою кислоти, нагрівають до 50 - 60°C. Отриманий розчин проби з карбоксиметилцелюлозою переливають у підготовлену кювету та висушують. Такий спосіб не дозволяє готувати півки на основі органічних екстрактів (розчинників), він трудомісткий та досить тривалий [Волков В Ф, Семенов Е В, Герасимов С А, Синицын В Н. Метод приготовления проб в рентгенофлуоресцентном анализе воды // Завод лаб — 1988 — Т 54, № 12 — С 46 - 48].

Таким чином недоліками вище згаданих способів є висока трудомісткість та складність процедури приготування півкових випромінювачів, низька якість робочої поверхні півки, а також у ряді випадків, неможливість проведення РФЛА органічних екстрактів.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб підготовки проби до РФЛА у вигляді тонкої півки. Спосіб полягає в тому, що пробу матеріалу, що досліджується, руйнують відомим способом. Після цього елементи, що підлягають визначенню, переводять в металоорганічні сполуки, наприклад, дитизонати, у фазу хлороформа. Окремо готують хлороформний розчин хлорину. Після випарювання розчинника на дні кільця-форми утворюється хлоридна півка. На хлоридну півку в кільці-формі наливають хлороформний розчин металоорганічної сполуки, який перед цим випарюють до об'єму, що не перевищує об'єму кільця-форми. Розчинник випарюють дуттям теплого повітря. В результаті на дні кільця-форми отримується хлоридна півка, в якій осади елементи, що підлягають визначенню. Після цього кільце знімають з майларової півки і одержують готовий для аналізу зразок у вигляді полімерної півки.

Виготовлений випромінювач вкладають в проботримач спектрометра та проводять рентгенівські виміри [А с СССР 1485061 СССР, МКИ G 01 N 1/28, Бюл № 21, 1989. Способ подготовки образцов в виде полимерных пленок для анализа спектральными методами А Г Ревенко, С А Володин, А И Уваров]. Описаний спосіб вибраний прототипом.

Недоліками цього способу є трудомісткість, що зумовлена необхідністю кожного раз попередньо готувати кювету для формування випромінювача, нерівномірне розподілення компонентів у випромінювачі по об'єму, так як компоненти зосереджені на поверхні хлоридної півки, відносно низька термостабільність отриманої півки, неможливість визначення в пробі, що підлягає аналізу, хлору, з причин того, що він у великій кількості є у самому полімері.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб виготовлення з органічного екстракту полімерного півкового випромінювача, який дозволив би поліпшити якість робочої поверхні та рівномірність розподілення домішок, спростити процедуру пробопідготовки, підвищити термоста-

більність випромінювача, а також розширити можливість використання випромінювачів.

Вирішення поставленого завдання забезпечується тим, що у відомому способі отримання випромінювачів для РФЛА, що включає отримання хлороформного екстракту з проби, що підлягає аналізу, розчинення отриманого екстракту в полімері та формуванні з нього випромінювача певної форми випарюванням розчинника, згідно винаходу, в якості полімеру використовують блок-сополімер полісилоксану та полікарбонату (карбосил-70) і випромінювач формують у фторопластовій кюветі спочатку мимовільним випарюванням розчинника до об'єму, що не перевищує 2мл, а потім в середовищі хлороформного пару в закритій чашці Петрі з перебігом часу, необхідного для утворення випромінювача у вигляді рівної полімерної півки.

Використання блок-сополімеру полісилоксану та полікарбонату як полівискозотримувача в поєднанні з розробленим режимом формування випромінювача в парах хлороформу в чашці Петрі дозволило значно поліпшити фізико-хімічні властивості випромінювача та розширити можливості аналізу на інші об'єкти.

Запропонований спосіб полягає в тому, що готують органічний екстракт, який містить карбамідні комплекси елементів, що підлягають визначенню в хлороформі, додають 0,1г блок-сополімеру полісилоксану та полікарбонату. Отриманий розчин переводять по порціям у фторопластову кювету, яка відповідає за розмірами проботримачу рентгенівського спектрометра (діаметр 20мм, глибина 6мм). Після мимовільного випарювання при кімнатній температурі більшої частини хлороформу, кювету ставлять у чашку Петрі, закривають кришкою і залишають до повного випарювання розчинника. Виготовлений випромінювач вкладають в проботримач спектрометра та проводять рентгенівські вимірювання.

Нижче винахід ілюструється прикладами.

#### Приклад 1

В ділительну лійку наливають 500мл стічної води, що підлягає аналізу, підприємства монокристалів селеніда цинка, яку насичують хлороформом, потім додають 20мл 10%-ного розчину діетилдітіокарбаміната натрію, 42мл концентрованої хлороводневої кислоти і 5мл хлороформу. Проводять екстракцію протягом 5 хвилин, операцію проводять ще раз з 2мл хлороформа протягом 3 хвилин. Екстракти об'єднують та використовують для виготовлення полімерних півок. Для цього в об'єднаний екстракт додають 0,1г полімеру карбосил-70 (блок-сополімеру полісилоксану та полікарбонату). Отриманий хлороформний розчин переводять по порціям у фторопластову кювету. Після мимовільного випарювання при кімнатній температурі більшої частини хлороформу, кювету ставлять у чашку Петрі з кількома краплями хлороформу на дні, закривають кришкою і залишають до повного випарювання розчинника. Отриманий півковий випромінювач виймають з кювети, края рівняють ножицями, вкладають в проботримач спектрометра і міряють інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання на портативному спектрометрі СПАРК-1. Відносно стандар-

ртне відхилення, що характеризує випадкову похибку, рівняється 0,04 - 0,1 (для концентрацій селену 0,02 - 0,15 мг/л)

#### Приклад 2

В ділильну ліжку наливають 500мл досліджуваного розчину, який складається з бідистильованої води і 0,15мл 1мг/л стандартного розчину арсену, насичують воду хлороформом, додають 20мл 10%-ного розчину діетилдітїокарбаміната натрію, далі діють як описано в прикладі 1. Вимірюють інтенсивність рентгенівського випромінювання на портативному рентгенівському спектрометрі СПАРК-1. Відносне стандартне відхилення, що характеризує випадкову похибку, рівняється 0,04 - 0,15 (для концентрацій арсену 0,04 - 0,3мг/л)

#### Приклад 3

Стічну воду, що підлягає аналізу і містить перхлорат-іони, об'ємом  $\approx 30$ мл випаровують в ділильну ліжку. Після цього в ділильну ліжку додають 5мл 20%-ного розчину броміда титану, 2мл 5%-ного розчину сірчаватокислого натрію, 5мл 5%-ного розчину діантіпїріпметану в хлороводневій кислоті і екстрагують комплекс, що одержується, двома порціями по 10мл хлороформа. В об'єднаний екстракт додають 0,1г полімеру карбосил-70 і отримують полімерну плівку так, як описано в прикладі 1. Отриманий випромінювач у вигляді плівки вкладають в проботримач спектрометра і вимірюють інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання за допомогою спектрометра VRA-30.

Для виявлення переваг запропонованого способу проводили порівняння умов виготовлення плівкового випромінювача, отриманого за даним способом та за прототипом. Випробування по запропонованому способу проводили аналогічно описаному вище. Випробування за прототипом проводили так. У центр майларової плівки, наклеєної на металеве кільце (зовнішнім діаметром 50мм і внутрішнім 40мм, товщиною  $\approx 1$ мм), кладуть алюмінієве кільце-форму (діаметр 20мм, висота 7мм, товщина стінок  $\approx 2$ мм), наливають в нього 0,1см<sup>3</sup> хлороформного розчину (10мг/л) хлорину і дають випаритися розчиннику при кімнатній температурі. Заздалегідь упарений до  $\approx 1$ см<sup>3</sup> об'єднаний хлороформний екстракт дітїзонатів металів, що аналізується, після охолодження вливають в кільце-форму і випарюють розчинник обдувом теплого повітря від теплоелектровентилятора. Виготовлений випромінювач поміщають в проботримач спектрометра і проводять рентгенівські вимірювання.

Випромінювач, який був отриманий за прототипом, не мав дзеркальної поверхні, а в середині плівки були помітні невеликі нерівності. Відносне стандартне відхилення, що характеризує якість робочої поверхні  $S_r = 0,09 - 0,3$ . Випромінювач, виготовлений по запропонованому способу, мав дзеркальну і рівну поверхню. Відносне стандартне відхилення  $S_r = 0,04 - 0,15$ . Таке поліпшення якості

робочої поверхні випромінювача забезпечується процедурою випарювання хлороформу в чашці Петрі з часом, який необхідний для повного випарювання хлороформу з плівки.

Виготовлення випромінювача по запропонованому способу порівняно зі способом прототипом дозволяє отримати більш рівномірне розподілення домішок по об'єму випромінювача, яке забезпечується механічним перемішуванням розчину з часом розчинення полімеру карбосил-70 в хлороформному екстракті, а також більш рівною поверхнею випромінювача.

При виготовленні випромінювачей за прототипом необхідно було кожний раз попередньо готувати кювету (майларову підложку приклеювали до кільця-форми за допомогою хлороформного розчину хлорина), а також випарювали хлороформ обдувом теплого повітря з теплоелектровентилятора, а в запропонованому способі використовуються фторопластові кювети багаторазового використання і випарювання хлороформа проводять мимовільно при температурі кімнати. Таким чином відпала необхідність попереднього виготовлення кювети для приготування плівки і використання теплоелектровентилятора, що значно спростило процес.

Використання полімеру карбосил-70 в якості плівкоотримувача підвищило термостабільність плівки. Так температура руйнування хлорину становить 140 - 145°C [Е. А. Брацьких. Технология пластических масс — Л. Госхимиздат, 1963 — С. 132], а температура руйнування карбосилу-70 становить 280 - 300°C [Райгородский И. М., Рабкин В. С., Киреев В. В. Полиорганополисилоксановые сополимеры // Высокомолекулярное соединение — 1985 — Сер. А, Т. 37, № 3 — С. 445 - 469].

Крім того, оскільки в хлорині міститься 63 - 64% хлору, то, по-перше, це негативно впливає на товщину насиченого шару (зменшує його) з причини великого поглинання рентгенівського випромінювання хлором, наприклад, для свинцю  $d_{\text{тонк}} = 3 \times 10^{-3}$ см, по-друге, присутність хлору не дає можливості аналізувати об'єкти дослідження на вміст хлору. Використання полімеру карбосил-70, дозволило виключити з процесу хлорин, що дало можливість готувати плівки, що відповідають критерію "тонких" (наприклад, для свинцю  $d_{\text{тонк}} = 1 \times 10^{-2}$ см), а також дозволило виміряти вміст хлору (у вигляді перхлорату) в пробах, що поширює можливість РФЛА.

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

Винахід використовується і надалі планується використовувати в НТК "Інститут монокристалів" НАН України в області прободіготовки до рентгенофлуоресцентного аналізу.

---

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)  
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна  
(044) 456 – 20 – 90

---

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»  
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна  
(044) 216 – 32 – 71