

УДК 543.42

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ ОБРАБОТКИ

© Н. И. Золотарева, Ж. П. Бурмий, В. А. Хвостиков¹*Статья поступила 29 мая 2015 г.*

Изучен механизм действия углеродных нанотрубок (УНТ) как спектроскопической добавки на характер испарения элементов из электрода дуги постоянного тока при их определении в графитовом порошке. Разработан способ регистрации кривых испарения элементов из кратера электрода дуги постоянного тока с помощью фотоэлектрической системы регистрации эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС), включающий периодическую регистрацию промежуточных спектров эмиссии в течение всего времени испарения и соответствующую математическую обработку результатов измерения.

Ключевые слова: эмиссионные спектры; дуговой разряд; фотоэлектрическая регистрация; кривые испарения; углеродные нанотрубки.

Несмотря на многообразие современных методов анализа дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) до сих пор находит широкое применение в аналитической практике благодаря своей доступности, умеренной стоимости оборудования, простоте выполнения и низкой себестоимости анализа, а также достаточно высокой чувствительности. Кроме того, этот метод незаменим при анализе нерастворимых и труднорастворимых объектов. Вторую жизнь дуговой АЭС дало появление коммерческих фотоэлектрических систем регистрации эмиссионных спектров (фотоэлектронных кассет), основанных на твердотельных детекторах, таких как фотодиоды или ПЗС. Такие системы более чувствительны, просты в эксплуатации и позволяют автоматизировать эксперимент.

Одним из способов повышения чувствительности дуговой АЭС является использование спектроскопических добавок. Введение добавки в анализируемую пробу способствует росту интенсивности спектральных линий определяемых элементов и, следовательно, снижению пределов их обнаружения. Добавки подразделяют на химически инертные и химически активные [1]. Наибольшее влияние на интенсивность спектральных линий элементов оказывают химически активные добавки, однако в ряде случаев оказывается целесообразным использовать химически инертные добавки. В работе [2] мы предложили применять углеродные нанотрубки (УНТ) в качестве новой химически инертной спектроскопической добавки с целью увеличения интенсивности спектральных линий и снижения пределов обнаружения ряда элементов в дуге постоянного тока. Установлено, что эффектив-

ность использования УНТ в качестве добавки обусловлена их высокой летучестью. Введение этой добавки способствует увеличению скорости испарения определяемых элементов из кратера электрода дуги за счет их соулетучивания с УНТ. Было показано, что использование УНТ в качестве спектроскопической добавки позволило снизить пределы определения (C_{lim}) ряда элементов в графите на порядок величины и более. (Под C_{lim} имеется в виду нижняя граница определяемых содержаний).

Целью настоящей работы является изучение зависимости эффективности влияния УНТ как спектроскопической добавки на испарение элементов из кратера электрода дуги постоянного тока от способа обработки УНТ, а также разработка программы фотоэлектрической регистрации кривых испарения для оптимизации процесса измерения параметров спектра элементов в процессе их испарения из электрода.

Используемые в работе УНТ синтезировали в нашем институте методом каталитического пиролиза паров этанола [3]. При этом УНТ осаждались на поверхности никелевого катализатора, который после синтеза отмывали кислотами. После отмывки катализатора УНТ промывали дважды деионизированной водой, высушивали и просеивали через сито. Затем для увеличения сорбционной емкости УНТ подвергали окислительной модификации с помощью конц. HNO_3 в автоклаве при 120 °С в течение одного часа.

В работе использовали дуговой эмиссионный спектрограф PGS-2 с решеткой 651 штр/мм и обратной линейной дисперсией 0,74 нм/мм. Источником возбуждения спектра служила дуга постоянного тока (10 А). Спектры регистрировали с помощью фотоэлектронной кассеты с ПЗС в диапазоне 210 – 380 нм. Кривые испарения элементов строили по результатам

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия; e-mail: zol@iptm.ru

регистрации спектров с экспозициями по 5 с до полного испарения пробы из канала электрода. Пробу набивали в нижний электрод (анод) с кратером глубиной и диаметром 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Для исследования использовали различные УНТ: немодифицированные, модифицированные с помощью конц. HNO_3 и модифицированные, но прокаленные при 450 °С.

Характер испарения элементов из электрода дуги в присутствии добавки УНТ и без добавки изучали путем построения кривых испарения, которые представляют собой зависимость интенсивности спектральных линий элементов от времени испарения. При фотографической регистрации спектров данные для кривых испарения получают, передвигая кассету с фотопластинкой через каждые 5 или 10 с с момента зажигания дуги и до полного испарения элемента из кратера электрода. Фотоэлектрическая регистрация спектров является более удобной, быстрой и чувствительной и позволяет работать одновременно в широком диапазоне длин волн.

Поэтому для изучения характера испарения элементов из электрода дуги постоянного тока в присутствии спектроскопической добавки УНТ использовали систему регистрации эмиссионных спектров на основе ПЗС, разработанную нами ранее [4, 5]. В настоящее время для регистрации спектров применяют различные фотоэлектрические детекторы. Среди них широкое применение в нашей стране находит многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), использующий фотодиодные линейки [6, 7]. Однако, с нашей точки зрения, регистрация на ПЗС имеет ряд преимуществ перед используемыми в МАЭС фотодиодными линейками, в частности, по уровню шумов считывания аналитического сигнала и по скорости считывания, что приводит к улучшению метрологических характеристик анализа [4].

Система регистрации спектров представляет собой фотоэлектронную кассету, состоящую из 8 линеек ПЗС Sony ILX511, управляемых двумя микропроцессорами. Спектральное разрешение системы регистрации, соответствующее дисперсии спектрометра, составляет 0,01 нм. Время накопления сигнала ПЗС (т.е. время между последовательными считываниями) может регулироваться в диапазоне от 5 до 500 мс, что обеспечивает расширенный динамический диапазон измерения интенсивности спектральных линий. В стандартном режиме работы спектр накапливается в памяти микропроцессора в течение заданного времени интегрирования, а затем через последовательный интерфейс RS-232 передается в персональный компьютер для обработки. Работа системы регистрации в режиме измерения кривых испарения имеет свои особенности, связанные с тем, что периодически (с периодом от 1 до 5 с) требуется передавать промежуточные спектры на персональный компьютер.

Однако даже при максимальной скорости передачи данных интерфейса RS-232 115 200 бит/с время передачи полного спектра составляет порядка 4 с, что является неприемлемым. Таким образом, для регистрации кривых испарения необходимо либо увеличить скорость передачи данных, либо сохранять все измеренные промежуточные спектры в памяти микроконтроллера, что невозможно сделать в пределах конфигурации имеющегося в наличии микроконтроллера. Для изучения динамики испарения элементов без физической перестройки системы регистрации спектров был предложен алгоритм, суть которого заключается в следующем: в реальных условиях при регистрации кривых испарения нет необходимости передавать весь спектр полностью, а достаточно передать только его фрагменты, содержащие линии исследуемых элементов. Таким образом, время передачи данных может быть сокращено на 1,5 – 2 порядка величины, что составляет уже менее 100 мс. Для реализации этого алгоритма компьютерные программы как микропроцессора, так и персонального компьютера были модифицированы таким образом, что перед началом регистрации в микропроцессор передается информация о положении и ширине подлежащих интегрированию фрагментов спектра, а во время измерения в персональный компьютер передаются спектры только этих фрагментов. При этом передача осуществляется входящим в состав микроконтроллера универсальным асинхронным устройством ввода-вывода, работающим автономно и не потребляющим ресурсы центрального процессора, что позволяет не прерывать процесс регистрации спектра на время передачи данных. После окончания интегрирования весь накопленный спектр целиком передается в персональный компьютер. Таким образом, в результате зарегистрированы как полный эмиссионный спектр, так и динамика изменения интенсивности спектральных линий исследуемых элементов в процессе испарения. Для каждой спектральной линии зависимость интенсивности от времени выводится на экран в виде графика. В качестве объекта анализа при изучении влияния различных УНТ на скорость испарения и интенсивность спектральных линий элементов был выбран графитовый порошок, поскольку он широко используется в дуговом атомно-эмиссионном анализе как коллектор примесей, и снижение пределов определения (C_{lim}) в нем различных элементов является актуальной задачей. Ранее [2] нами было установлено, что максимальное увеличение интенсивности спектральных линий элементов наблюдается в присутствии 5 % добавки УНТ. Столько же УНТ вносили в графитовый порошок и в данной работе.

На рис. 1 приведены кривые испарения Hf, Cd, Mn и Mo из графита без добавки и в присутствии 5 % масс. УНТ, модифицированных с помощью конц. HNO_3 . Видно, что введение УНТ способствует более быстрому испарению элементов из кратера электрода

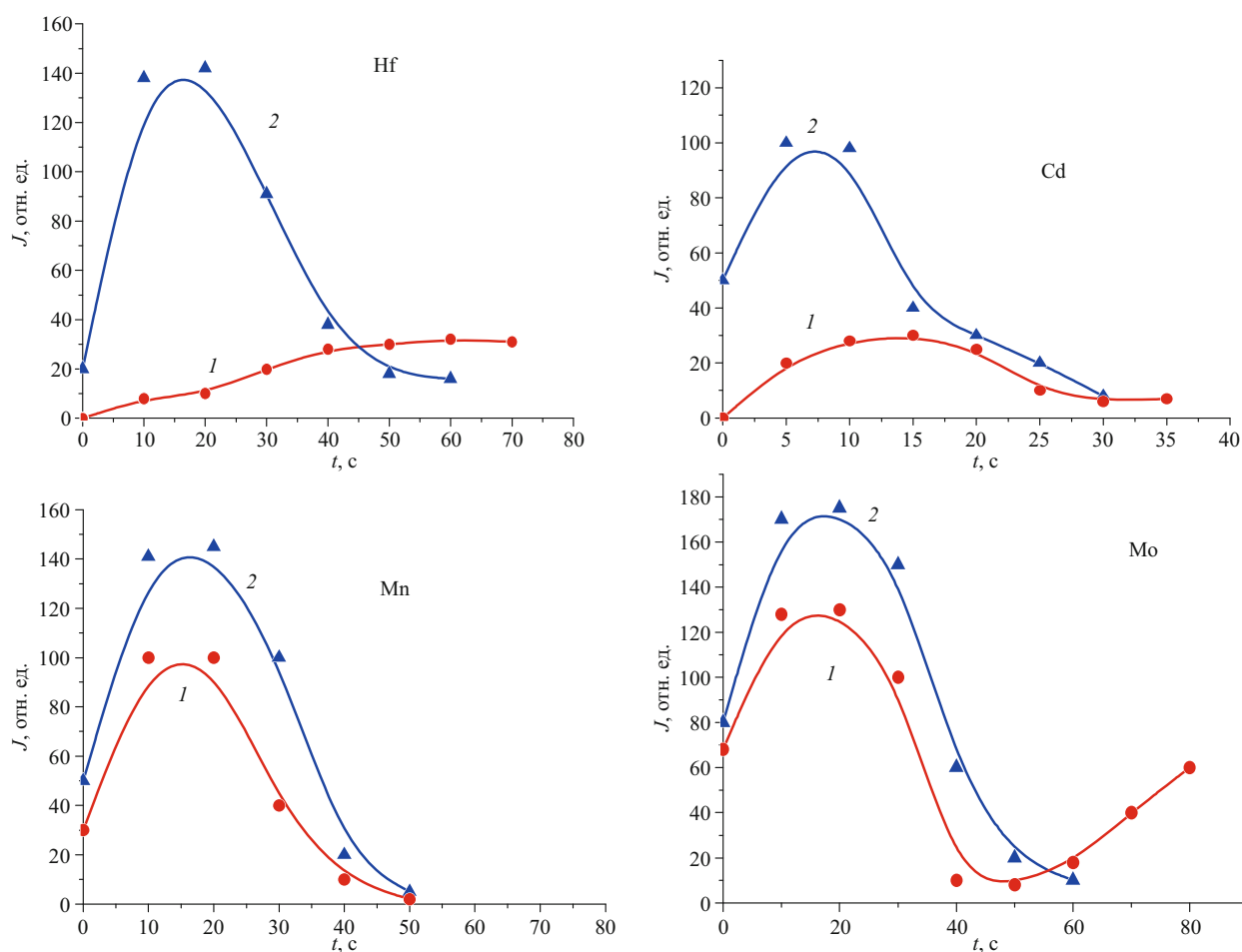


Рис. 1. Зависимость интенсивности аналитических линий Hf, Cd, Mn, Mo от времени их испарения из кратера электрода дуги постоянного тока: 1 — без добавки; 2 — с 5 % модифицированных УНТ

за счет их соулетучивания с быстро испаряющейся добавкой. При этом наблюдается рост интенсивности спектральных линий элементов, что способствует снижению пределов их определения.

Для того, чтобы выяснить, чем определяется летучесть УНТ из кратера электрода — исключительно их мелкодисперсным состоянием или введением в них кислородсодержащих групп в процессе их модификации с помощью конц. HNO_3 , изучили влияние на испарение элементов как модифицированных с кислородсодержащими группами, так и немодифицированных УНТ. Кроме того, для сравнения исследовали влияние УНТ, модифицированных с помощью конц. HNO_3 , но прокаленных затем при 450°C в течение 20 мин с целью удаления кислородсодержащих групп.

На рис. 2 приведены кривые испарения элементов из графитового порошка в присутствии УНТ различных типов. Видно, что в присутствии модифицированных УНТ элементы испаряются из электрода немного быстрее, чем в присутствии немодифицированных и прокаленных УНТ, т.е. введение кислородсодержащих групп в процессе модификации незначительно увеличивает летучесть УНТ. Из рис. 2 также видно, что максимальная интенсивность спектральных линий эле-

ментов наблюдается в присутствии немодифицированных УНТ.

В таблице приведены пределы определения Cd, Hf, Mn и Mo в графитовом порошке без добавки, а также в присутствии модифицированных и немодифицированных УНТ. Пределы определения элементов (C_{lim}) оценивали по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью [8].

Из приведенных данных видно, что введение УНТ в качестве добавки способствует снижению пределов определения элементов в графитовом порошке примерно на порядок величины, причем их значения в присутствии модифицированных и немодифицированных УНТ практически одинаковы. Исходя из этого можно сделать вывод, что высокая скорость испарения УНТ из электрода дуги и, следовательно, эффективность как спектроскопической добавки определяется в основном их мелкодисперсным состоянием, а не введением кислородсодержащих групп в процессе модификации.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние УНТ на испарение ряда элементов из кратера электрода дуги постоянного тока в зависимости от способа обработки УНТ. Показано, что эффективность УНТ как спектроскопической до-

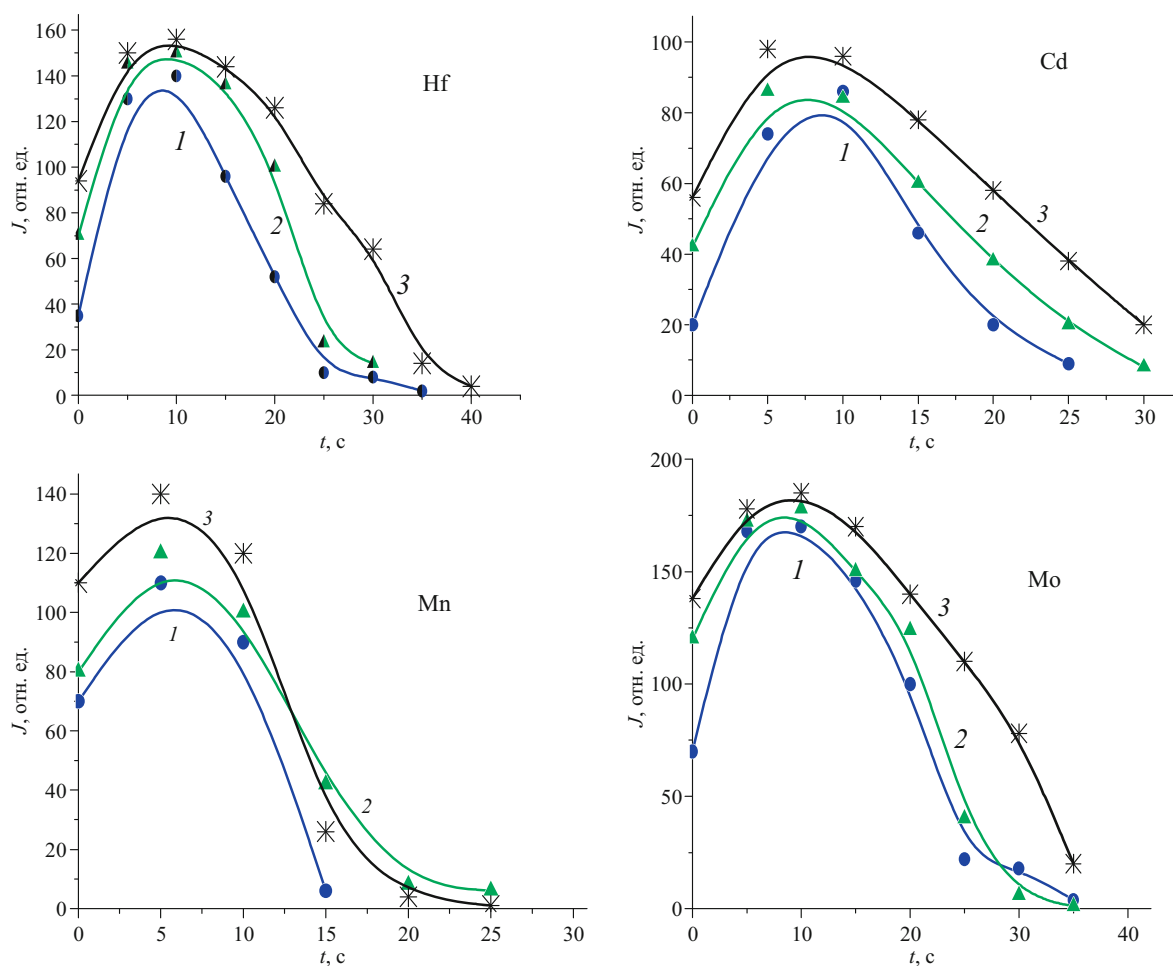


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитических линий Hf, Cd, Mn, Mo от времени их испарения из кратера электрода дуги постоянного тока: 1 — добавка 5 % модифицированных УНТ; 2 — добавка 5 % прокалённых УНТ; 3 — добавка 5 % немодифицированных УНТ

бавки определяется не введением в них кислородсодержащих групп в процессе модификации, а исключительно их мелкодисперсным состоянием, поэтому в качестве добавки можно использовать как немодифицированные, так и модифицированные УНТ. Для оптимизации процесса получения необходимых спектральных параметров процесса испарения элементов был разработан способ фотоэлектрической регистрации кривых испарения элементов в дуге постоянного тока, основанный на периодической регистрации промежуточных спектров эмиссии в течение всего време-

ни испарения и соответствующей математической обработке результатов измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 381 с.
2. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Использование углеродных нанотрубок в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектроскопической добавки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 23 – 25.
3. Редькин А. Н., Кишин В. А., Малияревич Л. В. Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе / Неорг. материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 284 – 287.
4. Бурмий Ж. П., Золотарева Н. И., Хвостиков В. А., Гражулене С. С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26 – 29.
5. Бурмий Ж. П., Золотарева Н. И., Хвостиков В. А., Гражулене С. С. Расширение линейного динамического диапазона фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 9 – 13.
6. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Пак А. С. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 104 – 109.
7. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.

Пределы определения элементов (C_{lim}) в графитовом порошке без добавки и в присутствии 5 % добавки немодифицированных и модифицированных УНТ ($n = 10$, $P = 0,95$)

Элемент	Предел определения (C_{lim}), % масс.		
	Без добавки	С добавкой 5 % УНТ	
		немодифицированных	модифицированных
Cd	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Hf	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Mo	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

8. Экспериандова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229 – 234.

REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 381 p. [in Russian].
2. Zolotareva N. I., Grazhulene S. S. Ispol'zovanie uglerodnykh nanotrubok v dugovom atomno-émissionnom analize v kachestve spektroskopicheskoi dobavki [The use of carbon nanotubes as a spectroscopic additive in an arc atomic emission analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 2. P. 23 – 25 [in Russian].
3. Red'kin A. N., Kipin V. A., Malyarevich L. V. Sintez uglerodnykh voloknistykh nanomaterialov iz parov étanola na nikel'evom katalizatore / Neorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 3. P. 284 – 287 [in Russian].
4. Burmii Zh. P., Zolotareva N. I., Khvostikov V. A., Grazhulene S. S. Fotoélektricheskaya registratsiya émissionnykh spektrov na osnove pri-
borov s zaryadovoi svyaz'yu [Photoelectric registration of emission spectra using charge transfer devices] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 6. P. 26 – 29 [in Russian].
5. Burmii Zh. P., Zolotareva N. I., Khvostikov V. A., Grazhulene S. S. Rasshirenie lineinogo dinamicheskogo diapazona fotoélektricheskoi registratsii émissionnykh spektrov [Expanding of the linear dynamic range of the photoelectric registration of emission spectra] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 3. P. 9 – 13 [in Russian].
6. Labusov V. A., Popov V. I., Put'makov A. N., Pak A. S. Mnogoélementnye tverdotel'nye detektory izlucheniya bol'shogo razmera dlya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza / Analit. Kontr. 2005. Vol. 9. N 2. P. 104 – 109 [in Russian].
7. Labusov V. A., Popov V. I., Put'makov A. N., Bekhterev A. V., Selyunin D. O. Analizatory MAÉS i ikh ispol'zovanie v kachestve sistem registratsii i obrabotki atomno-émissionnykh spektrov / Analit. Kontr. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110 – 115 [in Russian].
8. Éksperiandova L. P., Belikov K. N., Khimchenko S. V., Blank T. A. Eshche raz o predelakh obnaruzheniya i opredeleniya / Zh. Analit. Khim. 2010. Vol. 65. N 3. P. 229 – 234 [in Russian].