

ПОВЫШЕНИЕ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО ОСТАТКА ПРОБЫ ДЛЯ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

В.И. Барсуков, А.А. Емельянов

Кафедра физики, ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: рабочий элемент атомизатора; режим пленочного кипения; сухой остаток; сушка пробы; фиксация пробы.

Аннотация: Для повышения чувствительности определения элементов из жидкой пробы предложена фиксация пробы на поверхности трубчатой графитовой печи и ее сушка в режиме пленочного кипения.

При разработке атомно-абсорбционных спектрофотометров на базе монохроматоров ДМР-4 от спектрофотометра СФ-4 с электротермической атомизацией пробы в качестве рабочего элемента атомизатора использовались угольные стержни различного профиля и сечения. В работе [1] на одном из таких рабочих элементов атомизатора (РЭА) исследовались факторы, влияющие на формирование сигнала, в начальной стадии обработки жидкой пробы – ее сушке. Для получения воспроизводимого сухого остатка пробы, РЭА используемой конструкции имел для локализации жидкой пробы кратер, а эффективным способом сушки был признан скоростной нагрев, сопровождающийся термокапиллярным эффектом. Однако большинство коммерческих приборов как отечественного производства, например, С-112, так и зарубежных фирм – Perkin Elmer, Hitachi и т.п. применяют, в основном, в качестве РЭА угольную печь – цилиндрическую графитовую трубку определенных размеров с гладкой внутренней поверхностью.

При этом в аналитической практике применяется несколько способов сушки пробы перед ее атомизацией. Например, в одном из них пробу вносят на охлажденную до комнатной температуры поверхность РЭА, а затем путем нагрева РЭА ее сушат и в дальнейшем проводят атомизацию [2]. В других – пробу наносят на поверхность РЭА, предварительно нагретую до температуры 180...300 °С [3]. Однако воспроизводимость результатов анализа в обоих приведенных случаях остается недостаточной, т.к. вследствие растекания пробы по гладкой поверхности или ее поглощения поверхностью атомизатора (в первом способе), проба не всегда полностью испаряется в период цикла атомизации. Кроме того, при использовании проб разного объема и температурной неоднородности атомизатора не удается получить линейности градуировочных графиков. Не исключаются снижение эффективности и воспроизведения получения сухого остатка при введении пробы и по второму способу – при помещении пробы на разогретую до 180...200 °С и выше поверхность РЭА, что приводит к уменьшению чувствительности и росту погрешности определения.

Цель проведенных исследований – получение воспроизводимого сухого остатка пробы, увеличение чувствительности и снижение погрешности определения элементов.

Анализ литературных источников, посвященных термодинамике процесса сушки различных жидкостей в различных условиях, например [4], позволил нам применить так называемый «режим пленочного кипения». Этот режим характеризует такое состояние кипения жидкости, когда между ней и источником нагрева образуется и существует сплошная паровая прослойка (в отличие от обычного пузырькового кипения). Паровая прослойка и позволяет избежать потерь сухого остатка жидкой пробы.

Для различных жидкостей и материалов существуют свои температуры режима пленочного кипения [5]. При этом достижение названного режима облегчается при использовании недогретой жидкости, т.е. температура вносимой жидкой пробы меньше температуры кипения жидкости – растворителя. Следует отметить, что установлению пленочного кипения предшествует переходная, крайне неустойчивая зона, и период пузырькового кипения при температурах стенки РЭА, меньших температуры пленочного кипения, сопровождается интенсивным испарением и разбрызгиванием пробы.

Проведенные в лаборатории исследования при контакте водных растворов ряда неорганических веществ с графитовой поверхностью показали, что эти зоны расположены в диапазоне от 180...200 до 320...360 °С. Поэтому, с целью обеспечения режима пленочного кипения для возможно большего числа жидких веществ, нами был выбран нижний предел температуры стенки РЭА в предлагаемом способе сушки пробы, равный 370 °С. Верхний предел был ограничен температурой в 450 °С из-за того, что при дальнейшем повышении температуры поверхности атомизатора возможны интенсивные потери определяемого элемента за счет испарения и выноса из атомизатора вместе с парами растворителя.

Исследования также показали, что вскипание жидкости в режиме пленочного кипения обладает, в сравнении с обычным режимом, гораздо лучшей воспроизводимостью, сам режим кипения делается устойчивым, стабилизируется. В состоянии пленочного кипения капля жидкости весьма подвижна и чувствительна к поверхностной и температурной неоднородности. Поэтому в традиционных цилиндрических печах невозможно выполнение условий для пространственной фиксации вносимой пробы, в результате чего происходит частичная или полная потеря пробы через открытые концы печи. Поэтому для сохранения стабильных пространственных условий при отложении сухого остатка пробы мы предлагаем установить на внутренней поверхности печи симметрично, с двух сторон от точки

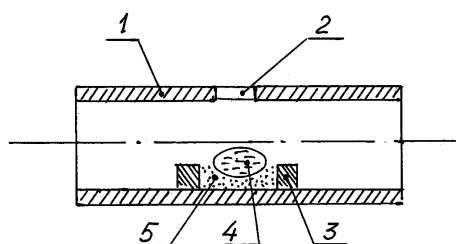


Рис. 1 Фиксация жидкой пробы в графитовой печи:

- 1 – печь; 2 – отверстие для ввода пробы;
3 – вкладыши; 4 – жидкая проба;
5 – паровая пленка

размещения пробы, вкладыши высотой не менее 1,5 мм. Такая высота обусловлена тем, чтобы пробы объемом более 5...10 мкл не смогли их преодолеть (рис. 1).

Таким образом, фиксированное положение жидкой пробы внутри печи, находящейся в состоянии пленочного кипения, позволяет с высокой точностью воспроизводить процесс образования сухого остатка на поверхности печи, обеспечивая тем самым стабильные условия дальнейшего его испарения при атомизации.

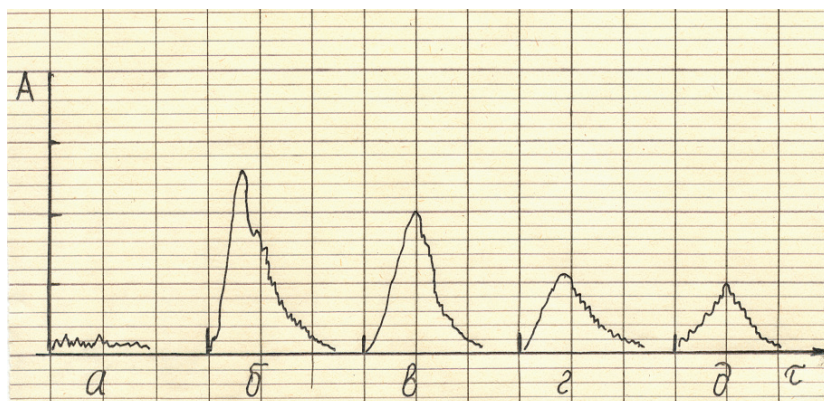


Рис. 2 Изменение аналитического сигнала кобальта при различных условиях сушки пробы.

Температура нагрева стенок печи: *а* – 500; *б* – 370; *в* – 160; *г* – 50; *д* – 25 °С

На рис. 2 приводятся сравнительные результаты изменения аналитического сигнала кобальта (одного из группы элементов, отобранных для исследования) атомно-абсорбционным методом на приборе С-112 при различных режимах сушки жидкой пробы.

В серийную графитовую печь, симметрично отверстия для введения пробы, установили вкладыши сегментного сечения, выполненные из материала печи (графита). Высота вкладышей 1,5 мм, расстояние между ними 6 мм. Раствор кобальта концентрацией 0,5 мкг/мл готовили из базового раствора, составленного на основе азотной кислоты. С помощью микрошприца анализируемый раствор объемом 5 мкл вносили в печь, нагретую от 25 до 500 °С, и проводили измерения по программе: сушка, термическая обработка, атомизация. Температура атомизации 2500 °С, время – 6 с; термической обработки – 1100 °С, время – 15 с. Регистрировали аналитический сигнал с помощью компенсационного самописца К-201. Температуру печи на стадии предварительного подогрева и сушки контролировали с помощью термопары ХА.

Результаты анализа при температуре печи, в момент осаждения пробы, равной 25 °С (обычный способ) и 50 °С показаны на рис. 2, *д* и *г*. При этом сушку пробы проводили в две стадии: подъем температуры до 100 °С за 10 с и выдержка при этой температуре в течение 10 с. Результаты анализа, проведенного по общепринятой методике с предварительным нагревом поверхности РЭА до стационарной температуры, соответствующей температуре испарения растворителя пробы, а затем внесение пробы на эту поверхность показаны на рис. 2, *в*. При увеличении температуры до 500 °С (рис. 2, *а*) произошла полная потеря пробы в момент сушки.

Результат анализа с использованием предлагаемого метода сушки и фиксации пробы показан на рис. 2, *б*. Сравнение полученных результатов показывает, что пик поглощения увеличился примерно на 35 % по отношению к условиям на рис. 2, *в* и более, чем на 200 % по сравнению с обычным способом электротермической атомизации (рис. 2, *д*).

Расчет относительного стандартного отклонения по 10 параллельным измерениям показал, что погрешность определения при ручной дозировке снизилась в 1,8 раза.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет устранить возможное растекание пробы, проникновение ее в стенку печи, обеспечивает отложение сухого остатка пробы на ограниченном участке атомизатора, что приводит к увеличению чувствительности примерно в 1,4 раза и снижению погрешности примерно в 1,8 раза.

Список литературы

1. Барсуков В.И., Иванов Б.Н., Емельянов А.А. Особенности сушки пробы при атомно-абсорбционном определении элементов в жидких растворах // Вестник ТГТУ. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 271-276.
2. Кацков Д.А. Исследование процессов формирования поглощающего слоя атомов и аналитического сигнала в ЭТ атомно-абсорбционном анализе // ЖПС. – 1980. – Т. 33, в. 2. – С. 205-226.
3. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 109 с.
4. Скрипов В.П. Кризис кипения и термодинамическая устойчивость жидкости // Тепло и массоперенос. Т. 2. Минск: ИТМО, 1962. – С.60-64.
5. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Наука, 1972. – 146 с.

Increase in Reproducibility of Obtaining Solid Residual of Sample for Atomic Absorption

V.I. Barsukov, A.A. Emelyanov

Department of Physics, TSTU

Key words and phrases: working element of sprayer; drying of sample; mode of film boiling; solid residual; probe fixation.

Abstract: To increase sensitivity of determining elements from liquid probe it is offered to fix probe on the surface of tube graphite furnace and dry it in the mode of film boiling.

Erhöhung der Reproduzierung der Gewinnung der Probetrockensubstanz für die Atomabsorbierung

Zusammenfassung: Für die Erhöhung der Empfindlichkeit der Bestimmung der Elementen aus der Flüssigprobe ist es die Fixierung der Probe auf der Oberfläche des Graphitrohrofens und seine Trocknung im Regime der Dünnschichtverdampfung vorgeschlagen.

Elévation de la qualité de la reproductibilité de l'obtention du résidu sec de l'essai pour une absorption atomique

Résumé: Pour l'élévation de sensibilité des éléments à partir de l'essai liquide on a proposé la fixation de l'essai sur la surface du four graphiteux tubulaire et son séchage dans le régime de l'ébullition en film.