ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 4 (2005) С. 702-707

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 4 (2005) P. 702-707

УДК 543.422

ISSN 1729-4428

О.М. Бугай, П.О. Павленко, О.М. Кулик, Ю.В. Рогульский, Л.Ф. Суходуб

Дослідження розподілу проби на графітовій поверхні печі атомно-абсорбційного спектрометра методами растрової електронної мікроскопії

Інститут прикладної фізики НАН України, 40030, м.Суми, вул. Петропавлівська, 58

Вивчено розподіл проб різних елементів на поверхні графіту за допомогою електронної мікроскопії. Проведені дослідження показали, що розподіл проби залежить від того, у якій хімічній сполуці після стадії піролізу вона перебуває та від її здатності взаємодіяти з графітом.

Ключові слова: розподіл проби, графіт, електронна мікроскопія

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

Метод атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією (ЕТААС) найбільш часто використовується для аналізу слідових домішок металів в різноманітних зразках. З моменту його винаходу ведеться інтенсивне вивчення фізичних процесів, що протікають в атомізаторі під час проведення аналізу. Складність гетерогенної системи аналіт–матриця–графітовий атомізатор, недостатня вивченість високотемпературної газофазної і твердофазної атомарної дифузії, величезна різноманітність проб, що аналізуються, вплив матриць і широкий діапазон вимірюваних елементів (близько 70) дотепер не дозволили побудувати адекватну фізичну модель процесів атомізації аналіта в графітовій печі.

Відомо, що в методі атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією, рідка проба дозується на графітову поверхню печі (або платформи), на якій відбувається її термічна обробка й атомізація. При цьому проба знаходиться не тільки на графітовій поверхні, але й, під впливом капілярних сил, може проникати в пори матеріалу печі, внаслідок чого умови атомізації аналіта значно змінюються [1,2]. Розподіл аналіта на поверхні графітової печі і всередині її стінок перед атомізацією - одна з “темних плям” у вивченні методу ЕТААС. Тобто, дослідникам не до кінця відомі початкові умови атомізації, що визначають весь подальший процес.

Мета даної роботи – дослідити розподіл деяких металів, які найчастіше аналізуються, на поверхні й у приповерхневих шарах графітових печей для подальшого використання даної інформації при дослідженні процесів атомізації в электротермічній атомно-абсорбційній спектрометрії.

I. Матеріали і методи

В роботі досліджувався розподіл цинку, срібла і міді на поверхні і в при поверхневих шарах графітових печей ААС.

Дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102, оснащеного багатоканальним рентгенівським спектрометром із хвильовою дисперсією (ХДС) і дисперсією по енергіях (ЕДС), виробництва ВАТ «Selmi» (Україна). Мікрофотографії були отримані в режимі вторинних електронів при прискорюючій напрузі 20 кВ і струмі пучка 10^{-10} А.

Дослідження елементного складу проводилися з використанням ЕДС і ХДС (роздільна здатність, відповідно, 200 еВ і 0,3 нм). Аналіз проводився при прискорюючій напрузі 20 кВ і струмі зонда 3 нА. Час набору спектра – 200 с.

Методика приготування зразків була наступною. Зразки міді, срібла і цинку в 0,1N розчині азотної кислоти поміщалися на піролітичні платформи за допомогою дозатора МД-20 (об’єм проби 20 мкл). Подальша термічна обробка проводилася з використанням атомно-абсорбційного комплексу КАС-120.1 (виробництво ВАТ «Selmi», Україна). Температура печі задавалася програматором і контролювалася вольфрам – ренієвою (W-Re) термопарою.

Температурні режими: для міді – сушіння розчину при 360 К протягом 60 с, піроліз при 1273 К і при 773 К – 30 с, для цинку – сушіння розчину при

360 К протягом 60 с, піроліз при 773 К і при 973 К – 30 с, для срібла – сушіння розчину при 360 К протягом 60 с, піроліз при 773 К і при 973 К – 30 с.

II. Результати і обговорення

Кристалічний графіт являє собою алотропну форму вуглецю, що має шарувату структуру і кристалізується в гексагональній сингонії. σ-електрони утворюють сильний ковалентний зв'язок у площинах, тоді як π-електрони формують слабкі вандерваальсівські зв'язки між площинами. Фізико-хімічні властивості графіту (висока електропровідність, хімічна стійкість і т.д.) дозволяють використовувати його як матеріал для атомізаторів у ЕТААС.

Матеріалом для використаних у даній роботі платформ є піролітичний графіт, отриманий піролізом газоподібних вуглеводнів. Фабрично

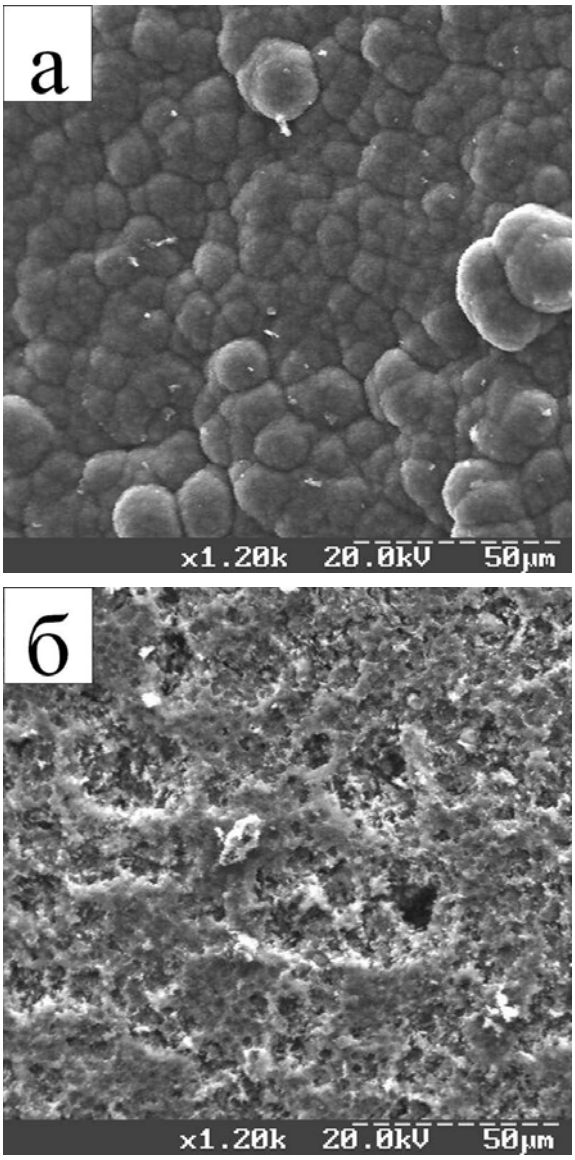

Рис. 1. Поверхня графітової платформи на початку її експлуатації (а) і в стадії зносу (б).

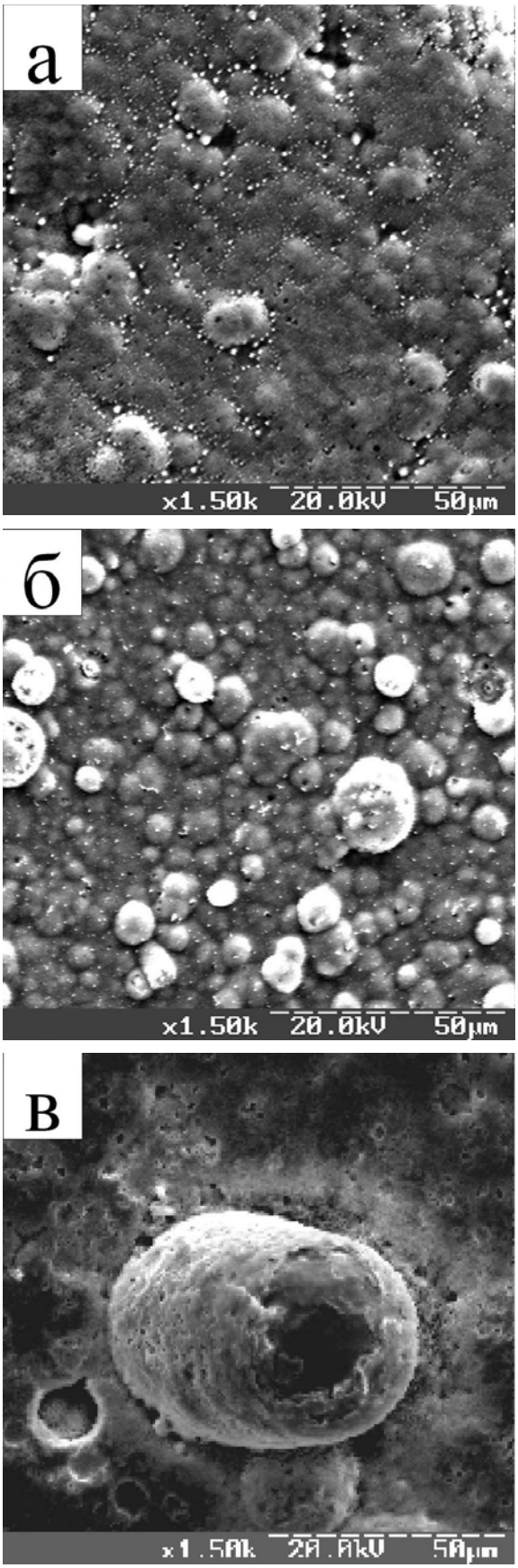

Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення проб міді (а), срібла (б) і цинку (в) на поверхні графіту після стадії піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла і цинку – 773 К).

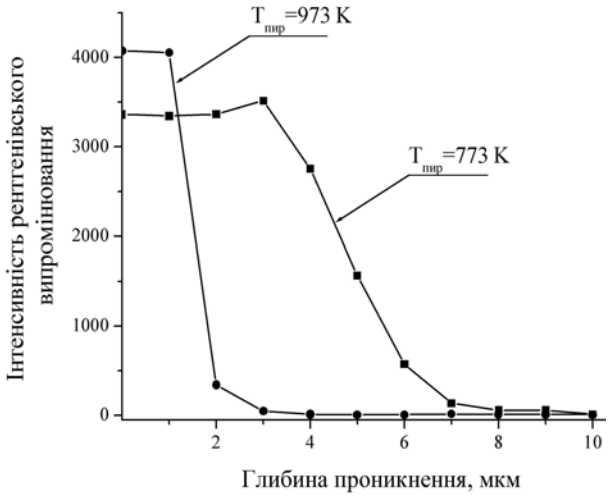

Рис. 3. Профілі розподілу по глибині для цинку в графіті при різних температурах піролізу.

виготовлений пірографіт складається з великого числа неупорядкованих кристалів, згрупованих у макроскопічні зерна. На рис. 1 а зображена поверхня нової пірографітової платформи. Як видно, нова платформа має досить щільне пірографітове покриття, що нагадує, згідно виразу Ортнера [1], цвітну капусту. Початкова пористість пірографіту складає 8-10% [1], а в процесі зношування його пористість збільшується і стає чітко вираженою (рис. 1 б). Структура незношеної графітової платформи дозволяє одержувати чіткі електронно-мікроскопічні зображення частинок проби на її поверхні.

На рис. 2 приведені мікрофотографії проб міді (а), срібла (б) і цинку (в) на поверхні графіту після піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла і цинку – 773 К). Мідь і срібло на поверхні графіту розташовуються у виді часток субмікронного розміру. При цьому срібло розподіляється на поверхні більш рівномірно, а мідь – зосереджується в дефектних областях (тріщинах, нерівностях і т.д.). Розподіл цинку істотно відрізняється. Із рис. 3 в видно, що цинк на графіті розміщується у вигляді досить тонкого шару, причому на нерівностях товщина покриття збільшується. Така різниця в розподілі може бути викликана відмінністю хімічних властивостей елементів Cu, Ag від Zn і, відповідно, видом хімічної сполуки після стадії піролізу. Для з’ясування цієї особливості, був проведений елементний аналіз проб на поверхні графітової печі з використанням рентгенівських мікроаналізаторів. При цьому визначали кількість дозованого елементу-аналіта і кисню, після чого робили перерахунок на вміст його оксидів. Дослідження проводилися після пробопідготовки при температурних режимах, зазначених вище. Матеріальний баланс складу зерен срібла показує, що після піролізу при 773 К срібло вже знаходиться у вигляді металу, а після піролізу при температурі 973 К – частково улетючується з поверхні графіту. Склад зерен міді після піролізу при температурі 773 К показує, що мідь повністю не відновлюється і частково може знаходитися у вигляді оксидів. Після піролізу при 1273 К вміст кисню в пробі вже недостатній для зв'язування всіх елементів в оксиди, тобто оксиди міді повністю відновлюються до елементарної міді. Ці дані підтверджуються мас-спектрометричними дослідженнями [2]. На відміну від срібла і міді, цинк, через міцність зв’язку з киснем, не відновлюється до елементарного металу ні при 773 К, ні при 973 К. Подальшого підвищення температури піролізу робити не можна, тому що цинк починає атомізуватися, що призводить до його втрат, які неприпустимі при аналізі. Таким чином, можна сказати, що характер розташування проби на графітовій поверхні після піролізу залежить від того, в якій хімічній сполуці знаходиться проба.

У роботах [3, 4] було відзначено, що проникнення проби всередину графіту під дією капілярних сил відбувається вже при кімнатній температурі. Також було відзначено, що після нагрівання печі розподіл по глибині змінюється, і для кожного елементу має свої особливості. Наприклад, кадмій після нагрівання повертається до поверхні і накопичується в приповерхневих шарах. При подальшому підвищенні температури відбувається його десорбція з верхніх шарів графіту [4].

Нами було проведене вивчення профілів розподілу по глибині для досліджуваних елементів. На жаль, кількісно отримати профіль розподілу для міді і срібла не вдалося, тому що ці елементи утворюють зерна металу і можуть бути виявлені лише тоді, коли електронний пучок влучить точно в зерно. Однак, дослідження елементного складу в режимі сканування по площі свідчить про наявність цих елементів всередині графіту.

На рис. 3 приведені профілі розподілу по глибині для цинку при різних температурах піролізу. Як видно з рис. 3, при підвищенні температури піролізу глибина проникнення цинку зменшується і росте його концентрація в приповерхневих шарах. Це свідчить про те, що цинк, як і кадмій, при нагріванні легко дифундує (виштовхується з об’єму графіту) назад до поверхні. Така поведінка, швидше за все, обумовлена абсолютною інертністю цинку і кадмію до графіту [4]. На відміну від цинку, срібло, що взаємодіє з графітом, не повертається перед кроком атомізації до поверхневих шарів, а концентрація його зменшується рівномірно по всій глибині графіту [5].

Незважаючи на те, що срібло і мідь є елементами однієї підгрупи і мають схожі фізико-хімічні властивості, при атомізації цих елементів помічені деякі відмінності. При підвищенні концентрації срібла в пробі, в діапазоні ~0.01–0.35 мг/л, максимум атомно-абсорбційного (АА) сигналу зміщується в сторону більш пізніх часів. При подальшому підвищенні концентрації, зміщення максимуму не спостерігається. У той же час положення максимуму АА сигналу міді не залежить від концентрації елементу. У літературі цей ефект пояснюється тим, що на поверхні графіту утворюються мікрокраплі срібла, які випаровуються з дробовим порядком кінетики (тобто ймовірність відриву від краплі для

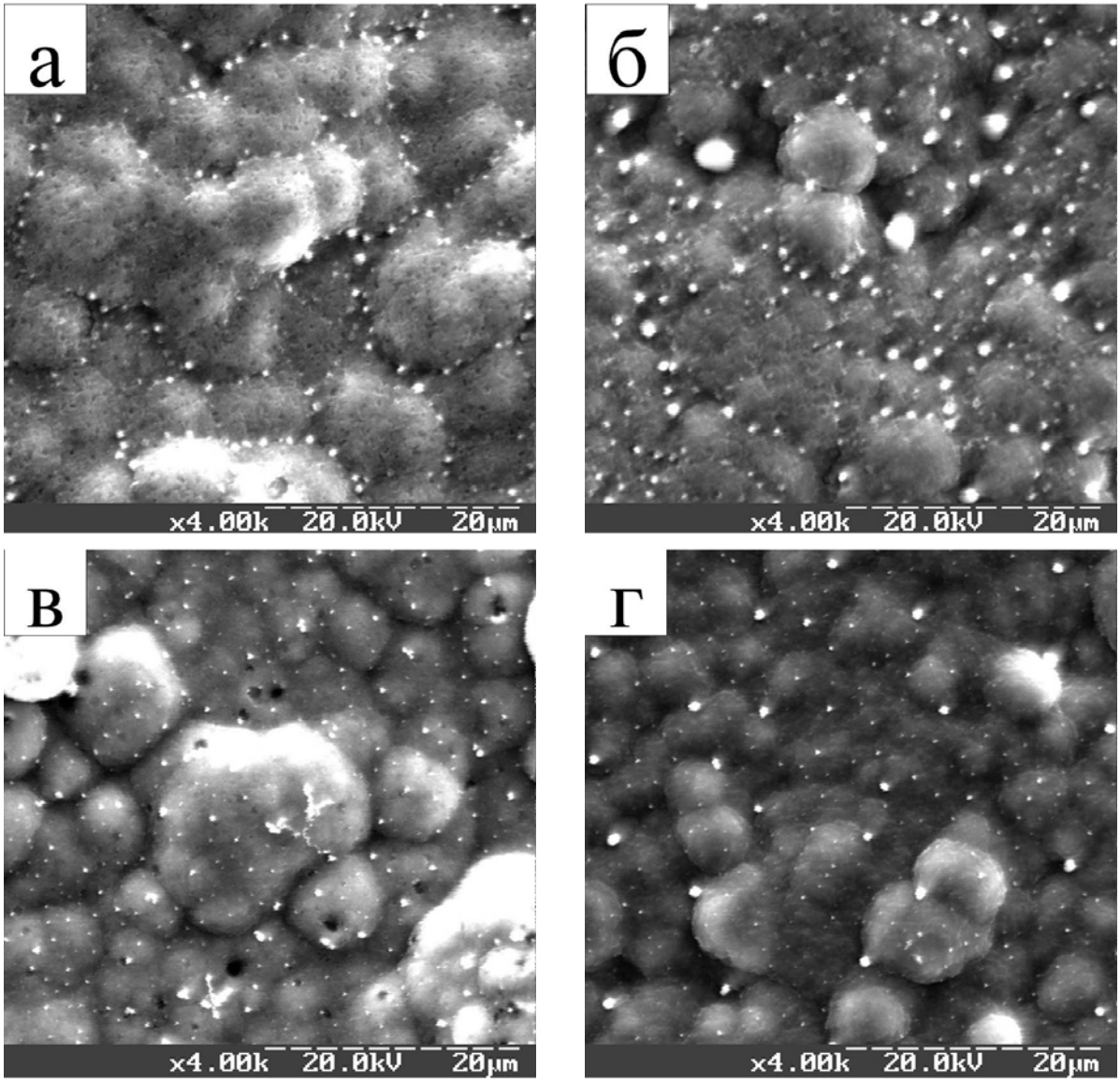

Рис. 4. – Електронно-мікроскопічні зображення проб міді (а, б) і срібла (в, г) на поверхні графіту після стадії піролізу (температура для міді 1273 К, для срібла – 773 К) при різних концентраціях: а, в – 25 мг/л, б, г – 50 мг/л.

кожного атома не однакова). У той же час мідь не утворює мікрокрапель і десорбція відбувається з окремих адатомів і тому має порядок кінетики рівний одиниці. При цьому відзначалося, що при підвищенні концентрації розмір мікрокрапель повинен збільшуватися [6, 7]. Нами було проведене дослідження розподілу проб міді і срібла на поверхні графіту для різних концентрацій. Як видно з рис. 4, і мідь, і срібло утворюють мікрокраплі на поверхні графіту. Тенденція до зростання розмірів зерен при підвищенні концентрації спостерігається також для обох елементів. При цьому, розміри часток міді більші, ніж у срібла (при однакових концентраціях), тому виходить, що дробовий порядок кінетики утворення вільних атомів для міді більш ймовірний, ніж для срібла. Слід зазначити, що наші зразки готувалися для дослідження профілів розподілу по глибині і їхня концентрація значно перевищує діапазон концентрацій, при якому спостерігається зсув максимуму. Тому було проведено додаткове дослідження розподілу проб при концентраціях, що попадають у вищезгадану область. На рис. 5 приведені електронні мікрофотографії проб міді (а) і срібла (б) при концентрації 0.1 мг/л. Як видно, і при малих концентраціях мідь утворює конгломерати більших розмірів, чим срібло. Ці результати ставлять під сумнів той факт, що причиною зміщення максимуму АА сигналу срібла є утворення мікрокрапель проби на поверхні графіту, що випаровуються з дробовим порядком кінетики. Крім цього слід зазначити, що утворення мікрокрапель спостерігається на охолоджених платформах. При реальному аналізі підвищення температури печі до температури атомізації відбувається без проміжного охолодження печі до кімнатної температури (тобто підйом температури починається з температури піролізу).

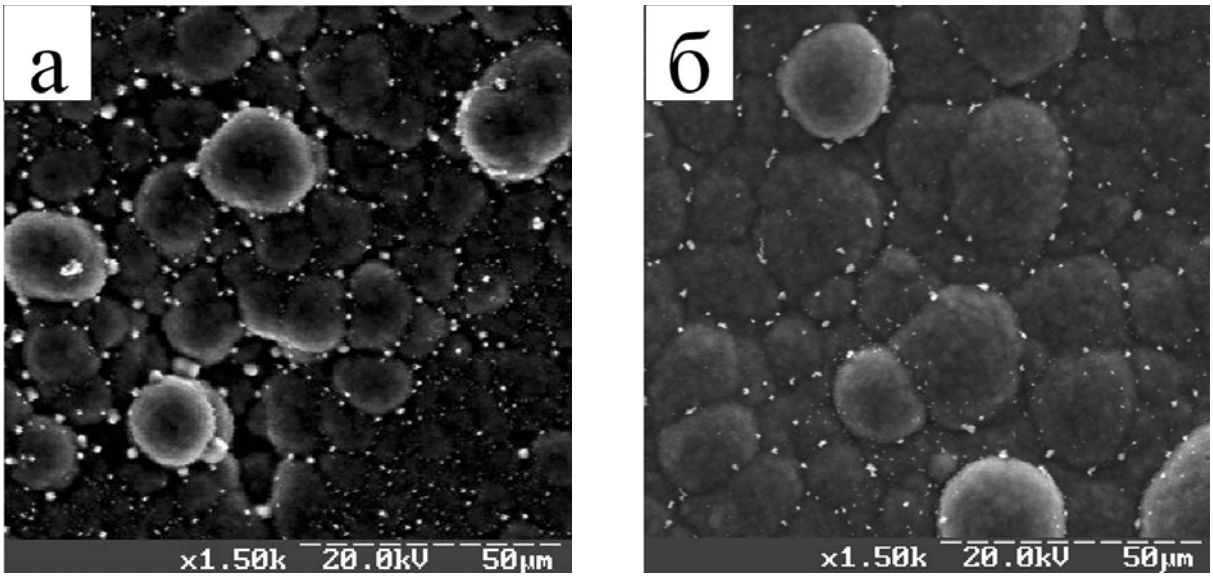

Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення проб міді (а) і срібла (б) на поверхні графіту після стадії піролізу при концентрації в пробі 0.1 мг/л.

Висновки

Вивчення розподілу проб різних елементів на поверхні графіту за допомогою електронної мікроскопії дає корисну додаткову інформацію про процеси, що відбуваються в ЕТААС. Проведені дослідження показали, що розподіл проби залежить від того, у якій хімічній сполуці після стадії піролізу вона перебуває. Мідь і срібло, що після стадії піролізу знаходяться на графіті у вигляді вільного металу, утворюють частки субмікронного розміру. Цинк (знаходиться у вигляді оксиду) утворює тонкий шар на поверхні графіту. При підвищенні концентрації проби (для міді і срібла) максимальний розмір частинок збільшується.

[1] H.M. Ortner, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanium matrices // *Spectrochimica Acta, Part B*, **57,** pp. 243-260 (2002).

[2] Ю.В. Рогульский, А.Н. Бугай, А.Н. Кулик. Влияние пористости поверхности графитовой печи на атомизацию пробы // *Журнал прикладной спектроскопии*, **71**(2), с.259-263 (2004).

[3] C. Eloi, J. Robertson, V.J. Majidi. Rutherford backscattering spectrometry investigation of the permeability of pyrolytically coated graphite substrates // *Applied Spectroscopy*, **51**(2), pp.236-239 (1997).

[4] В.Г. Нагорний, А.С. Котосонов, В.С. Островский и т.д. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода*. Металлургия, М. 336 с. (1975).

[5] V.J. Majidi, R.G. Smith, R.E. Bossio, R.T. Pogue, M.W. McMahon. Observation of pre-atomization events on electrothermal atomizer surfaces // *Spectrochimica Acta, Part B*, **51,** pp. 941-959 (1996).

[6] R.W. Fonseca, J. McNally, J.A. Holcombe. Mechanism of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization // *Spectrochimica Acta, Part B*, **48,** pp. 79-89 (1993).

[7] J. McNally, J.A. Holcombe. Existence of microdroplets and dispersed atoms on the graphite surface in electrothermal atomizers // *Analytical Chemistry*, **59**(8), pp. 1105-1112 (1987).

O.M. Buhay, P.O. Pavlenko, O.M. Kulik, Yu.V. Rogulskiy, L.F. Sukhodub

Investigation of sample distribution on the graphite furnace surface by means of scanning electron microscopy

Institute of Applied Physics NAS Ukraine, 40030, Sumy, Petropavlovskaya Str., 58

The distribution of samples on the graphite surface was studied by scanning electron microscopy. Investigations has shown that the distribution depends on what chemical compound the sample forms after pyrolysis and also on its ability to interact with graphite.