

САКТ-ПТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Сурунович Станислав Александрович

**РАЗРАБОТКА МАЛОГАБАРИТНОГО ЗЕМАНОВСКОГО
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗАТОРА С ГАЗОРАЗРЯДНЫМ
АТОМИЗАТОРОМ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКОСТНЫХ И ВОЗДУШНЫХ
ПРОБ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Ганеев Александр Ахатович

Официальные оппоненты:
д. т. н., проф. Немец Валерий Михайлович
к. х. н., Мосичев Валентин Иванович

Ведущая организация: ФГУП ВНИЦ Государственный Орггический
институт им. С. И. Вавилова

Защита диссертации состоится 23 июня 2005 г.

В 15 час 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по
защите диссертации на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-
Петербургском Государственном Университете по адресу: 199034, Санкт-
Петербург, Университетская наб., д. 7/9, Менделеевский центр, БХА

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А. М.
Горького по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

Автореферат разослан « _____ » _____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. Г. Папсуева

2006-4
13884

2164075

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

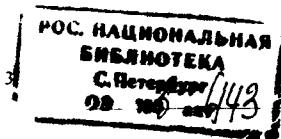
Актуальность темы. В настоящее время, в современной аналитической химии приобрели большую актуальность исследования, направленные на создание аналитических систем, позволяющих измерять содержание элементов в различных средах непосредственно в точке пробоотбора в реальном масштабе времени. Такие системы востребованы при экологическом контроле природных вод и промышленных стоков, контроле загрязнения воздуха, анализе дымовых выбросов. Представляет большой интерес создание анализатора, отвечающего всем вышеперечисленным условиям.

Цель работы. Создание мобильной аналитической системы на основе атомно-абсорбционного спектрометра (ААС) с Зесмановской модуляционной поляризационной спектроскопией с высокочастотной модуляцией поляризации (ЗМПСВМ) в комбинации с тонкостенным металлическим полым катодом (ТМПК) в качестве атомизатора, предназначенной для анализа жидкофазных и газообразных проб в реальном масштабе времени непосредственно в точке пробоотбора.

Научная новизна:

1. Предложен и исследован новый вариант газоразрядного атомизатора с расположением ТМПК ортогонально оптической оси и аксиально относительно магнитного поля атомизатора и обоснованы его преимущества относительно стандартной геометрии расположения ТМПК.
2. Предложена и разработана конструкция системы ввода жидкой пробы в ТМПК без разгерметизации разрядной ячейки.
3. Предложена и разработана высокоэффективная система ударного осаждения аэрозолей в полом катоде. Предложено физическое описание процессов, приводящих к достижению высокой эффективности ударного осаждения аэрозолей.

Практическая ценность. Создан универсальный элементный анализатор для анализа газообразных и жидкофазных проб в реальном масштабе времени. Анализатор обеспечивает возможность определения элементов - загрязнителей воздуха и природных вод на уровне фоновых содержаний. Разработанная система ввода пробы в ТМПК обеспечивает ручной и автоматический ввод пробы без разгерметизации анализатора, причем память системы не превышает 2%.



Положения, выносимые на защиту:

1. Новый вариант газоразрядного атомизатора с расположением ТМПК ортогонально оптической оси и аксиально относительно магнитного поля атомизатора.
2. Новая система ввода пробы в ТМПК без разгерметизации разрядной ячейки.
3. Система высокоэффективного ударного осаждения аэрозолей в полом катоде.
4. Объяснение механизма высокоэффективного ударного осаждения аэрозолей в катоде.
5. Аналитические характеристики разработанного анализатора.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- 1) "The Pittsburgh Conference on analytical chemistry and applied spectroscopy 2002", 2002, New Orleans, USA
- 2) "European Winter Conference of Plasma Spectrochemistry", 2005, Budapest, Hungary

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 печатных работы, из них две статьи, две – в сборниках тезисов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 96 страницах машинописного текста, включая 30 рисунков, 6 таблиц и 100 наименований в списке литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении рассматривается актуальность разработки мобильной аналитической системы на основе ААС с ЗМПСВМ в комбинации с ТМПК.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Данная глава состоит из пяти разделов.

Первый раздел посвящен аналитическим характеристикам, достоинствам и недостаткам АА спектрометров, использующих в качестве атомизатора пламя. Пламя является очень удобным и высокостабильным атомизатором,

обеспечивающим воспроизводимость результатов на уровне 1-2 %. Пламя обеспечивает высокую производительность измерений аналитического сигнала (5-10 сек на 1 измерение). Простота и удобство использования, возможность быстрого анализа широкого круга элементов сделали анализаторы с пламенными атомизаторами достаточно распространенными. Однако, пламя, как атомизатор, имеет и существенный недостаток – недостаточно низкие пределы обнаружения (худшие в 10 – 20 раз по сравнению с электротермическими атомизаторами (ЭТА)). Разнообразие термохимических реакций приводит к возникновению помех при измерении сигнала абсорбции. Кроме того, необходим относительно большой объем пробы для анализа (сравнительно с ЭТА). Существенным недостатком пламенного атомизатора с позиций данной работы является сложность его использования для определения элементов в твердых пробах и аэрозолях. Необходимость использования больших количеств горючих газов, постоянный оперативный контроль, большая масса аналитической системы делают пламенные атомизаторы неприменимыми в решении поставленной задачи.

Второй раздел посвящена анализу характеристик ААС, использующих электротермический атомизатор. По сравнению с пламенной атомизацией, данный метод отличается более низкими (на порядок) пределами обнаружения, уменьшением объема пробы, необходимого для анализа, возможностью регулировки температуры атомизатора, упрощенной пробоподготовкой. Электротермический атомизатор – графитовая печь удовлетворяет большому числу условий, однако, большие размеры, вес и энергопотребление аналитической системы затрудняют создание мобильной системы на его основе. Кроме того, сравнительно небольшой ресурс графитовой печи мешает использованию такой аналитической системы в автоматическом режиме. Что касается анализа воздуха, то метод электростатического осаждения аэрозолей, применяемый в ЭТА, зарекомендовавший себя положительно при использовании в лабораторных анализаторах, обеспечивается достаточно громоздким комплексом оборудования, что неудобно в мобильной аналитической системе.

Третий раздел иллюстрирует достоинства и недостатки АА спектрометров, использующих для атомизации пробы газоразрядные атомизаторы. Эффективным газоразрядным атомизатором является тлеющий разряд в полом катоде при пониженном давлении аргона. Катод представляет собой цилиндр диаметром 5 и длиной 10-12 мм с толщиной стенок 50-100 мкм. Изготавливается ТМПК из тугоплавких металлов - выдерживает порядка 2000 циклов атомизации. Атомизация пробы происходит в течение 3 – 5 с импульсами длительностью 200-250 мкс с частотой 1 кГц и напряжением около

2 кВ. Тлеющий разряд обладает рядом преимуществ, обеспечивающих его применение в элементном анализе растворов:

1. По сравнению с другими методами наблюдаемые матричные эффекты минимальны.

2. Тлеющий разряд отличается небольшим потреблением электрической энергии и малым расходом аргона.

3. Для катода наблюдается эффект самоочистки.

4. В данном методе наблюдается высокая стабильность разряда.

Также возможен анализ аэрозолей, путем их осаждения в ТМПК различными методами.

Сделан вывод, что данный тип атомизатора, обладающий в большой степени достоинствами ЭТА – графитовой печи и не имеющий недостатков последней, удовлетворяет поставленным вначале работы условиям. На его основе возможно создание мобильной аналитической системы, способной производить анализ жидких и воздушных проб непосредственно в точке пробоотбора.

В четвертом разделе приводится обзор процессов, происходящих в ТМПК при газоразрядной атомизации пробы. Процесс ионно-термического распыления и атомизации определяется совместным влиянием ионной бомбардировки и термических процессов. Коэффициент распыления сильнее всего зависит от массы распыляющего иона и от его энергии и в меньшей степени от среднего тока и от температуры ТМПК. Время удержания атомов в аналитической зоне зависит от коэффициента диффузии D , зависящего от температуры газа. В течение атомизации температура газа неравномерно распределена в катоде: внутри ТМПК температура достигает 1500°C и падает до комнатной снаружи атомизатора. Из-за этой неоднородности определяемые атомы быстро диффундируют из внутренней полости ТМПК, где коэффициент диффузии высок, наружу и начинают накапливаться в ограниченном объеме, где температура и, следовательно, коэффициент диффузии резко падают. Таким образом, на торцах катода возникают ловушки, которые определяют время удержания атомов в аналитической зоне и, в значительной степени, чувствительность анализатора.

Пятый раздел посвящен анализу аэрозолей в атомной абсорбции. На сегодняшний момент, для контроля загрязнения атмосферы используют различные накопительные фильтры. Переведенные в раствор тем или иным способом элементы анализируются затем методами элементного анализа. Однако, такие методы анализа не позволяют проводить ни прямой, ни оперативный анализ (за исключением определения ртути). Наличие фонового загрязнения фильтров, особенно распространенными элементами, заставляет

прокачивать большие объемы воздуха в течение продолжительного времени так, чтобы концентрация накопленного на фильтре элемента превысила фоновую концентрацию. Сложная процедура обработки фильгра требует использования стационарных лабораторных помещений.

В последние годы значительно возрос интерес к возможным подходам к решению подобных задач при накоплении аэрозолей воздуха в графитовой печи, служащей атомизатором в АА анализе. В этом случае, в значительной степени удастся решить проблемы потерь и загрязнения аэрозольной пробы. Используемый для этого метод электростатического осаждения обеспечивает практически 100% осаждение аэрозолей в графитовую печь. Однако, большие габариты, масса, газо- и энергопотребление анализаторов с графитовой печью в качестве атомизатора затрудняют их использование при создании мобильной аналитической системы. Сравнительно небольшой ресурс графитовой печи также является серьезным недостатком. Более привлекательным вариантом является осаждение аэрозолей методом ударного осаждения в ТМПК, с последующим определением элементов с помощью АА с ЗМПСВМ. Низкая потребляемая мощность и потенциально малая масса анализатора, основанного на методе ТМПК+ЗМПСВМ делает возможным создание мобильного прибора, позволяющего производить анализ воздуха *in situ*.

2. АТОМИЗАТОР С КОАКСИАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ТМПК

В этой главе исследовались аналитические характеристики системы, в которой ось ТМПК совпадает с оптической осью АА спектрометра так, что излучение проходит сквозь ТМПК, имеющий форму цилиндра. Чувствительность аналитической системы увеличивается при повышении давления балластного газа (аргона) в разрядной ячейке. Максимальное давление в значительной степени определяется материалом ячейки и конфигурацией разряда. В этой главе проводился сравнительный анализ аналитических характеристик системы, получаемых при использовании разрядных ячеек из различных материалов: металла (сталь 12Х18Н10Г) и диэлектрика (кварца КУ-1). Делался выбор между проводящим (служащим анодом) и диэлектрическим (анод – отдельный узел) корпусом разрядной ячейки.

Использование кварцевого корпуса разрядной ячейки привело к стабилизации разряда на катоде (в сравнении с предыдущими работами по ТМПК, в которых корпус ячейки был металлическим) и позволило повысить давление балластного газа до 30 тор. Вместе с тем, чувствительность аналитической системы повысилась недостаточно (Табл.1), а дальнейшее

повышение давления было невозможно вследствие срыва разряда при повышении давления. Также обнаружались следующие недостатки кварцевой разрядной ячейки: сложность изготовления кварцевого корпуса с воспроизводимыми геометрическими характеристиками, появление трещин и потеря герметичности в результате локального перегрева кварцевого корпуса в районе расположения катода, ненадежность системы герметизации.

Металлический корпус позволил достичь давления балластного газа 25 тор. Это оказалось возможным благодаря увеличению внутреннего диаметра ячейки с 12 (в предыдущих работах) до 28 мм. Требуемое для Зесмановской коррекции магнитное поле было обеспечено большими магнитами.

Необходимые пределы обнаружения не были достигнуты. Было высказано предположение, что возникновение микродуг большей частью связано не с взаимным расположением катода и анода, а с расположением катода и направлением магнитного поля.

Табл. 1 Чувствительность аналитической системы (объем пробы 30 мкл)

корпус	абсолютные пределы обнаружения, пг		концентрационные пределы обнаружения, мкг/л	
	Cd	Pb	Cd	Pb
кварцевый	5,5	52	0,17	1,8
металлический	6,8	66	0,19	2,0

3. АТОМИЗАТОР С ОРТОГОНАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ТМШК

В этой главе исследовалась возможность повышения давления балластного газа (чувствительности аналитической системы) с помощью изменения конфигурации разряда.

Магнитное поле, как видно на Рис. 1А приводит к радиальной асимметрии разряда на катоде. Это связано с траекторией движения заряженных частиц в магнитном поле. Скорее всего, микродуги возникают следующим образом: на локальном участке катода при случайном повышении температуры относительно соседних участков, усиливается термоэлектронная эмиссия, что приводит к увеличению скорости ионизации аргона в зоне, примыкающей к этому участку катода. На него усиливается ионный ток и температура еще повышается, т.е. возникает положительная обратная связь, это приводит к возникновению микродуги, когда большая часть тока проходит между анодом и катодом по этому локальному участку плазмы. Катод также

греется только в этом месте. Если мы развернем катод на 90 градусов так, чтобы его ось совпала с направлением магнитного поля, то этим мы сможем убрать неоднородность разряда на катоде и условия для образования микродуг должны ухудшиться.

Рис.1Б иллюстрирует проведенный опыт. Катод измененной конструкции представлял собой полый цилиндр, закрытый с одной из сторон, смещенный с оптической оси к одной из стенок разрядной ячейки. Атомы пробы диффундировали с ТМПК через его открытый торец в зону прохождения аналитического излучения. Как видно из Рис.1Б, радиальная асимметрия разряда на катоде исчезла - это позволяло дальнейшее повышение давления аргона в разрядной ячейке.

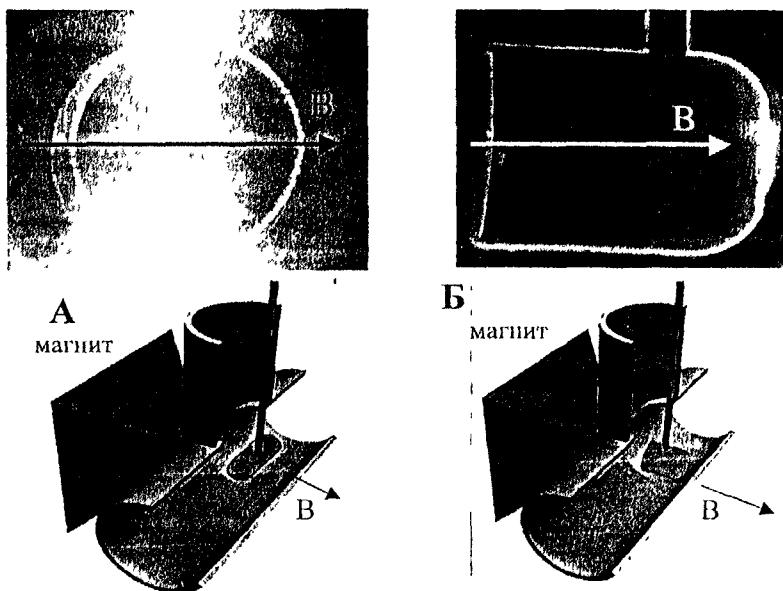


Рис.1 Геометрия разряда при расположении ТМПК ортогонально (А) и аксиально (Б) направлению магнитного поля

Для выбора оптимальных параметров разряда исследовались зависимости сигнала от давления в разрядной ячейке при постоянной скорости прокачки (Рис.2), и от объемной скорости прокачки аргона при постоянном давлении (Рис.3). На основании этих данных выбирались оптимальные значения давления аргона в атомизаторе и скорости его прокачки.

Наличие максимумов на Рис.2 объясняется, по-видимому, следующим образом. Вероятность уноса атомов из области детектирования $A_{\text{выноса}}$ определяется двумя составляющими: вероятностью уноса за счет диффузии $A_{\text{диффузии}}$ и вероятностью уноса за счет конвекции $A_{\text{конвекции}}$

$$A_{\text{выноса}} = A_{\text{диффузии}} + A_{\text{конвекции}} \quad (1)$$

При $A_{\text{конвекции}} > A_{\text{диффузии}}$ вероятность уноса атомов $A_{\text{выноса}}$ существенно возрастает, а время удержания и аналитический сигнал падают, что и объясняет наличие максимумов в приведенных на Рис.2 зависимостях.

Также видно, что максимальный аналитический сигнал наблюдается у различных элементов при разных давлениях, хотя эта разница не очень велика. Это объясняется различием значений коэффициентов диффузии у исследуемых элементов. При большем коэффициенте диффузии для уменьшения концентрации атомов в аналитической зоне требуется большая скорость прокачки аргона. Очевидно, что увеличение массы атомов должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии и сдвигу максимума аналитического сигнала в сторону меньших давлений.

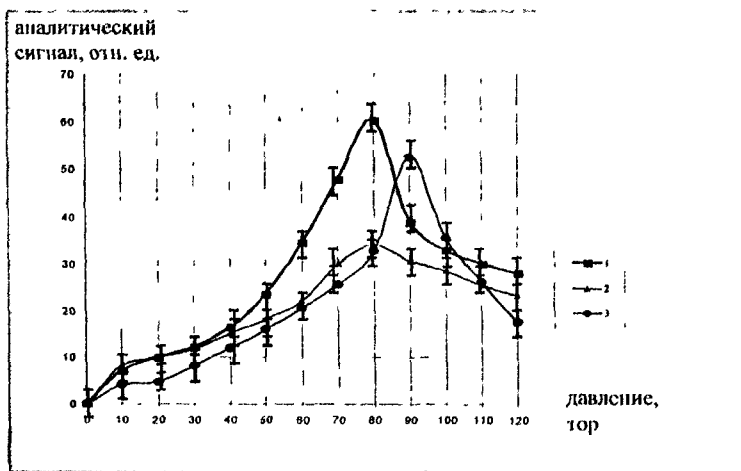


Рис.2 Зависимость аналитического сигнала от давления в разрядной ячейке Cd (1,2) и As (3), объемная скорость потока 65-84 мл/мин (1,3), 105 мл/мин (2)

Из Рис.3 видно, что аналитический сигнал не зависит от скорости потока вплоть до 90 мл/мин. В этом случае концентрация атомов в газовой фазе определяется балансом между скоростью распыления пробы с поверхности и диффузией атомов на стенки атомизатора. При скоростях прокачки свыше 90 мл/мин аналитический сигнал падает. Это объясняется появлением

конкурирующего процесса – уноса атомов из детектируемой области вследствие высокой скорости потока аргона.

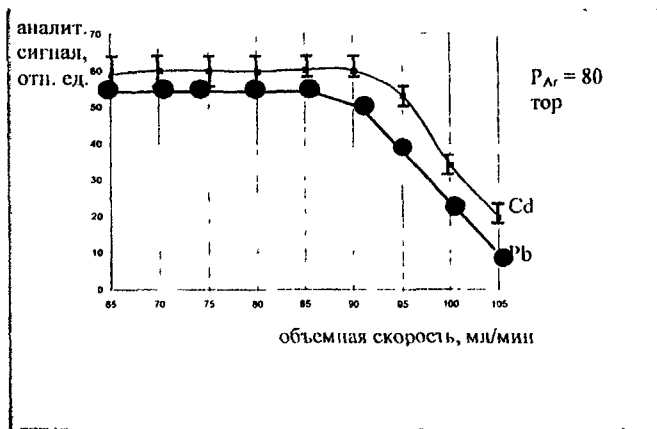


Рис.3 Зависимость аналитического сигнала от скорости потока аргона. Cd.

При оптимальных параметрах давления в атомизаторе и объемной скорости потока, были определены пределы обнаружения (Табл.2). Как и следовало ожидать, пределы обнаружения оказались хуже, чем для атомно-абсорбционных спектрометров с ЭТА. Это связано с меньшими временами удержания атомов в аналитической зоне при используемых в ТМПК давлениях – 80-100 тор по сравнению с атмосферным давлением в графитовой печи. Однако, они достаточны для использования в аналитических системах, где важной характеристикой является способность определять фоновые содержания элементов.

Табл.2 Пределы обнаружения для системы ТМПК-ЗМПСВМ.

Элемент	Абсолютные пределы обнаружения, пг	Концентрационные пределы обнаружения (объем пробы 30 мкл), мкг/л	Фоновые содержания элементов в природных водах, мкг/л
As	140	5	1 - 5
Mn	9	0,3	0,1 - 20
Pb	11	0,35	1 - 60
Cd	1,1	0,04	0,1 - 10

Изменение геометрических характеристик катода в совокупности с применением ортогонального расположения ТМПК относительно оптической оси ААС позволили поднять чувствительность аналитической системы до достаточного уровня. Аналитические характеристики усовершенствованной системы отвечают поставленной задаче.

4. СИСТЕМА ВВОДА ПРОБЫ В ТМПК

В этой главе рассматривается ввод пробы в ТМПК, а затем проводится анализ эффективности двух вариантов ввода жидкой пробы в аналитическую систему, позволяющих автоматизировать ее работу.

Кагод изготавливался из молибдена ($T_{пл} = 2622^{\circ}\text{C}$). В разрядной ячейке он устанавливался на ниобиевом капилляре ($d_{\text{капил}} = 0,5 \text{ мм}$, $T_{\text{пл}} = 2415^{\circ}\text{C}$). Эта пара металлов была выбрана, исходя из того, что рабочая температура ТМПК может достигать 1500°C и более. Вольфрам и тантал не могли быть использованы в связи с трудностью их обработки.

В ходе исследования системы ТМПК – капилляр выявилась следующая проблема - в диапазоне давлений аргона 0,5 – 110 тор в капилляре возникал микрополостной разряд, при этом резко падал ток на катоде, уменьшались температура катода и, соответственно, скорость распыления. Кроме срыва процесса атомизации, это приводило также к разрушению капилляра. Уменьшение внутреннего диаметра ниобиевого капилляра эффекта не дало. Для решения проблемы было предложено вводить в капилляр 2-3 гора гелия. Коэффициент диффузии электронов в гелии значительно больше коэффициента диффузии электронов в аргоне – в результате, концентрация электронов в капилляре в атмосфере гелия существенно меньше, чем в аргоне. В результате, в используемом диапазоне давлений аргона, микрополостной разряд в капилляре не возникал.

Задача ввода дозированного объема жидкости в вакуум не проста и требует создания специальных систем. Проба должна вводиться в ТМПК без разгерметизации системы, с минимальным эффектом памяти и потерями на транспортировку, обеспечивая возможность как ручного так и автоматического ввода. В настоящей работе были исследованы две системы ввода пробы: *система ввода пробы с краном-дозатором* и *«капиллярная» система ввода пробы*. Первая система сходна по принципу действия с хроматографическим краном, но имеет в своей основе не полиимидные пластины, а сапфировые. Полированные поверхности должны были обеспечивать герметичность при повороте пластин друг относительно друга. Следует отметить следующие недостатки системы: память системы ввода пробы и потери пробы при транспортировке достигали 14%, при попадании пылевых частиц между

соприкасающимися поверхностями терялась герметичность системы, было невозможно плавное изменение объема вводимой пробы, сравнительно велик расход анализируемой жидкости. Система требовала серьезной доработки, повышения качества сопряжения деталей. В связи с имеющейся возможностью радикально изменить конструкцию системы ввода пробы, уйдя от вышеперечисленных недостатков, первая система не дорабатывалась. В ряде работ упоминалось, что атомизация пробы происходит с разной интенсивностью по длине ТМПК. Видеосъемка процесса ввода пробы в ТМПК показала неравномерность смачивания стенок катода. Для увеличения воспроизводимости анализов, на молибденовый катод была электролитически осаждена плагина, у которой угол смачивания (10^0) меньше угла смачивания молибдена (15^0). Съемка процесса ввода пробы показала равномерное смачивание стенок катода пробой. Более равномерное распределение пробы по катоду привело к улучшению воспроизводимости до 7%.

Было решено разработать альтернативную систему ввода пробы, которая позволила бы избавиться от дозирующей петли и сапфировых пластин, как элементов, несущих в себе большую часть недостатков системы ввода пробы с краном-дозатором. Общий вид т.п. «капиллярной» системы ввода пробы представлен на рис. 4.1. В ее основе – кварцевый капилляр ($d_{\text{капилр}} = 230$ мкм), по которому, без значимых потерь на сорбцию, подается проба в ТМПК. Система силиконовых уплотнений позволяет вводить в ниобиевый капилляр гелий. В данной системе эффект памяти и потери системы ввода пробы составили менее 2%.

Необходимость использования вакуумного зажима (Рис.4.1) существенно увеличивает площадь поверхности силиконовых уплотнений, контактирующую с пробой. Уменьшить ее возможно с помощью т.п. «газового затвора». Гелий подается в тройник с таким избыточным давлением, чтобы газ поступал не только в ниобиевый капилляр, но и выходил в небольшом количестве из полипропиленового наконечника – конуса ввода пробы. Расход гелия увеличивается при этом на 10 – 15%. Схема «газового затвора» представлена на Рис.4.2. Из Рис.4.2а видно, что в случае, когда гелий не подается в систему, в кварцевый капилляр засасывается проба. Если затем начать подавать в систему гелий под достаточно высоким давлением (Рис.4.2б), то часть гелия пойдет в ниобиевый капилляр, часть в кварцевый капилляр, а часть создаст в конусе ввода пробы давление больше атмосферного, что будет препятствовать поступлению воздуха в разрядную ячейку.

Работоспособность системы с газовым затвором была подтверждена практически. Количественно изменение эффекта памяти при использовании «газового затвора» по отношению к «капиллярной» системе без газового затвора не удалось определить, так как оно находилось в пределах

экспериментальной ошибки. «Газовый затвор» подводит к созданию автоматизированной системы ввода пробы, при которой открытие и закрытие затвора регулируется путем автоматического изменения входного давления гелия, а объем пробы зависит от времени «отпирания» системы ввода пробы.

Созданная капиллярная система ввода пробы полностью отвечает сформулированным в начале главы требованиям – не требует разгерметизации разрядной ячейки при вводе пробы в ТМПК, обеспечивает память и потери при вводе пробы не более 2%. Данная система ввода позволяет работать с пробой объемом 5 – 30 мкл, обеспечивает возможность как ручного так и автоматического ввода. Система удобна в обращении и не требует постоянного оперативного контроля.

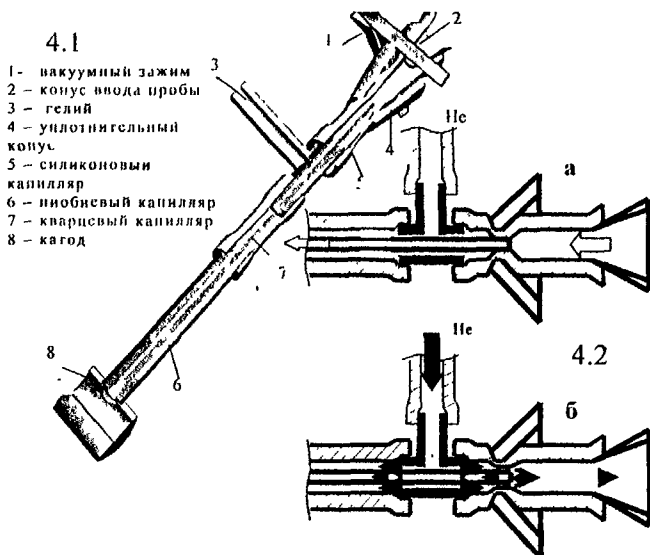


Рис. 4 «Капиллярная» система ввода пробы в ТМПК

5. АНАЛИЗ АЭРОЗОЛЕЙ, ОСАЖДЕННЫХ УДАРНЫМ СПОСОБОМ В ТМПК

В этой главе предложена и проверена эффективность анализа аэрозолей, при осаждении их в ТМПК ударным методом. Созданная система ввода пробы дает возможность накапливать аэрозоли в ТМПК, засасывая воздух через

ниобиевый капилляр ($d_{\text{внутр}}=500$ мкм, $l=100$ мм). Для оперативного накопления аэрозолей в ТМПК можно использовать методы электростатического и ударного осаждения. Последний своей простотой предпочтительней в мобильной аналитической системе. Однако, его эффективность, в обычных условиях, когда осаждение аэрозолей в ТМПК ведется при давлениях близких к атмосферному и скорости 2-7 м/с, не превышает 20%. Поскольку эффективность осаждения в значительной степени определяется линейной скоростью газового потока и давлением в катодe, а прокачивание воздуха через капилляр позволяло уменьшить давление до 60-80 тор и повысить скорость до 100 м/с, то можно было ожидать значительного увеличения эффективности осаждения аэрозолей.

Для оценки эффективности ударного осаждения можно было использовать в качестве опорного измерительного средства накопительные фильтры, но большое время накопления является существенным недостатком. Было проведено параллельное определение содержания ряда элементов в воздухе с помощью АА спектрометра МГА-915, оборудованного системой электростатического осаждения аэрозолей и с помощью исследуемой системы. Измерения проводились параллельно – в одном помещении, в одно и то же время. Эффективность осаждения аэрозолей с помощью анализатора МГА-915, ранее определенная с помощью сравнения со стандартной процедурой осаждения аэрозолей на фильтре составила практически 100%, что позволило использовать этот спектрометр в качестве опорного измерительного средства. Эффективность ударного осаждения оказалась весьма высокой $= 74 \pm 9\%$ и практически не менялась при изменении условий внешней среды. Такая эффективность позволяет проводить анализ аэрозолей с помощью поправочного коэффициента 1,3. В Табл.3 представлены пределы обнаружения и диапазон определяемых концентраций для ряда элементов, определенные методом ударного осаждения аэрозолей в ТМПК. Как видно из таблицы, пределы обнаружения рассматриваемой аналитической системы позволяют даже при сравнительно небольших временах накопления аэрозолей (порядка 20 мин.) определять фоновые содержания элементов в воздухе.

Полученные результаты позволяют говорить о возможности создания аналитической системы, обеспечивающей эффективный анализ аэрозолей в режиме. Такая аналитическая система, очевидно, будет эффективна при анализе дымовых выбросов

Табл.3 Пределы обнаружения и диапазоны определяемых концентраций в воздухе для ряда элементов.

Элемент	Концентрация в лабораторном воздухе, нг/м^3	Концентрационные пределы обнаружения для времени накопления = 20 мин, нг/м^3	Диапазон определяемых концентраций, нг/м^3
Mn	2-12	0.2	0.2 - 2000
Pb	0.5-6	0.3	0.3 - 3000
Cd	0.3 - 6	0.15	0.15 - 1000
Cu	20-120	0.4	0.4 - 4000
Se	<0.5	2	2 - 15000
Fe	20-50	0.3	0.3 - 4000
Cr	2-5	0.3	0.3 - 3000

Созданный прототип аналитической системы позволяет создать систему со следующими техническими характеристиками:

Масса	12-18 кг
Габариты	1000 x 300 x 300 мм
Средняя потребляемая мощность	200 Вт
Мощность, в импульсе атомизации	300 Вт
Расход аргона	80 мл/мин
Расход гелия	5 мл/мин

ВЫВОДЫ

1. Разработан и исследован новый вариант газоразрядного атомизатора с расположением ТМПК ортогонально оптической оси и аксиально относительно магнитного поля атомизатора. Использование ортогональной геометрии расположения ТМПК позволяет снизить пределы обнаружения в 7-10 раз по сравнению со стандартной геометрией ТМПК.
2. Создана и опробована система ввода пробы в ТМПК без разгерметизации разрядной ячейки. Система обеспечивает ручной и автоматический ввод пробы в кагод с памятью менее чем 2%.
3. Разработана система ударного осаждения аэрозолей в полом катоде с эффективностью осаждения 74%.

4. Предложено объяснение механизма высокоэффективного ударного осаждения аэрозоль в катод.
5. Полученные аналитические характеристики разработанного анализатора позволяют определять фоновые содержания элементов в природных водах и воздухе.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах.

Статьи:

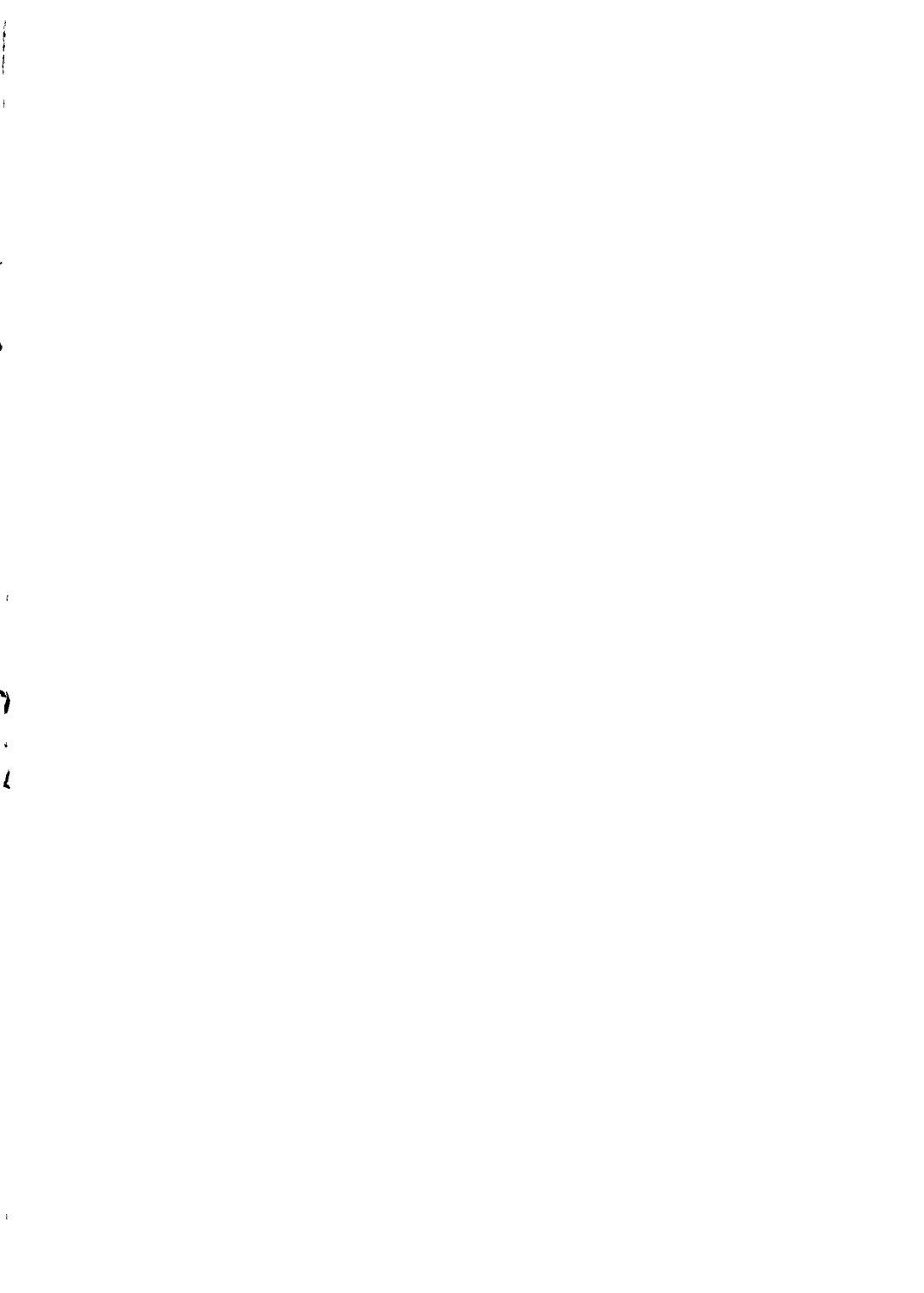
- 1) S Potapov, E. Izrailov, V. Vergizova, M. Voronov, S. Suprunovich, M. Slyadnev and A. Ganeev. Pulsed glow discharge in thin-walled metallic hollow cathode. Analytical possibilities in atomic and mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom., 2003, V. 18, P. 564-571
- 2) А. А. Гансев, С. А. Супрунович. Новые возможности газоразрядной атомизации для анализа растворов и воздуха // Весник СІІБІУ. Сер. 4, 2004, вып.4, С. 127-129

Тезисы докладов:

- 1) Vergizova V.S., Gancev A.A., Suprunovich S.A., Kovaleva A.A., Shuvaev I.V. "Zeeman Atomic Absorption Spectroscopy with High Frequency Modulation with Thin-Walled Metallic Hollow Cathode as a Base of New Mobile and Monitoring System". Proceedings of the conference "Pittcon 2002", 2002, New Orleans, USA
- 2) Ganeev A.A., Skudra A., Suprunovich S.A., Zorina N. "A new high pressure glow discharge pulsed atomizer for Zeeman spectrometry". Proceedings of the conference "European Winter Conference of Plasma Spectrochemistry", 2005, Budapest, Hungary

Подписано в печать 19.05.2005 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. листов 0,93. Тираж 100 экз. Заказ № 17.

ЦОП типографии Издательства СПбГУ
199061, С-Петербург, Средний пр., д.41.



№ 11058⁴

РНБ Русский фонд

2006-4

13884