

УДК 543.422.8

ФОРМИРОВАНИЕ АЭРОЗОЛЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРИТЕЛЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

*С.Д. Хасъминская, А.В. Рубцова, К.Ю. Нагулин,
О.А. Коновалова, А.Х. Гильмутдинов*

Аннотация

Методами атомно-силовой микроскопии исследован фракционный состав аэрозоля, формируемого в электротермическом испарителе с продольно нагреваемой графитовой трубкой. Для переноса аэрозоля на подложку применяли метод электростатического осаждения в коронном разряде. В качестве объектов исследований использовались растворы азотнокислых солей кадмия и меди, а также раствор хлорида натрия. Показано, что при уменьшении степени летучести определяемого элемента размер частиц аэрозоля увеличивается. Испарение 2 мкг NaCl создает аэрозоль с размером частиц 200–900 нм, которые могут служить центрами конденсации для атомов определяемого элемента. Для уменьшения влияния матрицы пробы на формирование аэрозоля определяемого элемента необходимо проводить двухстадийный цикл испарения через промежуточную стадию фракционной конденсации.

Введение

Большинство методов спектрального анализа вещества – атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный – основано на переводе пробы из твердого состояния в газовую фазу, то есть содержит две основные стадии: испарение и атомизацию анализируемого вещества. Для испарения в основном применяют метод лазерной абляции, электрическую дугу между графитовыми электродами или нагреваемую электрическим током графитовую трубку. В процессе испарения происходит отделение определяемого элемента от матрицы и ее разрушение на более простые составляющие. Полученные пары анализируемого вещества с целью последующей атомизации переносятся в электротермический (ЭТ) графитовый атомизатор, в высокотемпературное пламя или в индуктивно-связанную плазму (ИСП).

Впервые система, связывающая ЭТ-испарение в графитовой печи и ИСП (GF-ETV-ICP), была предложена Киркбрайтом и др. в 1978 г. [1]. В качестве испарителя использовался ЭТ-атомизатор стержневого типа. Кантор [2] использовал в своих работах продольно нагреваемую графитовую трубку, в которой пары пробы выносятся через один из торцов потоком транспортного газа. Этот вариант конструкции был назван «системой с торцевым выводом». Однако при испарении в такой системе пробы с сильно разбавленной матрицей калибровочные кривые для легколетучих элементов Cd и Zn были нелинейными в области низких концентраций вследствие конденсации паров пробы на холодном конце трубки. Добавление к испаряемому веществу NaCl стимулировало процесс газофазной конденсации паров определяемого элемента, что приводило к линеаризации калибровочных кривых и общему 20%-ному увеличению аналитического сигнала. В 1982 г. Брокарт [3] и Краби [4] сообщили о комбинации испарителя (графитовой печи) и атомизатора

(ИСП). Для интенсификации процесса конденсации и снижения потерь определяемого элемента на торце испарителя Карузо [5] предложил вблизи выходного конца графитовой трубки в поток горячих паров пробы добавлять охлаждающий газ – аргон. Современные ЭТ-испарители представляют собой сложные многокомпонентные системы, реализующие посредством введения дополнительной стадии фракционной конденсации отделение атомов определяемого элемента от матрицы пробы [6].

В настоящее время наибольшее распространение получила атомизация исследуемого вещества с помощью ИСП. Ее преимуществами являются возможность многоэлементного анализа, чистота эксперимента, отсутствие реакций с графитом печи и высокая температура аналитической зоны плазменного факела. Недостатками ИСП являются возможность ввода пробы только в жидком состоянии, дестабилизирующее влияние на плазму матрицы пробы и некоторое снижение чувствительности анализа, связанное с малым временем жизни атомов определяемого элемента в аналитической зоне.

Для обеспечения возможности атомизации пробы в твердом состоянии и повышения стабильности плазмы проводят предварительное ЭТ-испарение пробы, когда большая часть матрицы разрушается и формируется аэрозоль определяемого элемента с однородными по размерам частицами. Для контроля процесса формирования аэрозоля на различных стадиях цикла испарения – фракционной конденсации большие возможности предоставляет метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Метод АСМ позволяет с высоким пространственным разрешением исследовать профили поверхности испарения и конденсации, проводить качественный анализ вещества, адсорбированного на графитовой поверхности. Сочетание метода АСМ с системой электростатического осаждения дает дополнительную возможность изучения фракционного состава аэрозоля в газовой фазе.

Целью данной работы было исследование методом АСМ фракционного состава конденсата и аэрозоля пробы, формируемых в ЭТ-испарителе с продольно нагреваемой графитовой трубкой.

1. Эксперимент

В нашей работе использовался ЭТ-испаритель на основе продольно нагреваемой графитовой трубки (на базе атомизатора «Графит 1», г. Северодонецк, Украина) с торцевым выводом паров пробы. На рис. 1 изображена конструкция графитового испарителя с продольным нагревом. Испаритель состоит из стандартного ЭТ-атомизатора (1), в котором входное окно заменено заглушкой (2) со штуцером для подачи внутрь печи потока транспортного газа, а вместо выходного окна установлена стеклянная конденсационная камера (3), в которой происходит образование аэрозоля. Система внутреннего продува испарителя защитным газом изменена: поток аргона со стороны левой контактной стойки можно отключать электромагнитным клапаном (4), а со стороны правой – регулировать дросселем (5) и клапаном (6).

Принцип работы испарителя заключается в следующем. После введения пробы через дозировочное отверстие начинается стадия сушки и пиролиза. Одновременно осуществляется продув защитным газом внутренней и внешней поверхностей испарителя, при этом поток транспортного газа перекрыт клапаном (7). Образовавшиеся продукты сушки и пиролиза выносятся потоком аргона через дозировочное отверстие. После завершения стадии пиролиза температура испарителя снижается до комнатной, и клапаном (9) включается продув транспортного газа через дроссель (8). В испарителе электромагнит (7) закрывает дозировочное от-

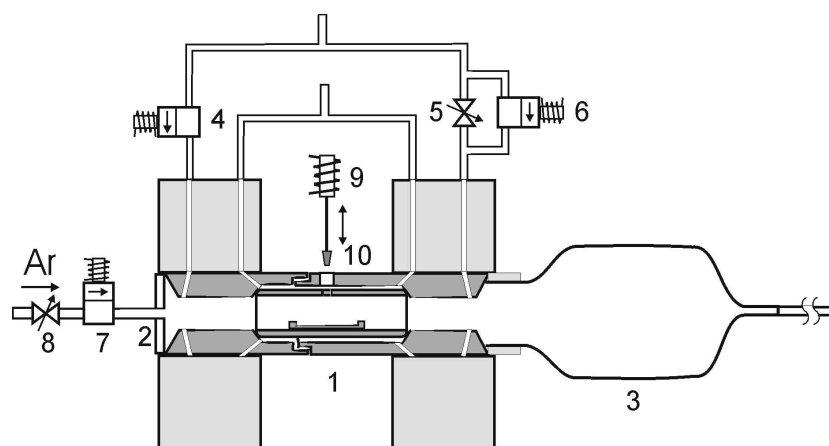


Рис. 1. Конструкция ЭТ-испарителя с продольным нагревом

верстие графитовой пробкой (10). После завершения этапа подготовки начинается стадия испарения, в ходе которой пары пробы из графитовой трубки поступают в конденсационную камеру, где происходит образование аэрозоля.

Конструкция испарителя позволяла легко модифицировать его для вывода паров пробы в вертикальном направлении через дозирующее отверстие. В таком случае конденсационные потери определяемого элемента на графитовой поверхности сводятся к минимуму.

Сформированный в конденсационной камере аэрозоль определяемого элемента для последующего исследования его фракционного состава осаждался на подложку электростатическим методом. На рис. 2 представлена конструкция системы электростатического (ЭС) осаждения. Поток транспортного газа с микрочастицами пробы подается через капилляр (1) с вольфрамовым коронирующим электродом (2). На электрод через сопротивление 30 МОм подается отрицательное напряжение 1500 В. Осаждение частиц аэрозоля производится на проводящую подложку (3), расположенную непосредственно под капилляром. Проведенные исследования [7] показали, что при скорости потока газа 25 мл/с эффективность осаждения близка к 100%.

В работе изучалось испарение водных растворов азотнокислых солей кадмия (CdNO_3) с концентрациями 10 мкг/мл и 500 мкг/мл и меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 10 мкг/мл. Исследовалось также испарение хлорида натрия (100 мкг/мл), который входит в состав практически всех проб – окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов и является основной мешающей компонентой в реальной аналитической ситуации. В качестве транспортного газа использовался аргон. Осаждение производилось на полированную танталовую фольгу.

Для оценки размеров частиц подложка с осажденным аэрозолем исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа. Из полученных АСМ-изображений рассчитывались линейные размеры частиц и строились соответствующие гистограммы распределения.

Для получения АСМ-изображений в работе применялся АСМ Solver P 47H (ЗАО «НТ-МДТ») с максимальным диапазоном сканирования $50 \times 50 \times 2.5$ мкм и разрешением 0.1 нм по X , Y и 0.05 нм по Z . Были использованы кремниевые кантилеверы NSG11 (ЗАО «НТ-МДТ») с длиной $l = 100$ мкм и коэффициентом жесткости $k = 0.01 - 0.08$ Н/м, радиус кривизны кантилеверов не превышал 10 нм. Сканирование проводилось в режиме постоянной амплитуды (топография), фазового контраста и режиме рассогласования.

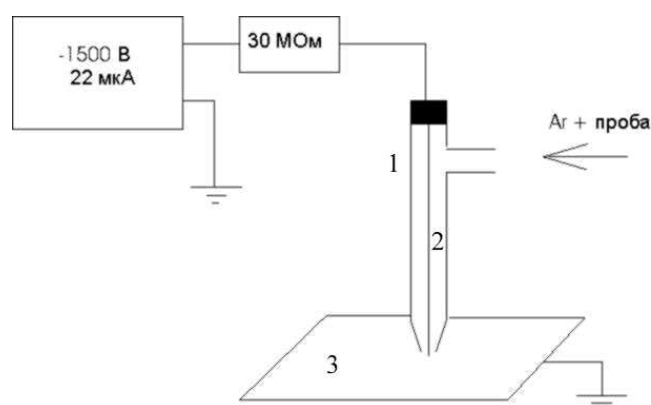


Рис. 2. Схема электростатического осаждения

2. Результаты

При использовании метода ЭС-осаждения в исследованиях фракционного состава аэрозоля необходимо предварительно убедиться в отсутствии слипания его частиц в коронном разряде. С этой целью методом АСМ провели сравнение размеров частиц на подложке после ЭС-осаждения и их инерционного «вбивания» потоком газа без коронного разряда. Установлено, что в пределах погрешности измерения фракционный состав аэрозоля для обоих случаев практически идентичен, что позволяет использовать метод ЭС-осаждения для количественного исследования фракционного состава аэрозоля в газовой фазе ЭТ-испарителя.

На поступление атомов определяемого элемента в газовую фазу испарителя и их последующую конденсацию влияет множество факторов – температура испарителя, степень летучести и коэффициент диффузии атомов определяемого элемента, скорость поступления охлаждающего и транспортного газов, геометрия испарителя и конденсационной камеры. Для снижения погрешностей определения концентрации по методу калибровочного графика необходимо, чтобы параметры генерируемого аэрозоля слабо менялись при изменении концентрации и степени летучести определяемого элемента.

На рис. 3 приведены АСМ-изображения и фракционный состав (*в*) частиц аэрозоля, полученного при испарении 0.2 мкг (*а*) и 10 мкг (*б*) Cd. Видно, что при увеличении массы испаряемого вещества, помимо мелкодисперсных частиц с размерами порядка 80–100 нм, появляются крупные образования с характерными размерами 200–600 нм. Такие крупные частицы образуются в конденсационной камере, если количество испаряемого вещества достаточно велико. Первоначально образующиеся центры конденсации собирают на своей поверхности окружающие атомы кадмия. Поскольку температура конденсации кадмия невелика, то его атомы довольно долго находятся в парообразном состоянии и способны диффундировать к центрам конденсации. Ускорить процесс конденсации легколетучих элементов можно путем увеличения скорости поступления охлаждающего газа.

На рис. 4 представлены АСМ-изображение (*а*) и фракционный состав (*б*) частиц аэрозоля, полученных при испарении 0.2 мкг Cu. При сравнении рис. 3, *а* и 4, *а* видно, что при испарении меди появляются частицы с более крупными размерами, чем в случае кадмия (200–300 нм). Для меди, характеризующейся более высокой температурой конденсации, чем у кадмия, процесс образования аэрозоля происходит значительно быстрее. Активная конденсация паров меди на образовавшихся зародышах способствует их ускоренному росту.

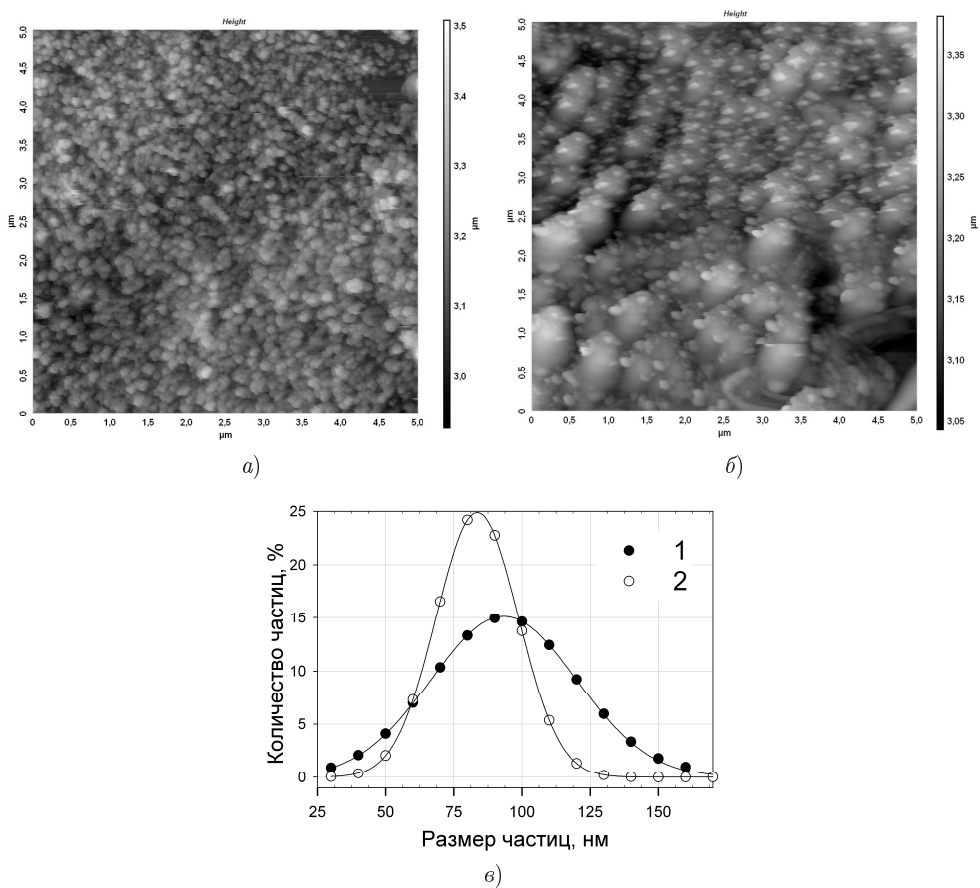


Рис. 3. АСМ-изображения частиц аэрозоля при испарении 0.2 мкг (а) и 10 мкг (б) Cd; (в) сравнение фракционного состава аэрозоля Cd для 0.2 мкг (1) и 10 мкг (2)

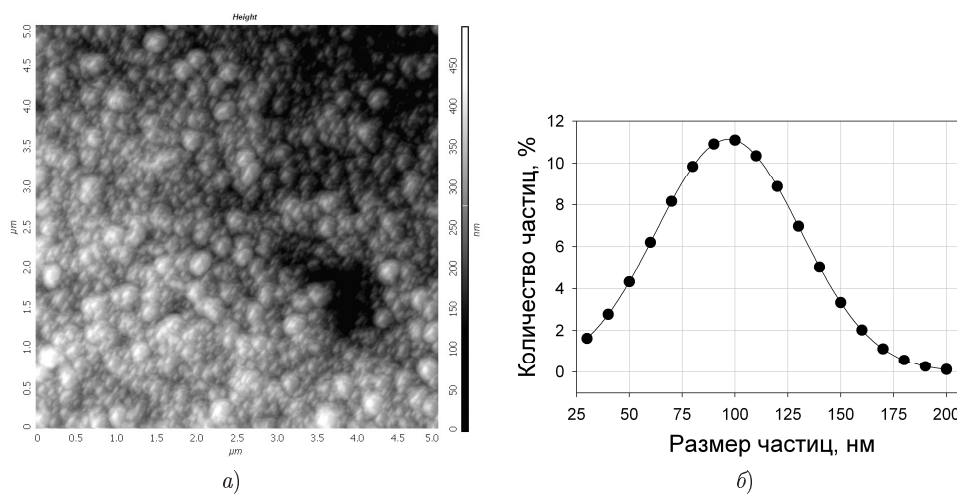


Рис. 4. АСМ-изображение (а) и распределение частиц аэрозоля по размерам (б) при испарении 0.2 мкг Si

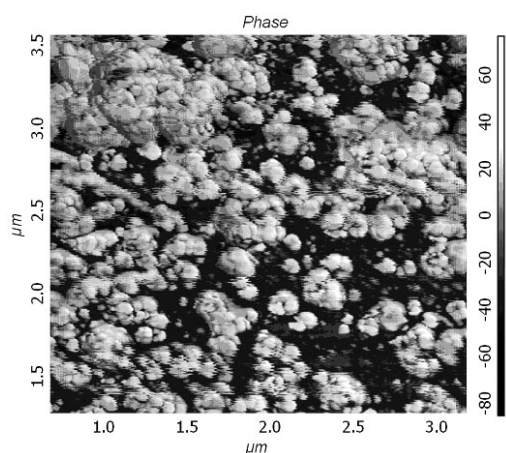


Рис. 5. АСМ-изображение частиц аэрозоля, полученных при испарении 2 мкг NaCl

При испарении анализируемой пробы часть вещества матрицы разрушается с образованием неконденсирующихся газов, а оставшаяся часть создает в конденсационной камере аэрозоль. На рис. 5 представлено АСМ-изображение аэрозоля, полученного при испарении 2 мкг NaCl. Поскольку частицы хлорида натрия могут покрывать практически всю поверхность фольги, для лучшей их визуализации использован метод фазового контраста, который более чувствителен к малейшим изменениям структуры поверхности. Из рис. 5 видно, что размер крупных частиц аэрозоля NaCl меняется от 200 до 900 нм. Они не полностью испаряются в плазме, быстро покидая аналитическую зону.

Полученные результаты показывают, что одностадийный ЭТ-испаритель не позволяет провести эффективное отделение определяемого элемента от матрицы пробы. Образующийся аэрозоль содержит большое количество частиц матрицы, которые могут служить центрами конденсации для паров определяемого элемента. В случае невысокого содержания матрицы в пробе одностадийный ЭТ-испаритель работает достаточно эффективно. При большей концентрации матрицы в анализируемой пробе проблема решается путем применения двухстадийного цикла, в котором испарение вещества происходит через стадию фракционной конденсации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-04001_a, 06-03-32887_a).

Summary

S.D. Khasminskaya, A.V. Rubzova, K.Y. Nagulin, O.A. Konovalova, A.Kh. Gilmudinov. Investigation of vaporization/condensation processes in electrothermal atomizer for analytical spectrometry.

Fractional structure of aerosols formed in the electrothermal vaporiser from the solutions of cadmium nitrate, copper nitrate and sodium chloride with the longitudinally heated graphite tube was investigated by using the methods of atomic-force microscopy. Transfer of aerosols onto substrate was performed by means of method of electrostatic precipitation in the corona discharge. It was shown that with decrease of volatility of the analyte the size of aerosol particles increases. Evaporation of 2 μg NaCl creates the aerosol with 200–900 nm size particles which could be centers of condensation of analyte. It was shown that reduction of matrix influence on formation of aerosol can be achieved through two-stage vaporization with intermediate stage of fractional condensation.

Литература

1. *Gunn A.M., Millard D.L., Kirkbright G.F.* Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device // *Analyst.* – 1978. – V. 103. – P. 1066–1073.
2. *Gucer S., Kantor T.* Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1999. – V. 54. – P. 763–772.
3. *Aziz A., Broekaert J.A.C., Leis F.* Analysis of microamounts of biological samples by evaporation in a graphite furnace and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1982. – V. 37. – P. 369–379.
4. *Crabi G., Cavalli P., Achilli M., Rossi G., Omenetto N.* Use of the HGA-500 graphite furnace as a sampling unit for ICP emission spectrometry // *At. Spectrosc.* – 1982. – V. 3. – P. 81–88.
5. *Shen W-L., Caruso J.A., Fricke F.L., Satzger R.D.* Electrothermal vaporization interface for sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1990. – V. 5. – P. 451–455.
6. *Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А.* Двухстадийный атомизатор для электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Динамика пространственных распределений температуры. // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58В, № 4. – С. 439–446.
7. *Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю., Херманн Г.* Исследования динамики пространственного распределения абсорбционности при электротермическом испарении и электростатическом осаждении определяемого элемента в атомизаторе // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58, № 1. – С. 64–70.

Поступила в редакцию
19.01.07

Хасьминская Светлана Дмитриевна – студент физического факультета Казанского государственного университета.

Рубцова Анна Владимировна – студент физического факультета Казанского государственного университета.

Нагулин Константин Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Казанского государственного университета.

Коновалова Ольга Анатольевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

Гильмутдинов Альберт Харисович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Albert.Gilmutdinov@ksu.ru*