

ВЛИЯНИЕ ИЗНОСА ПЕЧИ СПЕКТРОМЕТРА С-600 НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА АТОМИЗАЦИИ МЕДИ

А.Н. Кулик*, младший научный сотрудник; **А.Н. Бугай***, канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник; **Ю.В. Рогульский***, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, г. Сумы, 40030

E-mail: caine@ipflab.sumy.ua, alex_bug@ipflab.sumy.ua, rogulsky@pochta.ru

О.Б. Лысенко**, канд. физ.-мат. наук, доцент

Сумский государственный университет, ул. Р.Корсакова, 2, г. Сумы, 40007

Изучается влияние износа графитовых трубчатых печей с поперечным нагревом на результаты измерений. Исследовано воздействие защитного газа и разных объемов пробы на процесс изменения атомизационных сигналов меди при заданной температуре. Обозначены особенности корректного определения измеряемого элемента на спектрометре С-600. Объясняется смещение максимума пика при увеличении содержания аналита в пробе. Предложены способы продления службы печей.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на постоянное стремление одних исследователей и производителей путем оптимизации конструкции улучшить технологичность, качество и аналитическое время жизни (АВЖ) печей для электротермических атомизаторов (ЭТА) атомно-абсорбционных спектрометров (ААС) [1-4], другие отмечают, что при этом не удается полностью избавиться от недостатков, вызванных их износом [5-8]. Потому возникает необходимость изучения протекания износа графитовых печей [9,10] и его влияния на процесс атомизации аналита.

В предыдущей работе [11] отмечалась необходимость тщательного изучения возможностей ААС С-600 при проведении рутинных исследований [11-15]. Однако если значений максимальной высоты сигнала атомизации и площади под ним вполне хватает для изучения АВЖ печей, то чтобы определить другие нужные параметры, например, начало атомизации измеряемого элемента или наличие так называемого “хвоста” пика, информативность их недостаточна. Получить искомые сведения можно путем дальнейшего детального изучения сохраненных атомизационных кривых.

Цель данной работы – исследовать динамику изменения геометрии пиков атомизации со стандартных трубчатых печей спектрометра С-600 в процессе износа, используя в качестве тестового элемента медь, при выполнении разных заданных программ измерения.

ПРИБОР И ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектрометр С-600 [16] создавался для работы в полевых условиях, где есть возможность подключения к сети однофазного переменного тока 220 В, 50 Гц, 25 А. Он имеет воздушное охлаждение атомизатора и может обрабатывать информацию встроенным процессором. В более комфортных лабораторных условиях дополнительно предусмотрены обдув аргоном и возможность сопряжения с персональным компьютером (ПК), при помощи которого можно сохранять и сравнивать атомно-абсорбционные сигналы.

В приборе используется электротермический атомизатор с графитовой печью (в двух вариантах: трубка и чашка), позволяющий анализировать как жидкие, так и твердые пробы соответственно. Температура

нагревания атомизатора регулируется подаваемым напряжением. Диапазон устанавливаемых температур графитовой печи от 313 до 2673 К. Потребляемая мощность при максимальной температуре печи и включенном корректоре фона не более 5,5 кВт.

За основу при проведении эксперимента было взято количество нагреваний до появления заметных изменений в массе и форме трубок. Для случая с обдувом печи аргонном – 150, а без обдува – 50 [14, 15]. Концентрация раствора меди была 0,5 мг/л. Пики атомизации получали при следующих условиях нагревая печи: в отсутствие обдува аргонном при дозируемых количествах жидкой пробы 10 мкл (а) и 20 мкл (б); с включенным обдувом (0,03 м³/ч) при дозируемых количествах жидкой пробы 10 мкл (в) и 20 мкл (г). Использовались трубки и контакты со среднестатистической массой соответствующих выборок [14], предварительно взвешенных на аналитических весах марки АДВ-200М, ГОСТ 19491-74. Задавалась стандартная программа нагревания для определения меди в жидкой пробе: 373 К, 20 с; 873 К, 10 с; 2673 К, 5 с.

Рассчитанные измеренные значения сигнала атомизации в двух вариантах: по максимуму пика и по интегральной площади под пиком, фиксировались по завершению каждого цикла термической программы. Во всех случаях (а-г) проводились не менее трех параллельных измерений с последующим усреднением полученных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выполнении эксперимента были получены атомизационные пики меди, соответствующие конкретным измерениям, выстраивающиеся в ряды (рис. 1), похожие на виденные уже в работе [16].

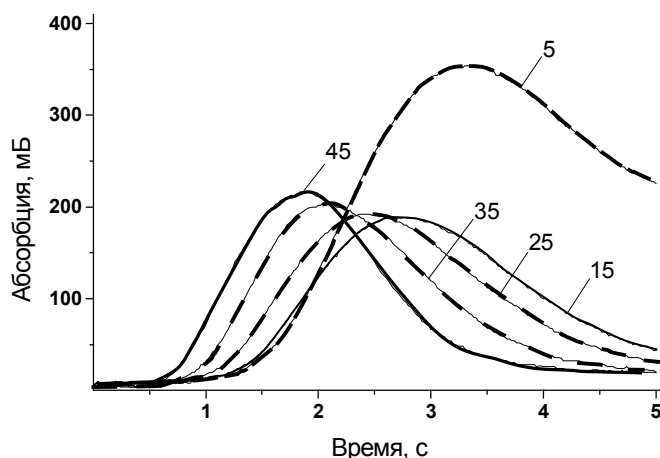


Рисунок 1 – Атомизационные пики меди в условиях отсутствия обдува аргонном и объемом дозируемой пробы 10 мкл, где 5, 15, 25, 35, 45 – номера измерений

В процессе износа значение максимума сигнала увеличивается, площадь под пиком уменьшается, а старт атомизации постепенно смещается в направлении начала координат. Это фактически подтверждает высказанное в более ранних публикациях [11-15] предположение о повышении температуры нагревания сверх установленной во время программирования спектрометра С-600. Реальные цифры могут быть получены посредством параллельного измерения температуры вольфрам-рениевой термопарой, однако ее

использование не планировалось при проведении эксперимента, так как это часто приводит к дополнительному загрязнению печи определяемым элементом, что может помешать выполнению основной задачи, сформулированной вначале.

Кроме отмеченного изменения, в результате износа печи, основных параметров пиков (максимум, площадь, начало атомизации) замечены нюансы, пока не имеющие четкого объяснения. Например, аномальный уровень сигнала на новой трубке. Это приводит к тому, что приходится производить 10-15 холостых отжигов, перед тем как приступить к рутинным измерениям. Хотя напрашивается кажущийся наиболее очевидным ответ, что именно на начальном этапе износа атомизатора происходит резкое увеличение сопротивления, так как идет притирка контактирующих между собой участков графитовых держателей и печи, которое приводит к локальному перегреву и аномальной атомизации.

Следует сразу указать и на очевидную конструкторскую недоработку прибора. При максимальной температуре нагревания (2673 К) и установленном при проведении эксперимента согласно рекомендациям технического описания (ТО) режиме “быстрый нагрев” атомизатор работает корректно не более 5 секунд, а затем происходит деформация сменных металлических деталей атомизатора, что приводит к частичному или полному перекрытию характеристического излучения от источника – лампы с полым катодом (ЛПК) - к фотоэлектронному умножителю (ФЕУ), регистрирующему сигнал. Естественно, если устанавливать более низкую температуру, то перегрева можно избежать, однако тогда не успевают полностью атомизироваться аналит. В каждом из случаев обрезается правая часть пиков, то есть не учитывается некоторая их площадь, что вносит дополнительную погрешность в измерения. Получается, заявленные достоинства прибора (компактность и мобильность) в определенных условиях проявляются как его недостаток: пассивное воздушное охлаждение не вполне эффективно и при малой массе спектрометра требует со временем все более длительных интервалов между измерениями. Описанное усугубляется при высокой температуре окружающей среды и отсутствии направленных воздушных потоков.

Решить проблему потери сигнала можно путем резкого подъема температуры печи до установленного значения (задать режим “ускоренный нагрев”), чтобы к моменту перегрева атомизатора измеряемый элемент успел полностью атомизироваться.

Функция ускоренного нагрева печи предусмотрена для экстремальных случаев, хотя присутствует у большинства ААС, что также позволяет операторам С-600 обходить допущенное разработчиками прибора изначальное несоответствие между массой новой печи (~ 0,5 г) и подаваемым на нее напряжением (5,5-6 В). В дальнейшем, вследствие эксплуатации печи масса ее уменьшается, а напряжение растет, и пик полностью вписывается в измеряемый промежуток времени. Учитывая погрешность эксперимента, такое происходит, когда масса печи составляет около 0,45 грамма. Для “а” и “б” это будет 15-20-е измерение, а для “в” и “г” – 35-45-е. Постановкой несложного дополнительного эксперимента в дальнейшем планируется узнать и напряжение на печи при каждом конкретном значении ее массы.

Исследование сигналов “б” (рис. 2) после увеличения количества дозируемой пробы в два раза (с 10 до 20 мкл) конкретизирует данные, полученные ранее при изучении изменения значений их под действием условий окружающей среды в пределах выбранного промежутка, ограниченного определенным числом измерений [11]. Сначала высота пика и площадь под ним предсказуемо возрастают. Однако между определяющими факторами – уменьшением от измерения к измерению площади стенки печи и повышением ее температуры - решающую роль

постепенно начинает играть первый. Выгорание пиролитического покрытия печи сопровождается растеканием пробы по всей ее поверхности. Естественно, атомизировавшиеся наружу атомы не попадают в область луча ЛПК-ФЕУ и потому не фиксируются. Следствие – максимум сигнала понижается, уменьшается и его интегральная площадь, несмотря на то, что пики полностью помещаются в измеряемый временной промежуток.

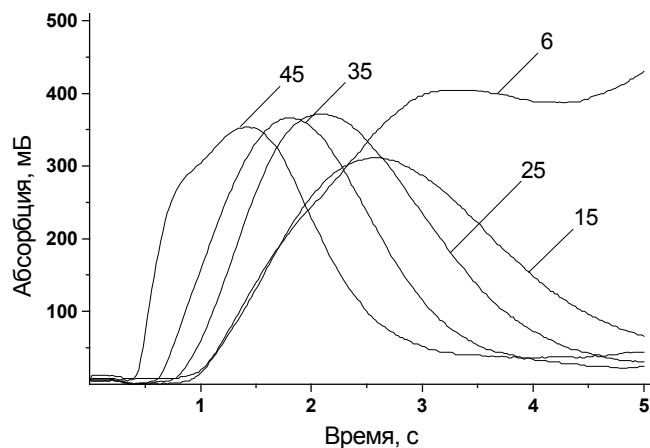


Рисунок 2 – Атомизационные пики меди в условиях отсутствия обдува аргоном и объемом дозируемой пробы 20 мкл, где 6, 15, 25, 35, 45 – номера измерений

Нельзя не обращать внимание на изменение формы атомизационных пиков в финальной части износа печей (рис. 3), которое, думаем, тоже имеет свое объяснение.

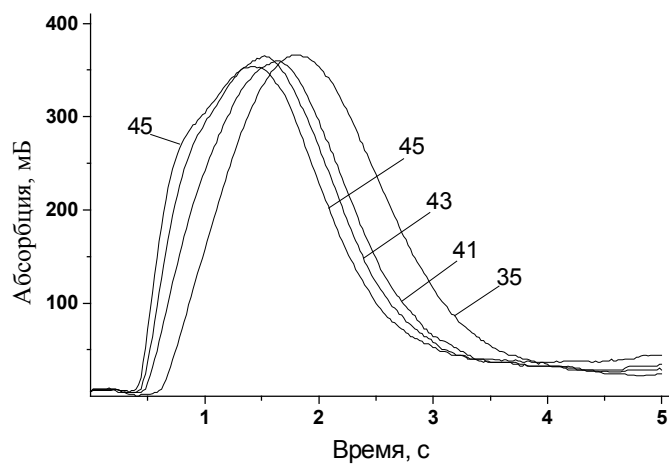


Рисунок 3 – Атомизационные пики меди в условиях отсутствия обдува аргоном и объемом дозируемой пробы 20 мкл с поверхности графитовой печи, находящейся на завершающей стадии износа, где 35, 41, 43, 45 – номера измерений

Как говорится в работах [17, 18], суммарный сигнал атомизации формируется как бы из двух источников, один из которых находится на поверхности (первый источник), а второй – в порах стенки печи (второй источник). Обычно более интенсивный из них маскирует другой. Хотя, бывает, получаются пики, разделенные во времени. Например, в данном случае, когда после разрушения пиролитического покрытия печи открывается доступ к пористому электрографиту - и основная часть аналита атомизируется из пор (до 80 %), сигнал от второго источника маскировал сигнал от первого. Четко разделить источники практически невозможно, однако, лишь из-за разности пути, который проходят до регистрации атомизирующиеся атомы аналита, второй источник получается более медленным. То есть подъем пика первого источника, где атомы не имеют перед собой препятствий к распространению, должен быть круче.

Также крутизна левого склона пика и момент начала атомизации аналита зависят от температуры нагревания печи. Контроль посредством вольфрам-рениевой термопары показал, что начальная температура нагревания печи спектрометра С-600 отличается от температуры в конечной стадии износа примерно на 300-400 К. Причем в начальной стадии износа измеряемая температура может быть ниже установленной на программаторе, а в конечной - превышать возможности термопары (не выше 2773 К [19]). Дополнительным доказательством описанного может служить протекание атомизации бериллия, который на новой печи не атомизируется, но на изношенной пик элемента отчетливо виден и впоследствии полностью помещается в промежуток времени, отведенный для измерения.

Характерно, что повышение температуры, ускоряющее процесс диффузии атомов и уменьшение массы печи, приводит к некоторому перераспределению вкладов первого и второго источников в суммарный сигнал атомизации. На рисунке 3 хорошо заметна динамика роста сигнала от первого источника.

При дополнительном обдуве аргоном печи прибора С-600 процесс атомизации меди протекает подобно тому, как и в случае без обдува, но нужно отметить некоторые особенности, например, повышение чувствительности измерений, замедление смещения правого склона пиков вследствие износа и другие, которые ниже довольно просто трактуются.

Сравнивать пики “а”- “г” (рис. 4), основываясь лишь на одинаковом количестве проведенных измерений, не совсем корректно, однако стоит попытаться объяснить различие полученных сигналов. Например, по площади под пиком “а” и “б” отличаются примерно на 38 %, “а” и “в” – 8 %, “б” и “г” – 11 %, “в” и “г” – 40 %, а для максимума сигнала соответственно 44, 16, 10, 48%. Сразу бросается в глаза, что при двукратном повышении количества аналита в пробе величина сигнала возрастает не более чем в полтора раза. Это происходит по причине того, что соотношение диаметра и длины трубки равно 1:2, чего мало для полного детектирования атомизируемых атомов, которые просто теряются в окружающей атмосфере, вылетая за пределы печи.

Однако в случае подачи снизу печи аргона его потоки подхватывают атомы аналита у краев трубки и несут в направлении луча ЛПК-ФЭУ, что несколько увеличивает площадь под пиком, даже несмотря на упоминавшееся выше его отсекание в конечной части измерения. Различие атомизационных пиков “а”, “б” и “в”, “г”, а также их времени максимума сигнала обусловлено защитным эффектом аргона. Использование инертного газа замедляет массопотерю и динамику роста температуры нагревания, вызванную износом печей.

Необходимо подробнее осветить еще один момент, рассматривавшийся в работе [20] – возможность смещения максимума пика при увеличении

содержания аналита в пробе. Считается, что для меди смещение не происходит, и порядок кинетики десорбции должен быть равен единице. Это верно в эксперименте, когда применялся прибор КАС-120, где выполняется условие соотношения внутреннего диаметра и длины печи (1:5), а количество дозируемой пробы оставалось постоянным. Наблюдаемое смещение максимума пиков атомизации (“а”- ”б” и “в”-”г”) происходит на укороченной графитовой трубке спектрометра С-600 диаметром 5 и длиной 10 мм, причем доза увеличивается (с 10 до 20 мкл). Когда проба заполняет все поры печи, избыток остается на поверхности, откуда и атомизируется, увеличивая вклад первого источника, что приводит к смещению максимума сигнала в направлении начала координат.

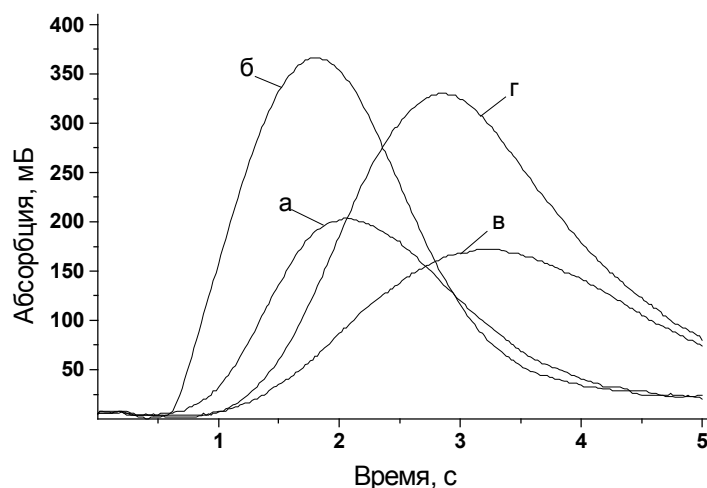


Рисунок 4 – Атомизационные пики меди при 35-м измерении в условиях без обдува аргоном и дозируемом объеме пробы 10 мкл (а) и 20 мкл (б); с обдувом и дозируемом объеме пробы 10 мкл (в) и 20 мкл (г)

Более корректно сравнение пиков, у которых совпадает время старта атомизации аналита или расстояние максимального значения сигнала до начала координат. При совмещении “б” и “г” выполняются оба условия, доказывая, что обдув аргоном, осуществляя защитную функцию, не оказывает видимого влияния на процессы, протекающие в период измерения (рис. 5). Различие пиков на 18 и 15 процентов, по максимальному значению и интегральной площади соответственно, объясняется выше.

Наконец, хочется отметить отличие не только интенсивности, но и формы аномальных пиков атомизации начального участка износа печей от стандартных. Даже когда значение максимума после некоторого числа измерений постепенно опускается до уровня стандартного сигнала, их интегральные площади довольно существенно различаются (16 %), что хорошо видно на графиках (рис. 6). Однако необходимы дополнительные исследования, чтобы проверить, является ли это следствием поверхностного загрязнения медью или функцией самой поверхности печи, то есть особенностями разрушения ее пиролитического покрытия.

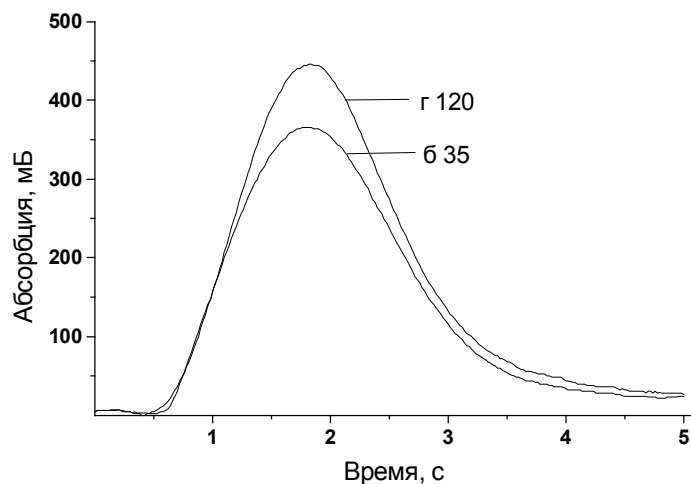


Рисунок 5 – Совмещенные пики атомизации меди в условиях без обдува аргоном и дозируемом объеме пробы 20 мкл (б); с обдувом и дозируемом объеме пробы 20 мкл (г)

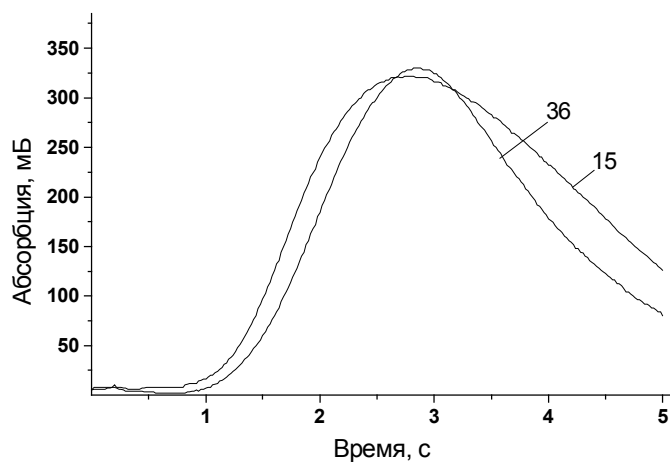


Рисунок 6 – Атомизационные пики меди в условиях обдува аргоном и объемом дозируемой пробы 20 мкл, где 15, 35 – номера измерений

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облегченная конструкция атомизатора спектрометра С-600 (отсутствие массивного графитового кожуха с системой охлаждения, поперечное расположение контактов, свободные концы печи, короткая трубка) по идее должна обеспечивать равномерное нагревание атомизирующей ячейки и улучшать аналитические характеристики

прибора. Однако при этом открывается доступ атмосферного воздуха к неприкрытым контактами разогретым участкам и, как следствие, ускоряется износ печи. Проведенный эксперимент подтверждает логичное предположение, что конфигурация пиков атомизации меди с поверхности графитовой трубки находится в зависимости от стадии ее износа. Таким образом, изменение температуры, объема пробы, потока защитного газа может опосредованно влиять на процесс атомизации аналита. Полностью избавиться от этого влияния нельзя, но его можно минимизировать, манипулируя упомянутыми выше параметрами. А корректируя термическую программу, контролировать дрейф атомизационного сигнала, уменьшая погрешность измерений. После любой из операций необходимо перекалиброваться.

SUMMARY

INFLUENCE OF DETERIORATION OF THE S-600 SPECTROMETER FURNACE ON THE COURSE OF ATOMIZATION PROCESS OF COPPER

Kulik A.N., Bugay A.N., Rogulskiy Y. V.

Applied Physics Institute, 58, Petropavlovskaya St., Sumy, 40030, Ukraine

Lysenko O.B.

Sumy State University, 2, R.-Korsakov St., Sumy, 40007, Ukraine

The influence of deterioration of transversely heated graphite tubes on the results of measurements is studied. The influence of protective gas and different volumes of samples on the change of Cu atomization signal at the same temperature is investigated. Features of correct definition of a measured element in the spectrometer S-600 are designated. The shift of peak's maximum when increasing the analyte contents in the sample is explained. Ways of prolongation of service of furnaces are proposed.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Slavin W., Myers S. A., and Manning D. C. Reduction of temperature variation in the atomic absorption graphite furnace // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – V. 117. – P. 267–273.
2. Human H. G. C., Ferreira N. P., Rademeyer C.J., and Faure P. K. Calculation of the dynamic temperature characteristics of a heated graphite tube used in electrothermal atomic absorption measurements // *Spectrochimica Acta.* – 1982. – V. 37B. – P. 593–602.
3. Falk H., Glismann A., Bergann L., Minkwitz G., Schubert M., and Skole G. Time-dependent temperature distribution of graphite-tube atomizers // *Spectrochim Acta.* – 1985. – V.40B. – P. 533–542.
4. Frech W. Recent developments in atomizers of electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – V. 355. – P. 475–486.
5. Куцева Н. К., Волынский А. Б., Пирогова С. В., Кашин А. Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение фосфора // *Журнал аналитической химии.* – 1993. – Т.48, № 2. – С. 217–232.
6. Золотовицкая Э. С., Потапова В. Г., Гребенюк Н. Н., Бланк А. Б. Атомно-абсорбционное определение алюминия, железа и кремния в дигидрофосфате калия с использованием электротермического атомизатора “Графит-2” // *Журнал аналитической химии.* – 1995. – Т. 50, № 9. – С. 998–1002.
7. Гребенюк Н. Н., Потапова В. Г., Бланк А. Б. Влияние металлов подгруппы железа на атомизацию кремния в графитовой печи // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1999. – Т.66, № 2. – С. 153–157.
8. Волынский А. Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *Журнал аналитической химии.* – 2004. – Т. 59, № 6. – С. 566–586.
9. Rohr U., Ortner H. M., Schlemmer G., Weinbruch S., and Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids // *Spectrochim Acta.* – 1999. – V. 54B. – P. 669–718.
10. Ortner H. M., Rohr U., Schlemmer G., Weinbruch S., and Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices // *Spectrochimica Acta.* – 2002. – V. 57B. – P. 243–260.
11. Кулик А.Н., Бугай А.Н., Рогульский Ю.В., Лысенко О.Б. Определение аналитического времени жизни графитовых печей атомно-абсорбционного спектрометра С-600 на примере элемента медь // *Вісник Сумського державного університету.* – 2005. – № 8. – С. 124–128.

12. Кулик А.Н., Захарец М.И., Дедик А.Н. Исследование аналитических характеристик атомно-абсорбционного спектрофотометра С-600 // Заводская лаборатория. – 1999. – №6. – С. 17-19.
13. Кулик А.Н., Захарец М.И., Лысенко О.Б. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра С-600 в режиме непосредственного элементного анализа сухих проб // Вісник Сумського державного університету. – 2003. – № 8. – С. 44-46.
14. Кулик А.Н., Бугай А.Н., Рогоульський Ю.В., Лысенко О.Б. Исследование динамики потери материала в процессе износа графитового атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра С-600 // Вісник Сумського державного університету. – 2003. – № 8. – С. 78-84.
15. Кулик А.Н., Бугай А.Н., Рогоульський Ю.В., Лысенко О.Б. Исследование динамики потери графита в процессе износа печи атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра С-600 под воздействием жидкой пробы // Вісник Сумського державного університету. – 2003. – № 10. – С. 131-135.
16. Кулик А.Н., Бугай А.Н., Рогоульський Ю.В., Лысенко О.Б. Влияние модифицирования вольфрамом графитовых печей атомно-абсорбционного спектрометра на процесс атомизации серебра // Вісник Сумського державного університету. – 2005. – № 4. – С. 146-151.
17. Рогоульський Ю. В., Бугай А. Н., Кулик А. Н. Влияние пористости поверхности графитовой печи на атомизацию пробы // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, – № 2. – С. 259-263.
18. Бугай А. Н., Рогоульський Ю. В., Кулик А. Н., Суходуб Л.Ф. Кинетическая модель поступления свободных атомов в электротермический атомизатор // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, – № 2. – С. 241-246.
19. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
20. Бугай О. М., Павленко П. О., Кулик О. М., Рогоульський Ю. В., Суходуб Л.Ф. Дослідження розподілу проби на графітовій поверхні печі атомно-абсорбційного спектрометра методами растрової електронної мікроскопії // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 702-707.

Поступила в редакцию 12 сентября 2006 г.