

# Atomizery w absorpcyjnej spektrometrii atomowej (cd.)

Lidia Kozak, Przemysław Niedzielski\*

## Atomizery elektrotermiczne

Atomizery elektrotermiczne to wykonane z odpornego termicznie i chemicznie biernego materiału, do wnętrza których wprowadzana jest próbka ciepla, a następnie atomizer ogrzewany jest do wysokiej temperatury, w wyniku czego następuje szereg procesów prowadzących do atomizacji oznaczanego pierwiastka. Utworzone wolne atomy mogą absorbować promieniowanie o charakterystycznej długości fali. Podczas etapu atomizacji ilość wolnych atomów w atomizerze początkowo rośnie, a następnie maleje. Wartość absorpcji zmienia się w czasie, a rejestrowany sygnał ma kształt pików. Można wyróżnić dwa typy atomizerów elektrotermicznych:

- *układy otwarte* to na ogół pręty, druty, lub platformy grafitowe, na które nanosi się próbkę. Całość jest ogrzewana elektrycznie, co powoduje parowanie próbki. Wiązka promieniowania ze źródła promieniowania przebiega ponad atomizerem w obszarze parowania próbki. Obecnie ten rodzaj atomizerów nie jest już wykorzystywany i ma znaczenie historyczne.

- *układy zamknięte*, do których należą kuwety grafitowe - wykonane z grafitu rurki

o różnych długościach i różnie ogrzewane. Do pierwszych takich atomizerów należy układ skonstruowany przez L'wova - grafitowa rurka o długości 10 cm wyłożona folia tantalowa, której oba końce zamknięte były szkiełkami kwarcowymi. Kuweta ogrzewana była oporowo w atmosferze argonu za pomocą łuku elektrycznego, co powodowało parowanie próbki do wnętrza kuwety. Zaleta takiego układu były granice wykrywalności na poziomie ng w mililitrze próbki. Kolejnym, również już historycznym rodzajem atomizera była kuweta o długości 30 cm skonstruowana przez Woodriff'a. Podobnie jak w przypadku atomizera L'wova próbkę wprowadzano przy pomocy grafitowego pręta, a następnie ogrzewano rurkę w sposób ciągły do osiągnięcia wymaganej temperatury. Zdecydowanie gorsze granice wykrywalności uzyskiwane przy zastosowaniu tego atomizera znacznie ograniczyły jego analityczne zastosowanie. Kolejnym rodzajem atomizera była konstrukcja projektu Massmann'a i jej pochodne produkcji różnych firm, do dziś stosowane w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Stosowane kuwety mają długość od 2 do 5 cm, a ich końce są otwarte. Ogrze-

wanie następuje przy przepływie prądu elektrycznego przez atomizer. Wymagania dotyczące atomizacji elektrotermicznej zostały sformułowane przez L'wova:

- w momencie atomizacji próbki objętość absorpcyjna powinna być izotermiczna, a jej temperatura nie powinna zmieniać się w czasie atomizacji,
- podłoże atomizera i faza gazowa powinny ułatwiać atomizację (np. przez redukcję tlenków), ale nie powinny wchodzić w reakcje z atomami oznaczanego pierwiastka,
- atomizer powinien zapewniać wysoką czułość bezwzględną; wymaga to szybkiej atomizacji i długiego czasu przebywania w objętości absorpcyjnej, przy czym wymiary rurki (długość, średnica) mają również istotny wpływ,
- „czułość względna” atomizera powinna być wysoka
- atomizer musi umożliwiać analizę wystarczająco dużej objętości roztworu,
- atomizer powinien minimalnie emitować promieniowanie i nie powinien tłumić promieniowania ze źródła,
- w ramach atomizera, składniki towarzyszące powinny wywierać możliwie jak najmniejszy wpływ na atomy oznaczanego pierwiastka,
- po oznaczeniu w atomizerze nie powinny pozostać

resztki oznaczanego pierwiastka i składników towarzyszących,

- całkowity czas na oznaczenie powinien być możliwie jak najkrótszy, by zapewnić dużą ilość oznaczeń,

- atomizer (rurka grafitowa) powinien posiadać możliwie długą żywotność i w tym czasie powinien zmieniać się w jak najmniejszym stopniu.

Celem atomizacji w atomizerze elektrotermicznym jest całkowita dysocjacja termiczna związków oznaczanego pierwiastka przy jak najdłuższym pozostawianiu wolnych atomów w obszarze absorpcji.

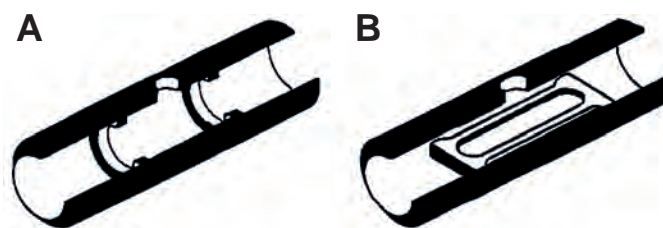
Atomizery elektrotermiczne mają różną budowę, ale najczęściej są to tzw. kuwety grafitowe - rurki wykonane w większości z polikrystalicznego elektrografitu z powłoką lub w całości z grafitu pirolitycznego zawierające pierścienie lub platformę L'wova. Rurka ma wymiary od 20 do 50 mm długości oraz od 4 do 6 mm średnicy wewnętrznej i umieszczona jest między dwoma cylindrycznymi grafitowymi kontaktami zapewniającymi przepływ prądu, przy stosowaniu poprzecznego ogrzewania kuwety jest ona wyposażona w elementy konstrukcyjne umożliwiające boczne podłączenie kontaktów. W górnej części rurki



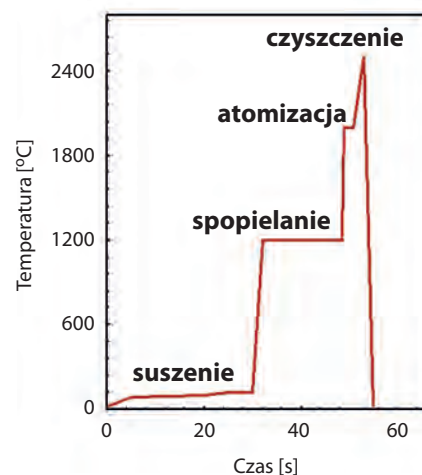
umiejscowiony jest otwór, przez który wprowadzana jest próbka (rys. 1). Próbki ciekłe (od kilku do około stu mikrolitrów) dozuje się za pomocą automatycznego dozownika próbek wyposażonego w mikrostrzykawkę. Stosowane są różne techniki ogrzewania, w tym programowane ogrzewanie oporowe. W czasie ogrzewania kuweta znajduje się w atmosferze gazu obojętnego, którym najczęściej jest argon. Układ atomizera umieszczony jest w obudowie chłodzonej wodą.

Procesy zachodzące w kuwecie grafitowej można podzielić na trzy główne etapy (rys. 2). Pierwszym, niesłusznie wydawałoby się najmniej problematycznym, jest etap suszenia próbki, który ma na celu usunięcie rozpuszczalnika. Czas procesu suszenia wynosi od 30–60 sekund, a temperatury sięgają ponad 100°C. Aby zapewnić całkowite odparowanie rozpuszczalnika z ograniczeniem jego rozpryskiwania przy gwałtownym wrzeniu wzrost temperatury następuje powoli. Drugim etapem mającym na celu umożliwienie jak najlepszego oddzielenia oznaczanego pierwiastka od matrycy jest *spopielenie*. W trakcie tego etapu ma miejsce odparowanie lub sublimacja składników matrycy o wysokich temperaturach wrzenia (zarówno organicznych, jak i nieorganicznych). Zachodzą tu reakcje rozkładu substancji połączone z odparowaniem (np. wody krystalizacyjnej, piroliza, hydroliza termiczna) oraz przemiany w fazie skondensowanej (np. spowodowane redukującymi

właściami grafitu, lub reakcje przebiegające pomiędzy składnikami próbki, czy proste reakcje międzyfazowe). W celu podwyższenia wydajności spopielenia temperatura jest stopniowo zwiększana, a następnie utrzymywana na możliwie najwyższym poziomie, zapobiegając jednak utracie oznaczanego pierwiastka od wielu składników matrycy jest jedną z głównych zalet atomizerów elektrotermicznych, której nie posiadają atomizery płomieniowe. Trzecim etapem procesów zachodzących w kuwecie grafitowej jest atomizacja. Zachodzą wówczas parowanie, rozkład, dysocjacja i redukcja, oraz procesy niepożądane, jak powstawanie cząsteczek i kondensacja. Na tym etapie konieczne jest takie dobranie warunków atomizacji, aby możliwie maksymalnie zredukować konkurencyjne procesy, którym ulegać może oznaczany pierwiastek, jak np. tworzenie węglików, oraz równoczesne zachodzenie procesu parowania oraz rozkładu tlenków i halogenków. Po etapie atomizacji następuje czyszczenie kuwety w temperaturze wyższej niż atomizacja.



Rys. 1. Kuweta grafitowa A - z pierścieniami B - z platformą



Rys. 2. Etapy oznaczania w kuwecie grafitowej (program termiczny)

Atomizacja elektrotermiczna podobnie tak jak inne techniki atomizacji posiada szereg zalet i ograniczeń. Wśród zalet można wskazać dużą czułość, możliwość używania małych objętości próbek, względną prostotę analizy i jej szybkość, możliwość znacznej redukcji interferencji, możliwość prowadzenia wieloetapowego przygotowania próbki bezpośrednio w piecu, przy zapewnieniu pełnej kontroli temperatury i czasu prowadzenia procesu. Najistotniejszymi ograniczeniami tej techniki atomizacji są potencjalne oddziaływanie oznaczanego pierwiastka z grafitem i powstawanie węglików,

stąd konieczność modyfikowania powierzchni kuwety w celu wyeliminowania tego zjawiska, możliwość przeprowadzenia pojedynczego pomiaru w cyklu analitycznym (w odróżnieniu np. od atomizacji w płomieniu, gdzie próbka jest zasysana w sposób ciągły), w oznaczeniach większości pierwiastków występuje konieczność korekcji tła (o której więcej w kolejnym artykule).

\* dr Lidia Kozak, prof. UAM dr hab. Przemysław Niedzielski; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Analizy Wody i Gruntów, e-mail: pnied@amu.edu.pl