

Н. А. Колосов^{1,2}, С. С. Болдова^{1,2}*

Сравнительное исследование характеристик графитовых печей для атомно-абсорбционных спектрометров с электротермическим атомизатором продольного нагрева

¹ Институт автоматизации и электротермии СО РАН, Россия, г. Новосибирск,
Российская Федерация

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, г. Новосибирск,
Российская Федерация

* e-mail: kolosov.nikita1997@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена исследованию характеристик графитовых печей различных производителей. Были исследованы скорости нагрева графитовых печей, и оценен характер получаемых в них аналитических сигналов поглощения химических элементов. Несмотря на некоторое отличие в кинетике сигналов поглощения в графитовых печах разных производителей, по результатам работы можно говорить об их пригодности для количественного анализа при условии корректировки температурно-временной программы нагрева атомизатора.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), электротермический атомизатор, графитовая печь, температурно-временная программа, скорость нагрева, аналитический сигнал

N. A. Kolosov^{1,2}, S. S. Boldova^{1,2}*

Comparative Study of Characteristics of Graphite Furnaces for Atomic Absorption Spectrometers with Longitudinal Heating Electrothermal Atomizer

¹ Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

² "VMK-Optoelectronika" LLC, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: kolosov.nikita1997@yandex.ru

Abstract. The work is devoted to the study of characteristics of graphite furnaces of various manufacturers. The heating rates of graphite furnaces were studied and the nature of the analytical signals of absorption obtained for chemical elements was evaluated. Despite some differences in the kinetics of absorption signals in graphite furnaces of different manufacturers, the results of the work suggest that they are suitable enough for quantitative analysis, provided that the heating program for the atomizer is corrected.

Keywords: atomic absorption spectrometry (AAS), electrothermal atomizer, graphite furnace, temperature-time program, heating rate, analytical signal

Введение

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с электротермической атомизацией является одним из наиболее чувствительных методов элементного анализа [1–5]. Наиболее распространенным атомизатором является трубчатая печь

из высокоплотного электрографита, свойства которого (электрическое сопротивление и коэффициент черноты поверхности) влияют на аналитические сигналы, что особенно актуально в многоэлементном анализе [6–10]. Все это предъявляет высокие требования, как к квалификации аналитика-оператора, так и к качеству используемого атомизатора.

В настоящее время из-за сложности в приобретении импортных расходных материалов для анализа, в том числе и графитовых печей, возникает необходимость искать им замену среди отечественных и доступных зарубежных аналогов. При этом встает вопрос об их пригодности.

Таким образом, целью данной работы является исследование характеристик нагрева доступных графитовых печей для электротермических атомизаторов продольного нагрева и сравнение характера получаемых с их помощью аналитических сигналов поглощения.

Методы исследования

Экспериментальная установка

Исследование проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором продольного нагрева «Гранд-ААС» [11–12]. В данном приборе применяются графитовые печи особой чистоты с пиролитическим покрытием [13]. Их нагрев осуществляется резистивным способом (50–2700°C) в атмосфере аргона. Управление нагревом происходит посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ) напряжения на атомизаторе с обратной связью (ОС) по температуре, для чего используется оптический пирометр на основе фотодиода (пирометр ОС).

Материалы

В работе исследовались новые графитовые печи трех производителей (по 2 экземпляра): Hitech Ceramics (Россия) [14], Aolantec (Китай) [15] и Schunk (Германия) [16]. Для сравнения аналитических сигналов поглощения использовалась смесь многоэлементных стандартных образцов (МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3 и МЭС-4) производства ООО НПП «Скат» [17]. Объем дозирования 20 мкл.

Описание эксперимента

До начала измерений проводился предварительный десятикратный обжиг всех печей по температурно-временной программе (ТВП), представленной в табл. 1. Это необходимо для выхода в стационарный режим параметров нагрева, которые зависят от сопротивления и коэффициента черноты поверхности печи. На этапе атомизации производится регистрация температуры печи и аналитических сигналов поглощения химических элементов.

ТВП для первичного отжига

Этап	Температура, °С	Время, с	Скорость нагрева, °С/с	Расход внутреннего защитного газа, л/мин
Сушка	90	60	0	1
Пиролиз	500	30	100	1
Атомизация	2400	2	3000	0
Чистка	2500	1	3000	1
Охлаждение	–	20	–	1

Результаты и обсуждение

Изменение скоростей нагрева по мере отжига новых печей и корректировка ТВП

Изменение скорости нагрева новых графитовых печей за первые 10 отжигов показано в табл. 2. Видно, что по мере отжига скорость нагрева сильнее всего возрастает у российских печей, что связано либо с существенным уменьшением их электрического сопротивления, либо с заметным изменением коэффициента черноты поверхности.

Таблица 2

Изменение скорости нагрева новых графитовых печей при первичном отжиге

Графитовая печь	Скорость нагрева при 1 отжиге, °С/с	Скорость нагрева при 10 отжиге, °С/с	Изменение скорости нагрева, %
Schunk, Германия	3644	3835	5%
Aolantec, Китай	4653	4950	6%
Hitech Ceramics, Россия	4679	5118	9%

После 10-ти отжигов скорость нагрева новых печей Schunk и Hitech Ceramics перестает существенно изменяться, однако у печей Aolantec температурные кривые продолжают смещаться примерно до 15–17 отжига. Корректировка ТВП производилась после того, как температурные кривые стабилизировались.

Из рис. 1а видно, что при нагреве при одинаковых ШИМ и заданных температурах, графики для российских и китайских графитовых печей имеют существенно больший угол наклона, т.е. большую скорость нагрева. Поэтому их скорость нагрева была уменьшена таким образом, чтобы графики температуры для печей всех трех производителей с большой точностью совпали. В итоге удалось добиться отличия в скоростях нагрева в пределах 1% (рис. 1б).

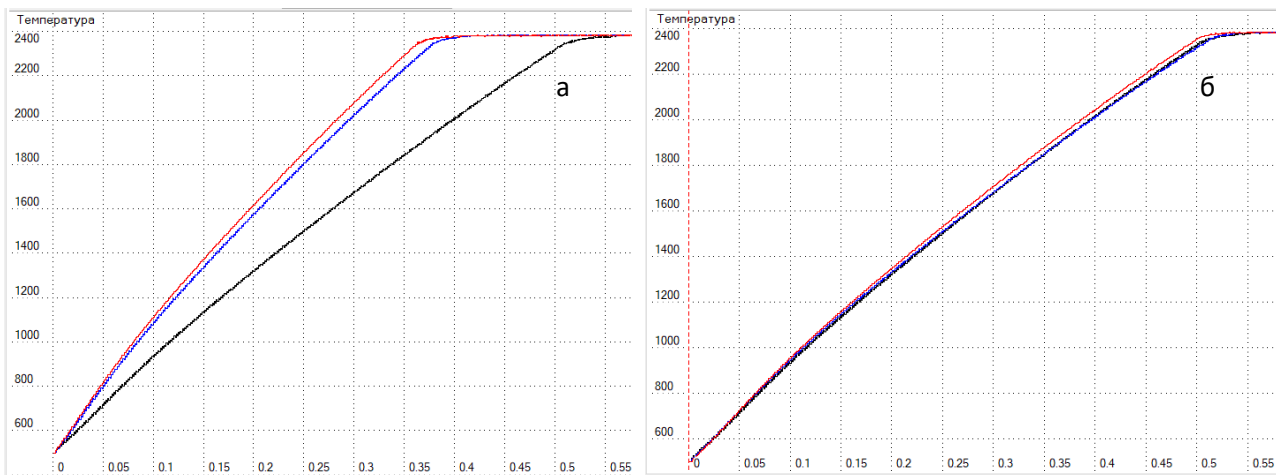


Рис. 1. Фрагмент графиков нагрева печей разных производителей (синий – Aolantec, красный – Hitech Ceramics, черный – Schunk): а – после первичного отжига при использовании одинаковой ТВП; б – после коррекции ТВП

Сравнение аналитических сигналов поглощения элементов различной летучести после экспериментальной подгонки ТВП

На рис. 2–3 представлены графики зависимости абсорбции от времени для серебра (концентрация 9,76 мкг/л) и марганца (концентрация 48,8 мкг/л) для всех печей. Амплитуда максимумов поглощения, положение пиков поглощения во времени и их длительность несколько отличаются для печей разных производителей. При этом ОСКО интеграла аналитического сигнала по времени составляет 8% для серебра и 7% для марганца, что укладывается в 10% и считается хорошим показателем. Поэтому все представленные печи можно использовать для количественного анализа.

Заключение

В ходе работы обнаружено отличие в скоростях нагрева графитовых печей разных производителей, что требует корректировки ТВП. Помимо различия в их электрическом сопротивлении предполагается также отличие коэффициента черноты, приводящее к существенному несоответствию между достигаемыми (реальными) и заданными температурами (при использовании одной калибровки пирометра ОС). Для дальнейшей работы с российскими и китайскими графитовыми печами необходимо учитывать этот факт и иметь возможность выбирать как соответствующий вариант калибровки пирометра ОС (выше 400 °С), так и адекватный низкотемпературный калибровочный полином (до 400 °С, до включения обратной связи).

Новые печи рекомендуется отжигать не менее 10 раз (Aolantec не менее 15–20 раз), поскольку в течение первых циклов нагрева их графики нагрева существенно смещаются в сторону увеличения скорости нагрева.

Анализ кинетики сигналов поглощения показал незначительные различия для одних и тех же элементов при использовании печей разных производителей, разброс значений вычисленной интегральной абсорбции при этом укладывается

в 10%. Данный факт свидетельствует о возможности применения печей представленных производителей для количественного атомно-абсорбционного анализа.

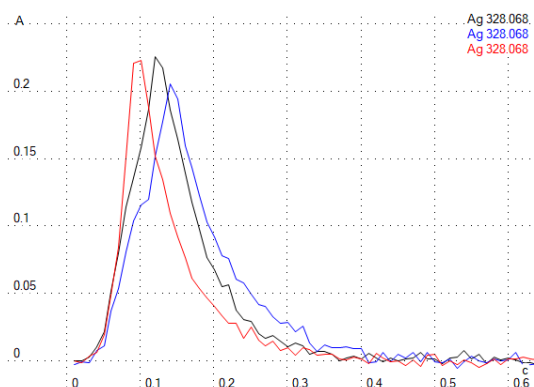


Рис. 2. Зависимость абсорбции от времени для аналитической линии Ag 328,068 нм и графитовой печи: синий – Aolantec, красный – Nitech Ceramics, черный – Schunk

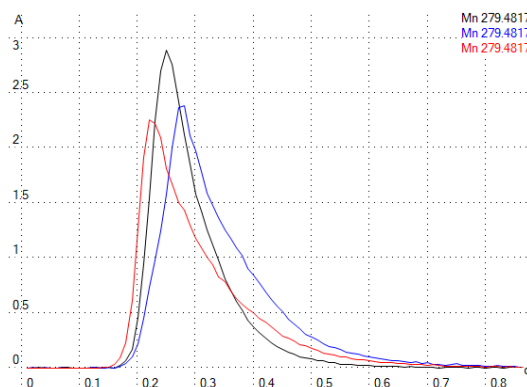


Рис. 3. Зависимость абсорбции от времени для аналитической линии Mn 279,4817 нм и графитовой печи: синий – Aolantec, красный – Nitech Ceramics, черный – Schunk

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009 – 784с.
2. Brown A.A. Atomic absorption with electrothermal atomization. Philips Scientific, 1989. – 67 p.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – Москва: «Наука», 1966. – 392 с.
4. Welz B., Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd edn. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. – 1999.
5. Welz B., Becker-Ross H. Florek S. & Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. – 2005.
6. Harnly, J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source / Analytical Chemistry. – 1986. – V. 58, № 8. – Pp. 933A–943A. DOI:10.1021/ac00121a003.
7. Harnly, J.M. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization / Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 1996. – V. 355, № 5–6. – Pp. 501–509. DOI:10.1007/s0021663550501
8. Кацков Д.А. Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22, №4. – С. 350-442.
9. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 148–153.
10. С. С. Болдова, В. А. Лабусов, Д. А. Кацков, В. М. Боровиков, Д. О. Селюнин, А. С. Халфин. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // Применение анализаторов МАЭС в промышленно-

сти: материалы 15 междунар. симп., Академгородок, Новосибирск, 16–18 авг. 2016 г. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. – С. 166–170.

11. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О. и др. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа / Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22, № 4. – С. 451–457. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003.

12. Labusov V.A., Boldova S.S., Selyunin D.O., Semenov Z.V., Vashchenko P.V., Babin S.A. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, Vol. 34. P. 1005–1010.

13. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

14. Hitech ceramics. Графитовые кюветы для атомно-абсорбционных спектрометров [электронный ресурс]: <http://hitech-ceramics.com/product/ru-graphite-products/ru-aas-tubes> (дата обращения 20.04.2023).

15. Aolantec. GUANGZHOU AOLANTEC COMMERCE AND TRADE CO., LTD [электронный ресурс]: https://aolantec.en.alibaba.com/productgroup/807469762/Graphite_Tube.html (дата обращения 20.04.2023).

16. Schunk. Графитовые изделия, трубки и кюветы для атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS и ETV) [электронный ресурс]: <https://www.schunk-carbontechnology.com/ru/produkcija/produkte-detail/grafitovye-izdelija-trubki-i-kjuvety-dlja-atomno-absorbicijnoi-spektroskopii-aas-i-etv> (дата обращения 20.04.2023).

17. ООО НПП СКАТ. Стандартные многоэлементные растворы (МЭС) [электронный ресурс]: <http://www.npp-skat.com/spros.html> (дата обращения 20.04.2023).

© Н. А. Колосов, С. С. Болдова, 2023