

УДК 543.427.4

## ЖЕЛАТИНОВЫЕ ТОНКОСЛОЙНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАЛОГО ОБЪЕМА

© 2002 Л.П.Экспериандова\*, И.Б.Щербаков\*, Я.Н.Макаровская\*, А.Б.Бланк\*

Полимерные тонкопленочные излучатели являются наиболее перспективными для проведения рентгенофлуоресцентного анализа растворов малого объема, например, аналитических концентратов. Но водорастворимые полимеры, пригодные для этой цели, отсутствуют. В качестве таких полимеров мы предложили использовать желатин или поливиниловый спирт с добавками пластификатора. Для выбора оптимальных условий изготовления излучателей было проведено сравнительное изучение реологических свойств пленок на основе указанных полимеров в зависимости от их состава. Наилучшими свойствами обладают желатиновые образцы с соотношением полимер : пластификатор = 1 : 0.5. Эластичность и прочность пленочного излучателя зависят от минерализации исследуемой воды.

Интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента зависит не только от его концентрации, но и от химического состава излучателя. Эта зависимость выражена слабо при использовании излучателей с ненасыщенным слоем и практически отсутствует, если толщина излучателя соответствует критерию тонкого слоя.

Иногда производят непосредственный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) жидких проб [1], но он требует определенного искусства оператора [2]. Описаны приемы, повышающие вязкость жидкости: введение специальных добавок [3], глубокое замораживание [4], капсулирование проб [5], образование геля или органогеля [6,7], получение стекловидных полимерных излучателей на основе сахарозы [8]. Во всех перечисленных случаях толщина излучателя, как правило, соответствует ненасыщенному слою.

Для РФА жидкостей малого объема, например, концентратов, полученных после экстракционного [9] или кристаллизационного [8] концентрирования, определенные преимущества имеет использование тонкослойных излучателей. В частности, такие излучатели используются в высокочувствительном варианте РФА с полным внешним отражением [10]. Тонкие излучатели готовят нанесением анализируемого раствора на фильтровальную бумагу [11], целлюлозу [12], фильтры Nuclepore [13] или поливинилхлоридные [14], высушиванием на подложке [15], нанесением раствора полимера на слой активированного угля [16]. Наиболее удобны в работе полимерные пленки, получаемые простым испарением растворителя из анализируемого раствора, который содержит специально добавленный полимер. Хорошо известно изготовление пленок из органических растворов, но практически не встречаются работы по изготовлению подобных излучателей из воды и водных растворов [17].

Ранее [9] мы предложили для изготовления пленок из органического экстракта добавлять в него навеску сухого полимера карбосил-70, а затем высушивать. Толщина этих пленок соответствует критерию «тонких», а качество их рабочей поверхности отвечает требованиям, предъявляемым к излучателям для РФА. Они отличаются высокой прочностью и эластичностью. Нашей задачей было получение из водных растворов тонкопленочных излучателей, не уступающих по механическим свойствам и качеству поверхности излучателям на основе карбосила, которые мы приняли за эталон.

О качестве рабочей поверхности пленочного излучателя судили по величине стандартного отклонения при рентгенофлуоресцентном определении модельной примеси Cu(II). Интенсивность характеристического рентгеновского излучения CuK $\alpha$  ( $\lambda=0.15415$  нм) измеряли на портативном рентгеновском спектрометре СПАРК-1 (рентгенооптика по Иоганссону, торцевая маломощная трубка с Ag-катодом, кристалл-анализатор LiF), напряжение на трубке 18 кВ, время экспозиции 100 с.

\* Институт монокристаллов НАН Украины, просп. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина

Эластичность полимерных пленок оценивали по их изгибу под действием приложенной нагрузки. При испытании пленок на прочность определяли критическую нагрузку, при которой происходил разрыв образца.

Известно множество полимеров, растворимых в органических растворителях, тогда как водорастворимых полимеров, пригодных для изготовления излучателей, мало. Среди них – поливиниловый спирт (ПВС), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), альбумин куриного яйца, агар-агар, желатин. В работе [18] предложено получение пленочного излучателя на основе КМЦ, но этот способ предусматривает изготовление новой формировочной кюветы для каждого образца. Описано изготовление пленочных излучателей из желатина с небольшими добавками салициловой кислоты [19], но процесс получения таких пленок трудоемок и длителен, так как требует применения вакуумного эксикатора, а сами пленки отличаются большой хрупкостью. Ранее мы использовали желатин и агар-агар для изготовления гелеобразных излучателей с ненасыщенным слоем [6]; введение хингидрона увеличивало прочность таких излучателей и снижало их эластичность.

В настоящей работе пленочные излучатели получали растворением определенной массы ( $m$ ) полимера в небольшом объеме анализируемой воды. После растворения полимера раствор переводили в тефлоновый тигель, размер которого соответствовал размеру прободержателя рентгеновского спектрометра, и высушивали. Зависимость свойств излучателей от температуры ( $t$ ) и времени ( $\tau$ ) сушки приведена в табл.1.

**Таблица 1.** Условия изготовления полимерных пленок

Полимер	$m$ , г	$t$ , °C	$\tau$ , ч	Поверхность	Эластичность
Желатин	0.100	120	2	Удовлетворительная	Нет
Желатин	0.100	60	4.5-5.5	Хорошая	Есть
Агар-агар	0.100	120	1.5	Плохая	Нет
ПВС	0.100	120	3-4	Плохая	Нет
ПВС	0.100	60	6-8	Удовлетворительная	Есть
Полиакриловая кислота	0.100	80	2-2.5	Плохая	Нет
Альбумин	1	60*)	4-5	Хорошая	Нет

\*) При температуре выше 70°C альбумин превращался в коричневую рыхлую массу.

Все полученные пленки отличаются небольшой прочностью и эластичностью; наилучшие результаты дает применение в качестве основы пленочных излучателей желатина и ПВС. Для повышения прочности и эластичности таких излучателей мы предложили вводить в их состав глицерин, выступающий в роли пластификатора. Показано также, что на качество излучателя влияет режим термообработки образца. Как видно из табл.2, с понижением температуры погрешность воспроизводимости, характеризуемая относительным стандартным отклонением  $S_r$ , уменьшается, что свидетельствует об улучшении качества рабочей поверхности пленок.

Толщина предложенных нами желатиновых пленочных излучателей, оцененная для 10%-ного приближения [20], соответствует критерию тонкого слоя. Установлено, что получаемые пленки остаются тонкими и при их изготовлении из минерализованной воды (до 1500 мг/ л). Примером такой воды может служить природная гидрокарбонатно-сульфатная вода «с повышенной минерализацией» или сульфатно-хлоридная вода с типом минерализации, соответствующей «солоноватой и соленой» [21]. Из растворов с более высокой минерализацией получаются пленки, соответствующие критерию ненасыщенного слоя.

Для выбора оптимальных условий изготовления пленок на основе желатина или поливинилового спирта было проведено сравнительное изучение реологических свойств этих пленок и предложенных нами ранее [9] пленок на основе карбосила-70. Минерализация воды моделировалась добавками хлорида натрия.

**Таблица 2.** Влияние температуры обработки на интенсивность ( $I$ ) рентгеновского излучения меди (400 мкг) при использовании желатинового пленочного излучателя (масса полимера 0.1 г, масса пластификатора 0.04 г)

$t$ , °C	$I$ , число импульсов	$S_r$
120	17366	0.23
	15338	
	11098	
	14349	
80	11688	0.12
	13200	
	11043	
	12473	
40	12690	0.02
	12217	
	12593	
	12921	

Эластичностью материала или изделия называют его способность испытывать упругие обратимые деформации без разрушения при сравнительно небольших усилиях. Одним из видов такой деформации является изгиб пластичного тела. Известно [22], что напряжение  $\sigma$ , которое испытывает тело под нагрузкой, прямо пропорционально силе, прилагаемой к нему (1), и упругой деформации изгиба (2):

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{S} \quad (1)$$

$$\sigma = E\gamma^n, \quad (2)$$

где  $m$  – нагрузка на тело;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $S$  – поперечное сечение образца;  $E$  – модуль изгиба пластичного тела;  $\gamma$  – относительная упругая деформация изгиба;  $n$  – эмпирический коэффициент.

Приравняв правые части уравнений (1) и (2) друг другу, получаем выражение (3) для относительной упругой деформации изгиба:

$$\gamma = \left( \frac{m \cdot g}{E \cdot S} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

При фиксированных условиях эксперимента значения  $g$ ,  $S$  и  $E$  постоянны, и тогда относительная упругая деформация изгиба, характеризуемая значением угла изгиба пленки под действием нагрузки, зависит только от величины этой нагрузки  $m$ .

Испытания прочности на разрыв (рис.1), а также оценка относительной упругой деформации изгиба (рис.2) проводились в динамическом режиме с последовательным увеличением нагрузки на образец.

Из результатов реологических исследований следует, что по мере увеличения эластичности прочность пленок уменьшается, что требует выбора компромиссных условий их получения. Оптимальными представляются наиболее близкие к эталонным пленкам на основе карбосила-70 желатиновые пленки с соотношением полимер : пластификатор = 1 : 0.5. При этом следует иметь в виду, что как эластичность, так и прочность пленочного образца зависят от содержания в исходной воде минеральных солей.

Предложенные пленочные излучатели устойчивы в вакууме, создаваемом в камерах рентгенофлуоресцентных спектрометров при определении легких элементов, в течение длительного времени они не меняют своих свойств при хранении в воздушной атмосфере. Такие излучатели пригодны для рентгенофлуоресцентного анализа водных растворов с предварительным концентрированием определяемых примесей низкотемпературной направленной кристаллизацией.

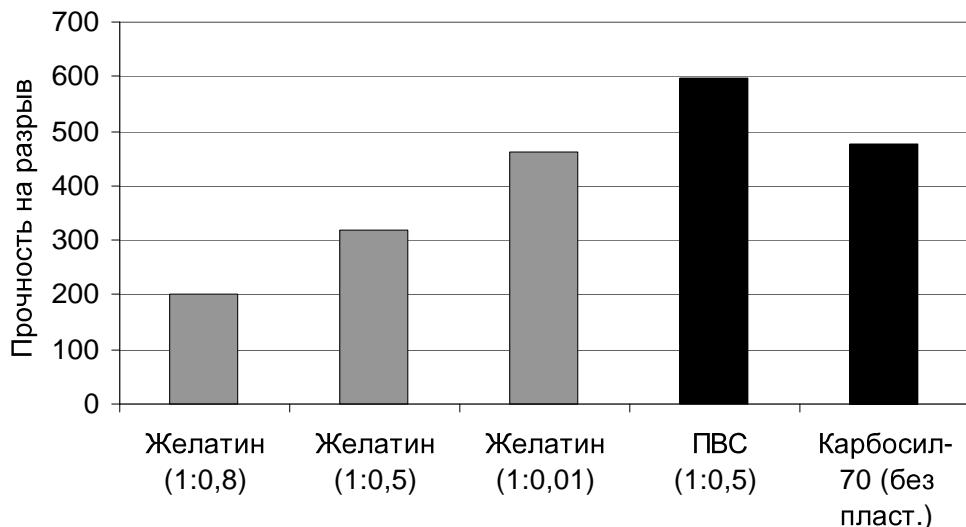


Рис.1. Прочность на разрыв, г, для разных полимерных пленок (в скобках указано массовое отношение полимер : пластификатор).

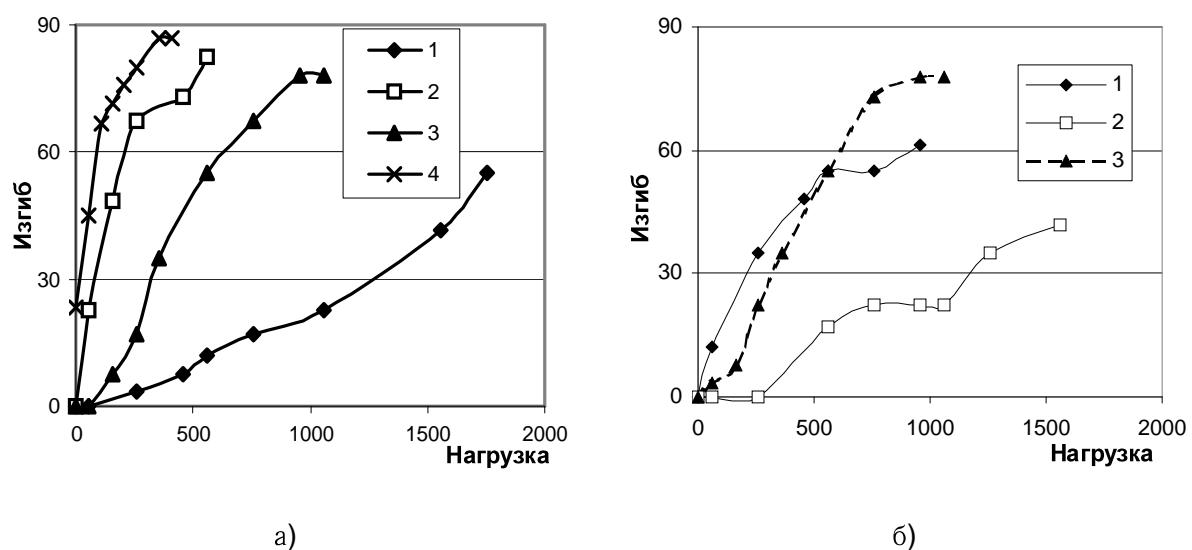


Рис.2. Зависимость изгиба пленок (в градусах) от нагрузки (мг) для разных образцов, содержащих добавки пластификатора: а) 1 – Желатин (1:0.01), 2 – Желатин (1:0.5) с 25 мас.% NaCl, 3 – Желатин (1:0.5), 4 – Желатин (1:0.8); б) 1 – Карбосил-70, 2 – ПВС (1:0.5), 3 – Желатин (1:0.5).

### Литература

1. Смагунова А.М., Коржова Е.Н., Великова Т.М. Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №7. С.678-690.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.М.. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. 1982. М.: Химия. С.81.
3. Паньков С.Д., Марков А.П., Маркова Г.Г., Насыров Н.З., Смагунова А.Н.. А.с. 1594371 СССР, МКИ G 01 N 1/ 28. Способ подготовки проб щелочных растворов для аналитических целей. 4470636/ 23-25, заявл. 08.08.88. Опубл. 23.09.90, Бюл. 35.
4. Крашенников А.А., Строганов А.А. Пат. 2115913 Россия, МКИ G 01 N 21/ 64. Способ спектрофлуоресцентного анализа замороженных растворов. 97109203/ 25, заявл. 30.05.97. Опубл. 20.07.98, Бюл. 20.
5. Лямина О.И., Куприянова Т.А., Гимельфарб Ф.А. Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. №3. С.271-276.

6. Эксperiандова Л.П., Бланк А.Б., Спольник З.М., Чумак Я.Н. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №9. С.952-955.
7. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. X-Ray Spectrom. 1999. V.28. P.24-26.
8. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V.361. P.287-288.
9. Макаровская Я.Н., Эксperiандова Л.П., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. №11. С.1167-1170.
10. Graes M., De Bokx P., Willard N., Veny P., Van Grieken R. Spectrochim. acta. B. 1997. V.52. №.7. P.1063-1070.
11. Akihiko K., Masahiro I., Ikuko S. Spectrosc. Lett. 1996. V.29, №.6. P.979-993.
13. Mudher K.D., Singh, Krishnan K., Jayadevan N.C. Proc. Nucl and Radiokhem. Symp. Visakhapatnam. 1992. P.373-375; РЖХим. 1997, 7Г 106.
14. Fakeshi P., Wen X., Fumitaka N., Hirokatsu T., Kazuaki I., Eiji Sh. Anal. Sci. 1995. V.11. №.5. P.801-807.
15. Hurist A. James. Anal. Chim. Acta. 1996. V.334. №.3. P.331-336.
16. Mori V., Shimano K.. Anal. Sci. 1996. V.12. №.1. P.141-143.
17. Iwatsuki M., Kyotani T., Koshimizu S. Anal. Sci. 1997. V.13. №.5. P.807-813.
18. Blank A.B., Eksperiandova L.P. (A review). X-Ray Spectrom. 1999. V.71. №.12. P.181-215.
19. Волков В.Ф., Семенова Е.В., Герасимов С.А., Синицын В.Н. Завод. лаб. 1998. Т.54. №12. С.46-49.
20. Rothe G., Koster-Pflugmacher A. Z. analyt. chem. 1964. B.201. S.241-245.
21. Лосев Н.Ф. Количествоенный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
22. Справочник по физико-химическим свойствам воды. / В 2-х томах. М.: Наука, 1989.
23. Филин А.П. Прикладная механика твердого деформируемого тела. / В 2-х томах. М.: Наука, 1975. 832 с.

Поступила в редакцию 2 декабря 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). L.P.Eksperiandova, I.B.Shcherbakov, Ya.N.Makarovskaya, A.B.Blank. Gelatinous thin film emitters for X-ray fluorescence analysis of water solutions of small volume.

Polymer thin films are the most perspective for the X-ray fluorescence analysis of solutions of small volume, for example, analytical concentrates. But water-soluble polymers, suitable for this purpose, are unknown. We have offered to use gelatin or polyvinyl alcohol with additives of plasticizer. Comparison studying of flow properties of the films on the basis of the specified polymers depending on their composition was carried out in order to find out optimum of manufacturing conditions. Gelatinous samples with the ratio of polymer : plasticizer = 1 : 0.5 are the closest in their properties to Carbosyl-70 ones. Elasticity and durability of a film depends on the mineralization of analyzed water.