

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 681.785.557:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА С ПОПЕРЕЧНЫМ НАГРЕВОМ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2004 г. А. Г. Шмелев; Л. В. Макаров; К. Ю. Нагулин, канд. физ.-мат. наук;

А. Х. Гильмутдинов, доктор физ.-мат. наук

Казанский государственный университет, г. Казань

E-mail: Konstantin.Nagulin@ksu.ru

Исследована динамика формирования поглощающих слоев в традиционном атомизаторе с поперечным нагревом и в двухстадийном атомизаторе. Описана экспериментальная установка, обеспечивающая цифровую регистрацию оптической плотности с временным, спектральным и пространственным разрешением в поперечном сечении атомизатора. Исследовано влияние пиролиза на формирование сигналов атомного и неселективного поглощения в двухстадийном атомизаторе. На примере атомизации хлорида натрия показано, что использование высокотемпературного пиролиза и дополнительной стадии испарения – фракционной конденсации в двухстадийном атомизаторе позволяет снижать уровень и степень пространственной неоднородности неселективного поглощения.

Коды OCIS: 300.6210, 300.6260.

Поступила в редакцию 23.12.2003.

Практически все варианты аналитической спектроскопии: атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная и масс-спектрометрия – требуют предварительного перевода анализируемого вещества из конденсированного состояния в газообразное, т. е. включают стадию испарения/атомизации пробы. Одним из наиболее распространенных способов осуществления этого процесса является электротермическая атомизация в графитовых печах. Наряду с несомненными достоинствами ей присущи и недостатки – зависимость аналитического сигнала от химического состава анализируемой пробы, что особенно затрудняет анализ новых или неизвестных по составу веществ. Это обстоятельство не позволяет реализовать на практике безэталонный анализ и вынуждает применять трудоемкую пробоподготовку, подбор или создание искусственных стандартных образцов, тщательную оптимизацию методики анализа и калибровки спектрометра. Одним из путей решения данной проблемы является повышение эффективности процесса атомизации за счет использования дополнительной стадии фракционной конденсации пробы, разделяющей процессы испарения и атомизации вещества. Нами предложен запатентованный метод осуществления фракционной конденсации, реализованный в двухстадийном атомизаторе (ДСА) оригинальной конструкции [1]. Процессы адсорбции/конденсации определяемого элемента в серийных атомизаторах практически всегда сопровож-

дают испарение анализируемого вещества, что приводит к снижению чувствительности и усилению матричных помех в традиционных методах спектрохимического анализа. В предлагаемом методе управление процессами адсорбции, гомогенной и гетерогенной конденсации паров анализируемого вещества позволит решить ряд важных задач аналитической спектроскопии:

устранение матричных помех, вызванных конденсацией паров;

концентрирование следов элементов путем их адсорбционно-конденсационного осаждения на стенке испарителя;

отделение мешающих компонентов пробы, в большинстве случаев образующих неконденсируемые газы, от определяемых элементов путем фракционной конденсации последних на стенке испарителя;

повышение эффективности переноса паров пробы из электротермического испарителя в источник возбуждения оптического спектра или масс-спектра.

Несмотря на столь важное значение процессов адсорбции и конденсации в аналитической спектроскопии, их серьезное систематическое исследование отсутствует.

В этой связи основной задачей работы является исследование независимыми методами динамики процессов испарения–конденсации–атомизации паров пробы в серийном атомизаторе с поперечным нагревом и в разработанном нами двухстадийном атомизаторе.

Двухстадийный атомизатор

Исследовался ДСА, созданный на основе серийного электротермического атомизатора с поперечным нагревом (ТНГА) (Перкин-Элмер, США), в графитовой трубке 1 которого со стороны правого контакта сделан пропил и установлена изолирующая прокладка 4 (рис. 1) [2]. Левый контакт трубки оставался неразрезанным и играл роль общего провода. Для подачи тока на трубку правый графитовый контакт 3 и его держатель разрезали по образующей и изолировали слюдяными прокладками. Ток пропускают через верхнюю или нижнюю половины правого контакта, раздельно нагревая полуцилиндрические поверхности трубки. Оригинальная система пирометрического измерения и стабилизации температуры верхней и нижней частей трубки позволяет в широких пределах изменять условия атомизации пробы.

Принцип работы ДСА проясняется на рис. 2, где схематично представлена температурно-временная программа атомизатора. Анализируемая проба обычным образом дозируется, озоляется и испаряется с нижней половины атомизатора. При этом его верхняя половина остается холодной и испарившаяся проба фракционно конденсируется на ней. Большую часть матрицы любой пробы после ее испарения составляют молекулы вида NO_2 , SO_2 , O_2 , CO , CO_2 и т. д., неконденсирующиеся в обычных условиях, в то время как атомы определяемых элементов конденсируются практически полностью. Таким образом, в течение дополнительной стадии происходит фракционное отделение атомов определяемого элемента от матрицы пробы. При последующем нагреве верхней части атомизатора, являющейся поверхностью конденсации, кинетика испарения атомов исследуемого элемента будет определяться их десорбцией с поверхности графита независимо от вида исходной матрицы.

Температурно-временная программа исследуемых атомизаторов приведена в таблице.

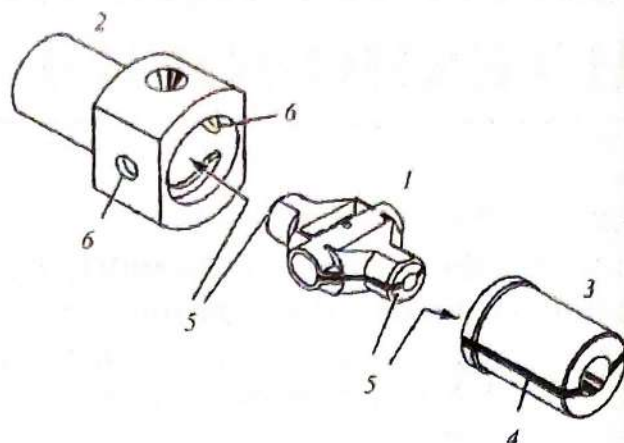


Рис. 1. Конструкция двухстадийного электротермического атомизатора с поперечным нагревом. 1 – графитовая трубка; 2, 3 – контактные конусы, 4 – слюдяная прокладка, 5 – поверхность контакта, 6 – отверстия для прохождения просвечивающего пучка.

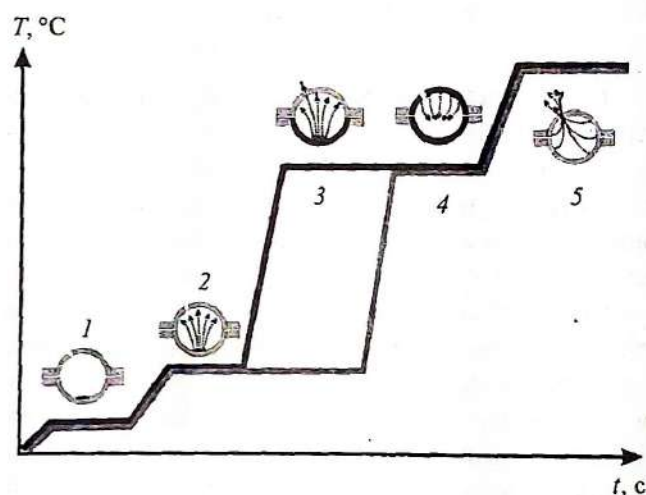


Рис. 2. Температурно-временная программа работы ДСА. 1 – сушка, 2 – пиролиз, 3 – испарение, 4 – атомизация, 5 – отжиг.

Температурно-временная программа работы ДСА и ТНГА

Шаг	Температура, °C			Время, с					
	ДСА		ТНГА	Нарадания			Выдержки		
	Низ	Верх		ДСА		ТНГА	ДСА		ТНГА
Сушка		80				10		30	
Испарение									
Cd	1000	—	300	3	—	3	3	—	3
Pb	1000		400						
Tl	1600		700						
Атомизация									
Cd		1400	0				3		
Pb		1800							
Tl		1900							
Отжиг		2400			1			4	

Оптическая система

Для измерения сигналов атомного и неселективного поглощения в исследуемых атомизаторах использовались несколько способов:

1. Традиционная *пространственно-интегрирующая* система регистрации на базе ФЭУ и штатная электроника атомно-абсорбционного спектрофотометра М2100 (Перкин-Элмер, США).

2. *Оригинальная пространственно-разрешающая система* на базе фотодиодной линейки S3901-128Q (Хамадзусу, Япония), содержащая 128 пикселей размером 25×2500 мкм и обеспечивающая измерение сигнала атомной абсорбции вдоль вертикального диаметра атомизатора [3, 4]. Ход лучей в атомизаторе соответствует штатной оптической системе спектрофотометра М2100 (конический пучок). Минимальное время накопления 8 мс.

3. Система двумерной визуализации структуры поглощающих слоев во всем поперечном сечении атомизатора. Оптическая схема этого канала регистрации представлена на рис. 3а. Ход лучей в атомизаторе (рис. 3б) отличается от традиционного конического пучка, что обеспечивает большую глубину резкости и хорошее качество изображения внутренней полости графитовой трубки.

Первый объектив 2 (рис. 3а) формирует изображение источника 1 в месте расположения второго объектива 4. В дальнейшем объектив 4 изображает источник вблизи левого (по схеме) торца атомизатора 5, а на правом торце формируется изображение входного зрачка системы (оправы линзы 2). Объектив 7 переносит изображение источника 1 на входную щель 10 монохроматора, а изображение входного зрачка строится после выходной щели, обеспечивая приемлемые спектральное и пространственное разрешение. Монохроматор построен по схеме Литтрова с вне-

осевым параболическим зеркалом 11 и плоской дифракционной решеткой 12 (1200 штр/мм). Монохроматическое изображение источника формируется на выходной щели 13. Объектив 14 строит изображение входного зрачка системы на фоточувствительной поверхности ПЗС-матрицы 15. Плоские поворотные зеркала 3, 6, 8 и 9 служат для компоновки прибора. В качестве фотоприемника использовали ПЗС-матрицу с числом фоточувствительных ячеек 512×512 и размером пиксела 6×9 мкм.

Для оцифровки видеосигнала в реальном времени в эксперименте применяли видеограббер Cortex CX-100 фирмы "STEMMER PC-SYSTEME" (Гамбург, ФРГ), который работает в двух режимах: с высоким и низким разрешением. В первом случае обрабатываются и сохраняются в буферном оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ) кадры размером 512 строк по 512 пикселей в режиме CCIR/PAL. Во втором режиме – четыре кадра – 256 строк по 256 пикселей для CCIR/PAL, которые располагаются в четырех квадрантах буферного ОЗУ. В обоих случаях палитра цветов составляет 256 оттенков серого. Сигнал с ПЗС-матрицы оцифровывается и через шину ISA помещается в выделенной заранее буферной области ОЗУ компьютера. По окончании записи формируется упорядоченный массив принятых данных и в кодированном виде записывается на жесткий диск. Далее специальная программа-декодер преобразует каждый принятый кадр в файл в формате X-Y-Intensity. Временное разрешение системы составляло 20 мс.

В качестве источника просвечивающего излучения применяли высокочастотные спектральные лампы EDL-2 (Перкин-Элмер, США) на Cd, Pb и Tl. При измерении уровня неселективного поглощения использовали дейтериевый корректор фона, входящий в состав спектрофотометра.

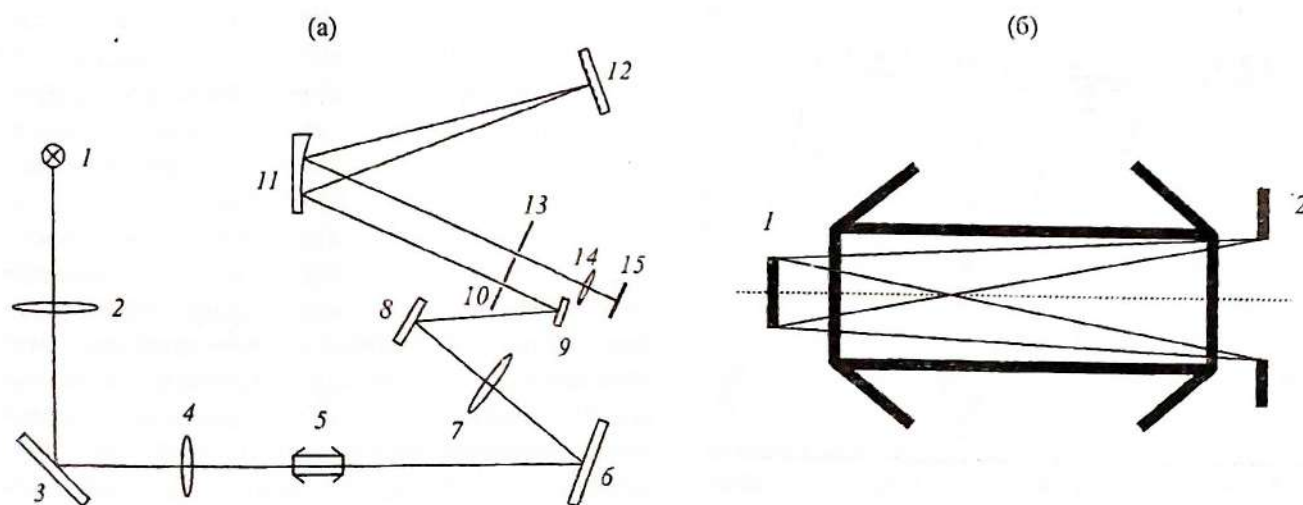


Рис. 3. а – оптическая схема системы двумерной визуализации структуры поглощающих слоев в поперечном сечении атомизатора (пояснения в тексте). б – ход лучей в атомизаторе.

Результаты и обсуждение

На процесс формирования пространственного распределения атомов, молекул и конденсированных частиц в ДСА существенно влияют предшествующие атомизации стадии пиролиза и испарения. В этом режиме создаются значительные температурные градиенты в поперечном сечении атомизатора [2], которые непосредственно воздействуют на распределение испарившейся пробы по его поверхности. Стадию пиролиза, как правило, проводят с продувом защитным газом внутренней полости атомизатора, в результате большая часть газообразных продуктов разложения матрицы удаляется из аналитической зоны. Максимальная температура пиролиза ограничена потерями определяемого элемента. Для обеспечения более полного разрушения матрицы в стандартных атомизаторах применяют модификаторы, переводящие определяемый элемент в труднолетучую форму. В ДСА термическое разрушение пробы и отделение определяемого элемента от матрицы проводят как на стадии пиролиза, так и при испарении. Наиболее оптимальным является плавный нагрев, в ходе которого осуществляется пиролиз пробы и диффузионный перенос ее компонентов на поверхность конденсации. При этом на стадии переноса внутренний продув отсутствует или минимален. Для ДСА, как и для стандартных атомизаторов, существует предельная температура пиролиза-испарения, определяемая из кривой пиролиза.

На рис. 4 представлены кривые пиролиза водных растворов Pb и Tl в THGA и ДСА. Внутренний продув инертным газом в ДСА проводили только на начальной (низкотемпературной) стадии пиролиза-испарения, а затем с повышением температуры отключали. Видно, что в THGA предельная температура пиролиза для Pb (кривая 1) и Tl (кривая 3)

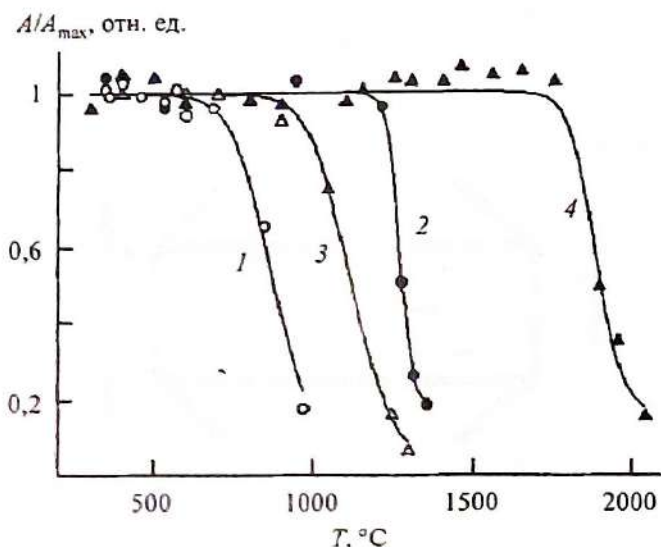


Рис. 4. Кривые пиролиза водного раствора Pb (1, 2) и Tl (3, 4) в THGA (1, 3) и ДСА (2, 4).

составляет 600 и 800 °C соответственно. При дальнейшем увеличении температуры атомы определяемого элемента выносятся из аналитической зоны за счет диффузии и потоком защитного газа еще до начала измерения абсорбционности. В ДСА в этом режиме верхняя половина графитовой трубки остается холодной и является поверхностью конденсации. За счет значительных температурных градиентов в поперечном сечении атомизатора [2] возникает диффузионный поток частиц к верхней стенке трубки. Это обеспечивает практически полную конденсацию определяемого элемента при значительно больших температурах пиролиза, чем в THGA. Для Pb (кривая 2) и Tl (кривая 4) предельная температура пиролиза в ДСА составляет 1200 и 1700 °C соответственно. Потери определяемого элемента происходят тогда, когда температура верхней стенки возрастает за счет теплопроводности и излучения [2], снижая эффективность процесса конденсации.

Рассмотрим пространственно-временную структуру сигнала неселективного поглощения на линии Cd 228,8 нм, создаваемого 50 мкг NaCl в THGA. На рис. 5 приведены кинограмма процесса атомизации хлорида натрия (а), сигнал неселективного поглощения вдоль вертикального диаметра атомизатора (б) и пространственно-интегрированная абсорбционность (в), измеренная с помощью традиционной системы регистрации. Испарение NaCl происходит в два этапа. Первоначально вблизи платформы образуется плотное чечевицеобразное облако конденсированных частиц и молекул. Основное влияние на форму этого облака оказывают градиенты температуры в поперечном сечении THGA. На начальном этапе нагрева платформа имеет меньшую температуру, чем трубка атомизатора. Кроме этого, боковые стенки трубки значительно холоднее, чем дно и верхняя часть атомизатора, поскольку граничат с охлаждаемыми токоподводящими контактами. Такие градиенты температуры в THGA часто являются причиной возникновения каскадного переноса паров пробы, где роль вторичной поверхности конденсации-переиспарения играют боковые стенки. Платформа их частично экранирует, поэтому в данном случае эффект каскадного переноса менее выражен, чем при атомизации со дна трубки.

На втором этапе происходит массированное поступление паров NaCl в газовую фазу и образование сравнительно однородного плотного поглощающего облака с максимумом вблизи верхней стенки. Из рис. 5б, 5в видно, что пиковый уровень неселективного поглощения превышает предельное для фотометрической системы значение и в максимуме сигнала абсорбционности возникают сильные шумы.

При увеличении массы пробы на начальном этапе атомизации пространственная структура поглоща-

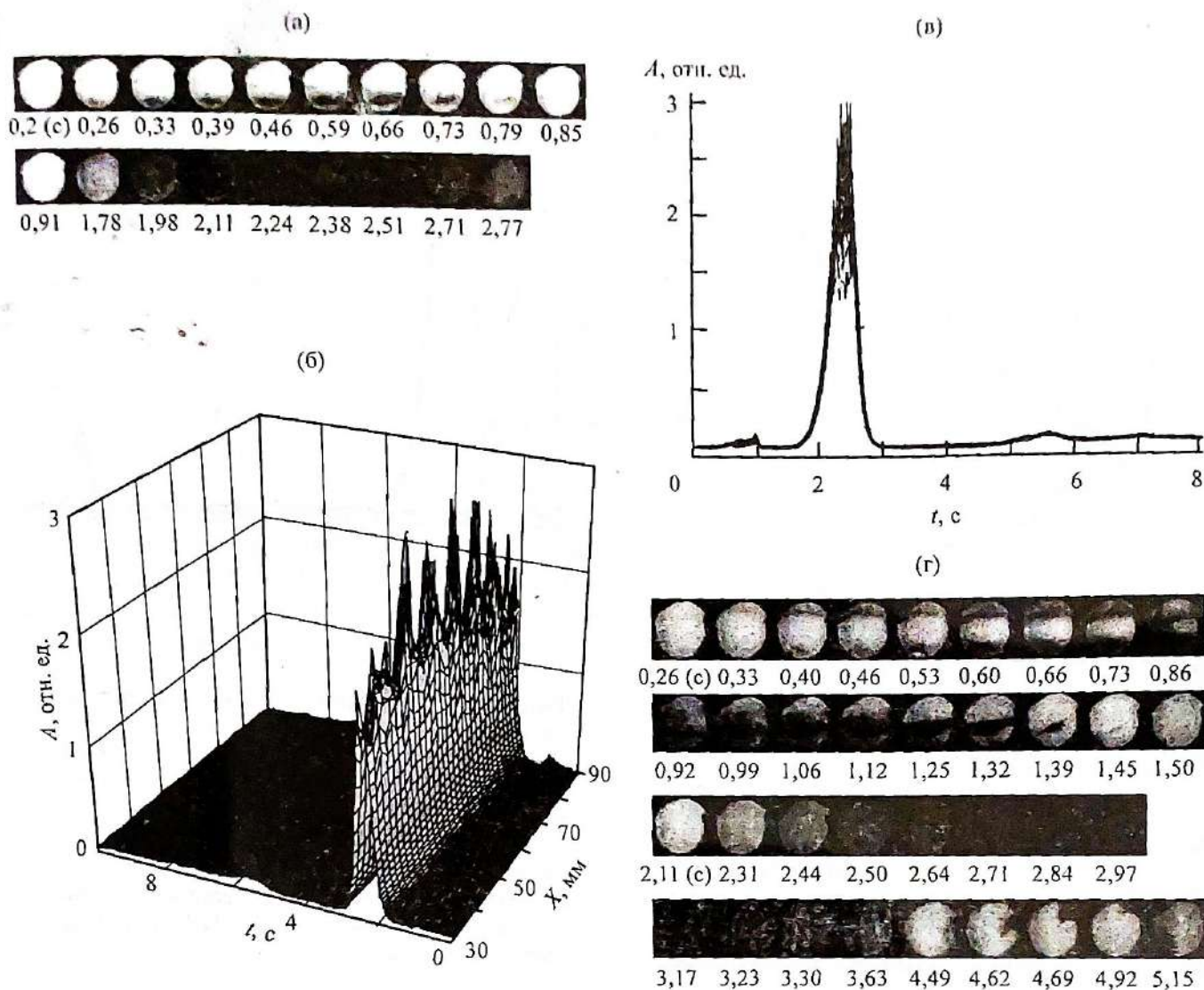


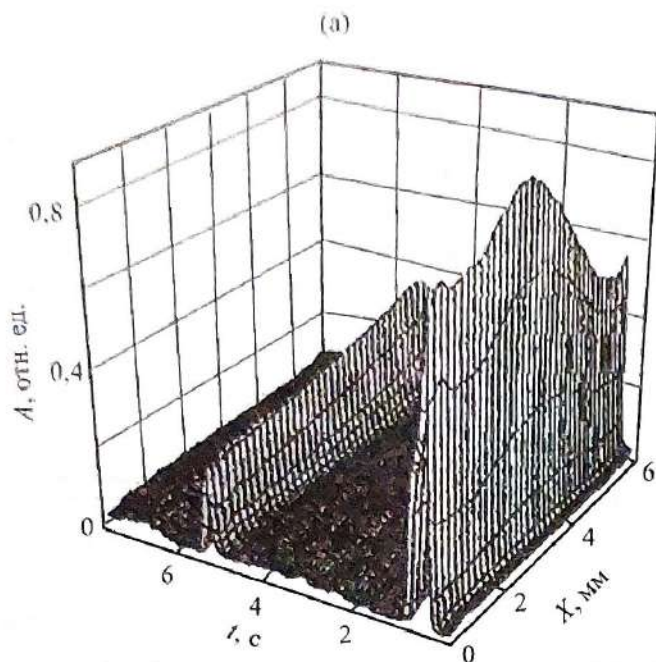
Рис. 5. Визуализация процесса атомизации 50 (а) и 150 мкг (г) NaCl в THGA на линии Cd 228,8 нм. Пространственно-временное распределение сигнала неселективного поглощения вдоль вертикального диаметра атомизатора THGA (б) и его интегральное значение (в) при атомизации 50 мкг NaCl.

ющих слоев становится крайне неоднородной (рис. 5г). Поглощающие структуры начинают зарождаться одновременно в двух местах – на дне платформы, где располагается сухой остаток пробы, и между краями платформы вблизи дозирования отверстия. В дальнейшем эти облака уплотняются и перемещаются в центральную часть, где, сливаясь, создают крайне неоднородное поглощение. После прогрева печи и выравнивания градиентов температуры в поле зрения появляется плотное практически однородное по структуре поглощающее облако.

Возникающие в начальный момент атомизации значительные пространственно-временные неоднородности поглощения вносят существенные искажения в регистрируемый сигнал атомной абсорбции. Пространственно-интегрирующая система не способна корректно измерять пространственно неоднородное неселективное поглощение [5, 6]. Поэтому в аналитической практике при работе в THGA с сильно минерализованными пробами обязательно приме-

няют модификатор матрицы, который позволяет поднимать температуру пиролиза и задержать испарение определяемого элемента до момента снижения уровня и стабилизации пространственной структуры сигнала неселективной абсорбционности.

В ДСА разрушение матрицы и дистилляция пробы происходят на стадии испарения и собственно атомизации. В отличие от THGA, в ДСА можно проводить высокотемпературный пиролиз, существенно снижающий концентрацию матрицы и выравнивающий ее распределение по графитовой поверхности. Была проведена микросъемка нижней стенки атомизаторов THGA и ДСА после пиролиза 300 мкг NaCl при температуре 700 °C и поверхности верхней стенки ДСА после завершения процесса фракционной конденсации. Результатом пиролиза пробы в традиционном атомизаторе является расплав или сухой остаток, локализующийся в основном в центральной части дна графитовой трубки в виде небольшого пятна. На начальной стадии атомиза-



(в)

Пиролиз



0 (с) 0,66 0,95 1,19 1,65 2,21 2,81 3,04
Испарение-конденсация



3,27 3,63 4,75 5,31 5,41 5,54 5,71 6,34
Атомизация



8,78 8,91 9,11 9,41 9,70 10,10 10,53 11,15

ции, в ходе форсированного нагрева графитовой трубки (режим max-power), происходит взрывной выброс вещества матрицы в газовую фазу. Этот процесс отражен на начальных кадрах рис. 5а, 5г и приводит к образованию облака конденсированных частиц, создающих неселективное поглощение. При фракционной конденсации паров пробы на верхней стенке ДСА осадок равномерно распределяется по всей поверхности верхней половины трубки в виде мелкодисперсных кристаллов. При последующем переиспарении поступление паров пробы происходит равномерно с большой площади, что создает более однородное распределение поглощения в поперечном сечении атомизатора.

На рис. 6а, 6б представлены сигналы неселективной абсорбционности на линии Cd 228,8 нм при атомизации 50 мкг хлорида натрия, а на рис. 6в показана кинограмма этого процесса. В ходе пиролиза по мере нагрева нижней стенки трубки происходит испарение пробы, поступление ее паров в газовую фазу с образованием вблизи холодной верхней стенки небольшого облака конденсированных частиц (рис. 6в, 0,66–2,8 с). В дальнейшем нижняя стенка графитовой трубки плавно нагревается до

(б)

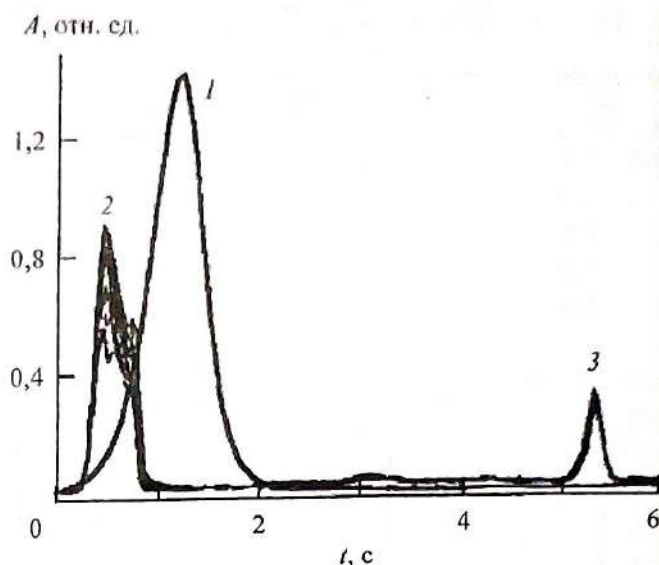


Рис. 6. Пространственно-временное распределение сигнала неселективного поглощения вдоль вертикального диаметра ДСА (а) и его интегральное значение (б) на линии Cd 228,8 нм при атомизации 50 мкг NaCl. Сигнал неселективного поглощения, создаваемый хлоридом натрия в ТНГА (для сравнения); 1 – импульс испарения; 2 – импульс атомизации; визуализация процесса испарения-конденсации-атомизации 50 мкг NaCl в ДСА на линии Cd 228,8 нм (в).

1000 °С и формируется первый импульс неселективного поглощения (рис. 6а, 6в). На кадрах 3,27–5,3 с видно, что пары поступают из двух основных источников – места расположения сухого остатка вещества и боковой поверхности трубки. Боковая стенка на стадии пиролиза является ближайшей холодной поверхностью, и на ней также конденсируются пары пробы. При нагреве нижней части атомизатора температура боковой стенки повышается и проба переиспаряется с ее поверхности. Попадая в газовую фазу, молекулы хлорида натрия диффундируют к верхней стенке и в холодной атмосфере аргона конденсируются. В результате в центральной зоне атомизатора локализуется поглощающее облако (рис. 6а, 6в; кадры 5,31–5,41 с), которое перемещается от места дозирования пробы к верхней части атомизатора. По мере прогрева ДСА низкотемпературная зона в газовой фазе, благоприятная для существования конденсированных частиц, постепенно смещается к его верхней стенке. Этот процесс отчетливо виден на фронте импульса испарения (рис. 6а), когда максимум абсорбционности находится вблизи источника молекул только в начальный момент времени, а затем перемещается

в верхнюю часть трубки. Размеры и плотность облака конденсированных частиц невелики, что указывает на преобладание процесса фракционной конденсации паров пробы на графитовой поверхности. Вблизи верхней стенки облако постепенно расширяется, и его границы размываются. К концу испарения поле зрения проясняется – поглощающие частицы адсорбируются графитовой поверхностью и частично выносятся из аналитической зоны потоком расширяющего газа. На стадии атомизации, при одновременном форсированном нагреве верхней и нижней частей ДСА, сконденсировавшиеся молекулы пробы вновь переиспаряются, формируя второй импульс неселективного поглощения (рис. 6а, 6б). Его пространственная однородность значительно выше, а амплитуда в 3 раза меньше по сравнению с сигналом испарения. Подобный сигнал неселективного поглощения уже без проблем измеряется пространственно-интегрирующей системой регистрации и компенсируется дейтериевым корректором фона.

Заключение

Разработана и реализована экспериментальная установка для монохроматической визуализации процессов испарения и конденсации на основе ПЗС-камеры.

Построены зависимости пиролиза легко- и среднелетучих элементов в ДСА. Установлено, что независимое управление температурой поверхностей испарения и конденсации позволяет проводить пиролиз проб сложного состава без потерь определяемого элемента при значительно больших температурах, чем в стандартном атомизаторе.

Исследован процесс атомизации хлорида натрия в ТНГА и ДСА со спектральным, пространственным и временным разрешением. Показано, что использование высокотемпературного пиролиза и дополнительной стадии испарения – фракционной конденсации – в двухстадийном атомизаторе позволяет снижать уровень и степень пространственной неоднородности сигнала неселективного поглощения.

Работа поддержана грантами “Университеты России” УР-06.01.003 и РФФИ 03-03-32999.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilmudinov A.Kh., Welz B., Sperling M. Electrothermal atomization means for analytical spectrometry // Пат. 5,981,912 США. 1999.
2. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А. Двухстадийный атомизатор для электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Динамика пространственных распределений температуры // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58В. № 4. С. 439–446.
3. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х. Система регистрации с пространственным разрешением для атомно-абсорбционных спектрофотометров // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 7. С. 99–108.
4. Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю. Атомно-абсорбционный спектрофотометр // Патент № 0171527 России. Бюл. изобр. 1995. № 29.
5. Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю., Захаров Ю.А. Пространственно разрешенная регистрация аналитического сигнала в атомно-абсорбционной спектроскопии // ЖПС. 1996. Т. 63. № 5. С. 703–712.
6. Gilmudinov A.Kh., Nagulin K.Yu., Sperling M. Spatially resolved atomic absorption analysis // J. Anal. At. Spectr. 2000. V. 15. P. 1375–1382.