

## **PRZYKRYWKA DO PIONOWEGO WPROWADZANIA KAPILARY ABSORPCJOMETRU DO TEFLONOWEGO NACZYNIA KRATEROWEGO I JEJ ROLA W ANALIZACH IZOLATÓW WĘGLIKOWYCH I MIĘDZYMETALICZNEJ FAZY $\gamma'$ METODĄ AAS**

WYCIŚLIK Andrzej  
Politechnika Śląska, Katedra Metalurgii  
40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

W pracy opisano nowe rozwiązanie techniczne - przykrywkę do pionowego wprowadzania kapilary spektrometru absorpcji atomowej do naczynia teflonowego podczas analiz małych objętości roztworów próbek. Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem tej modyfikacji w technice wstrzykowej w połączeniu z płomieniową metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) do określania składu chemicznego izolatów międzymetalicznej fazy  $\gamma'$  otrzymanych z wieloskładnikowych stopów na osnowie niklu oraz izolatów węglkowych uzyskanych z nieledeburtycznych stali narzędziowych.

### **WPROWADZENIE**

W analizach chemicznych izolatów, z uwagi na zwykle niewielką ilość materiału do badań, wszelkie prace należy wykonywać w sposób dobrze zaplanowany i bardzo oszczędny. W takich przypadkach bardzo pomocnym rozwiązaniem okazuje się zastosowanie zmodyfikowanej wersji metody absorpcji atomowej, tj techniki wstrzykowej. Sposób wykonywania oznaczeń płomieniową metodą absorpcji atomowej, wykorzystujący specjalnie skonstruowane naczynia umożliwiające wprowadzenie małych

ilości próbek, rzędu 50-100  $\mu\text{l}$  (w ekstremalnych warunkach nawet mniejszych od 50  $\mu\text{l}$ ), bez strat do płomienia określa się mianem techniki wstrzykowej lub iniekcyjnej [1-3]. Wykonywanie oznaczeń zawartości pierwiastków tą techniką w porównaniu z rutynową metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ma swoje uzasadnienie w następujących przypadkach: małej ilości próbki przeznaczonej do badań np. w medycynie, biologii, toksykologii – materiałów (np. złoto, platyna), stąd konieczność ograniczenia do minimum wielkości próbki oraz możliwości bezpośredniego wprowadzania do płomienia roztworów bardzo stężonych, których sumaryczne stężenie soli przekracza 2 %, a nawet 5 %, np. przez zastosowanie odpowiednio wysokiej odważki próbki w celu obniżenia granicy oznaczalności analizowanych pierwiastków. Zastosowanie tak stężonych roztworów w konwencjonalnej płomieniowej metodzie absorpcji atomowej nie jest możliwe ze względu na zatykanie się kapilary spektrometru, a także "zarastanie" szczeliny palnika, co w praktyce nie pozwala na prowadzenie pomiarów, a w przypadku płomienia acetylen - podtlenek azotu grozić może nawet wybuchem.

W ramach prowadzonych badań, nad określaniem składu chemicznego izolatów skonstruowano przystawkę (przykrywkę) umożliwiającą pionowe wprowadzanie kapilary spektrometru absorpcji atomowej do teflonowego naczynia kraterowego celem zassania odmierzonej ilości próbki (rzędu 50-100  $\mu\text{l}$ ) bez strat do płomienia oraz w sposób zapewniający ciągłość zasysania tej odmierzonej porcji przy wykonywaniu oznaczeń pierwiastków płomieniową metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) [5].

Praktyczną wartość opracowanej przykrywki w sensie analitycznym sprawdzono, analizując izolaty węglkowe i międzymetalicznej fazy  $\gamma'$ . Doboru tych grup izolatów dokonano, biorąc pod uwagę wcześniej realizowane prace naukowo-badawcze [2-4, 7-9].

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA TECHNIKI PRACY Z MAŁYMI OBJĘTOŚCIAMI ROZTWORÓW PRÓBEK I PROPONOWANE ROZWIĄZANIE

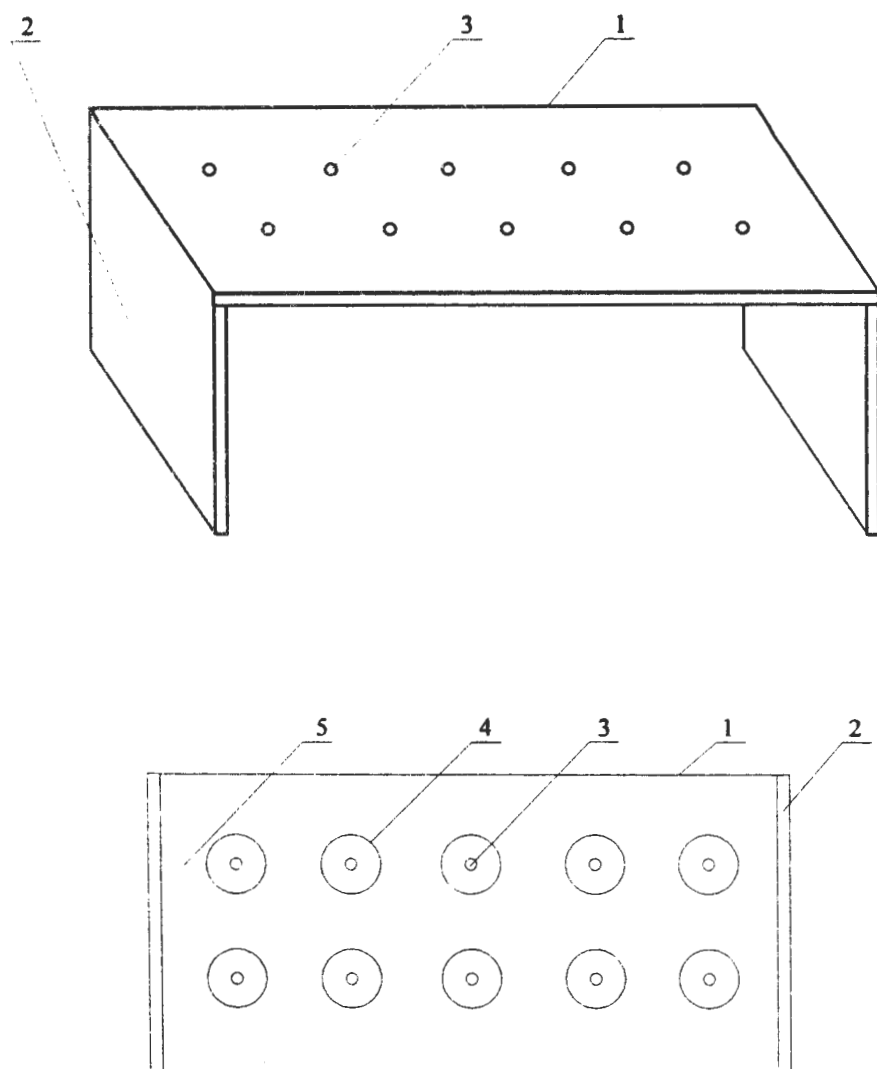
Do przeprowadzania oznaczeń zawartości pierwiastków techniką wstrzykową (iniekcyjną) stosuje się różne specjalnie skonstruowane naczynia teflonowe. Jednym z najczęściej stosowanych jest naczynie teflonowe posiadające na górnej powierzchni wgłębienia stożkowe, o kątach rozwarcia zwykle powyżej  $80^\circ$  i średnicy kilkunastu milimetrów. Każde wgłębienie (krater) posiada pojemność umożliwiającą wprowadzanie zwykle od kilkudziesięciu do kilkuset mikrolitrów analizowanych roztworów. Wgłębienia w naczyniach teflonowych napienia się jednakowymi porcjami roztworów próbek analizowanych, roztworów wzorcowych i próbek ślepych. Wprowadzanie do płomienia roztworów z poszczególnych wgłębień (kraterów) następuje przez odpowiednie zanurzanie kapilary w taki sposób, aby cała porcja roztworu została zassana. Tym sposobem nie zawsze można uzyskać dokładne i odtwarzalne, gdyż okazuje się, że czynnikiem posiadającym w tej mierze podstawowe znaczenie są kwestie techniczne

związane z właściwym wprowadzaniem kapilary do poszczególnych wgłębień naczynia teflonowego. Końcówka kapilary powinna być bowiem utrzymana w położeniu pionowym, prostopadłym do dna wgłębienia i wprowadzona w jego środek. Zbyt silne lub energiczne włożenie kapilary może spowodować jej zagięcie, co od razu objawia się zmianą wysokości mierzonego sygnału, a zbyt słabe zanurzenie kapilary prowadzi do niecałkowitego zassania odmierzonej porcji roztworu, to z kolei prowadzi już do grubych błędów pomiarów. Nietrafienie kapilarą w środek krateru prowadzi bądź do niecałkowitego zassania odmierzonej ilości roztworu, bądź do nieciągłości w zasysaniu. W celu wyeliminowania tych negatywnych zjawisk skonstruowano specjalną przykrywkę wykonaną z pleksi lub polistyrenu z odpowiednio wywierconymi otworami, w kształcie mostka, charakteryzującą się tym, że wywiercone otwory znajdują się dokładnie nad środkami wgłębień w naczyniu teflonowym, a ściany boczne przykrywki obejmujące naczynie teflonowe, zapewniają stałe i stabilne położenie przykrywki. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 1 (1a - kształt przykrywki w rzucie poziomym, 1b - przykrywka nałożona na naczynie teflonowe). Ponadto w celu zapewnienia dokładnego wprowadzenia kapilary spektrometru do dna wgłębienia, aby zassać całą odmierzoną ilość roztworu, do ścianki zewnętrznej kapilary naklejono mały sztywny pierścień, stanowiący skuteczną blokadę zapobiegającą zagięciu kapilary.

Wykonanie przykrywki z pleksi lub polistyrenu, dzięki ich przezroczystości pozwala na stałą obserwację zasysania odmierzonych porcji roztworów.

## APARATURA I WARUNKI POMIARÓW

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrometrów absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer modele 503 i 603 z wyposażeniem do pracy zarówno w płomieniu acetylen -powietrze, jak i acetylen - tlenek diazotu. Generatorami promieniowania były lampy z katodami wnekowymi Intensitron. Przy oznaczaniu poszczególnych pierwiastków zastosowano ciśnienia wyjściowe i przepływy gazów zgodnie z instrukcją producenta aparatury [6], każdorazowo jednak regulowano przepływy gazów tak, aby uzyskać maksymalny stabilny odczyt absorbancji. Wszystkie zastosowane w badaniach odczynniki posiadały stopień czystości cz.d.a. Do każdej operacji używano wody dwukrotnie przedestylowanej. Podstawowe roztwory wzorcowe analizowanych pierwiastków sporządzono z metali o czystości 99,5 % [7]. Otrzymane roztwory próbek i wzorców przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych.



Rys.1. Schematyczne przedstawienie przykrywki do pionowego wprowadzania kapilary spektrometru do naczynia teflonowego

1. mostek 2. ściany boczne 3. otwory 4. naczynie teflonowe 5. wgłębienia (otwory) w naczyniu teflonowym

Odważkę izolatu 20 mg fazy  $\gamma$  roztwarzano w 15 ml mieszaniny kwasów  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HF}$  :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ., ogrzewając w razie potrzeby łagodnie na płycie grzewczej aż do całkowitego rozтворzenia izolatu. Po całkowitym rozтворzeniu się izolatu dodano 10 ml  $\text{HCl}$  i zawartość zlewki odparowano ostrożnie do sucha. W przypadku oznaczania kobaltu w izolatach fazy  $\gamma$  operację tę powtórzono. Następnie splukano ścianki zlewki teflonowej niewielką ilością wody i dodano 2 ml kwasu chlorowodorowego oraz 1 ml kwasu fluorowodorowego. Roztwór ogrzano do rozpuszczenia soli, ochłodzono do temperatury pokojowej i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 ml, wprowadzono 0,2 g fluoru amonu, dopełniono wodą do kreski i dokładnie wymieszano.

Do roztwarzania izolatów węglkowych odważkę 20 mg roztwarzano w autoklawie teflonowej w mieszaninie kwasów (10 ml  $\text{HCl}$  + 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 3 ml  $\text{HF}$ ). Po rozтворzeniu roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 ml.

Do oznaczania zawartości poszczególnych pierwiastków w obydwu grupach izolatów stosowano następujące linie analityczne: Cr - 357,9 nm; Mo - 313,3 nm i 317,0 nm (izolaty węglkowe, stężenia od 5 do 20 %); Ti - 365,3 nm; Nb - 334,4 nm; Ta - 271,5 nm; V - 318,4 nm; Fe - 372,0 nm; W - 400,9 nm; Al - 309,3 nm; Co - 240,7 nm i 352,7 nm (faza  $\gamma$ , stężenia od 2 do 10 %). Szczegółowe schematy analityczne oznaczania poszczególnych pierwiastków przedstawiono w pracach: izolaty węglkowe [8] i faza  $\gamma$  [2]. Uwzględniając oddziaływania międzypierwiastkowe w analizie chemicznej izolatów metodą AAS [9,10] do wzorcowania przygotowano kilka serii syntetycznych roztworów wzorcowych o składzie chemicznym zbliżonym do próbek analizowanych, z uwzględnieniem proporcji poszczególnych składników, jakie występowały przy stosowanych odważkach izolatów.

W przeprowadzonych badaniach stosowano 100  $\mu\text{l}$  porcje roztworów. Do dokładnego i szybkiego odmierzenia i rozcieńczania roztworów w zadanym stosunku stosowano porcjomierz z automatycznym rozcieńczaniem firmy Hamilton. Wgłębienia w naczyniach teflonowych zapełniano roztworami w następującej kolejności: próbka ślepa, roztwór wzorcowy, a następnie na przemian próbka badana, próbka ślepa i co pięć pomiarów znowu roztwór wzorcowy. Po wykonaniu tej czynności na naczynia teflonowe nakładano przykrywki umożliwiające pionowe wprowadzanie kapilary spektrometru do poszczególnych wgłębień, celem zassania bez strat odmierzonej porcji i ich atomizację.

## WYNIKI I Dyskusja

Uzyskane wyniki, których część przykładowo zamieszczono w tablicy 1 (izolaty międzymetalicznej fazy  $\gamma$ ) i tablicy 2 (izolaty węglkowe), w pełni potwierdzają przydatność przykrywki umożliwiającej pionowe wprowadzanie kapilary spektrometru absorpcji atomowej do wgłębień w naczyniach teflonowych celem zassania odmierzonej porcji roztworów.

Tablica 1. Wyniki analizy chemicznej izolatu fazy  $\gamma$  konwencjonalną metodą AAS i techniką iniekcijną.

Pierwiastki	Zawartość, [% wag]				
	Al	Ti	Mo	Cr	Nb
konwencjonalna metoda AAS	7,67	1,29	2,56	4,52	4,51
technika iniekcyjna z przykrywką	7,64	1,27	2,53	4,49	4,45

Tablica 2. Wyniki analizy chemicznej izolatu fazy węglkowej konwencjonalną metodą AAS i techniką iniekcijną.

Pierwiastki	Zawartość, [% wag]				
	Mo	Cr	Ti	Nb	V
konwencjonalna metoda AAS	13,7	1,85	26,2	14,7	3,97
technika iniekcyjna z przykrywką	13,6	1,82	26,0	14,5	3,95

Otrzymane wyniki badań zweryfikowano statystycznie, dokonując porównania dwóch średnich z zastosowaniem testu t-Studenta [11]. Niżej, podano jedynie przykładowo sposób oceny wyników oznaczania Al w izolacie fazy  $\gamma$ . Liczba oznaczeń równoległych była jednakowa i wynosiła w każdym przypadku 5. Odchylenia

standardowe też były bardzo zbliżone i wynosiły odpowiednio  $s_A = 0,0294$  (konwencjonalna metoda AAS) oraz  $s_B = 0,0303$  (technika iniekcyjna). Ponieważ  $n_A = n_B = n$  do oceny porównania dwóch średnich zastosowano kryterium:

$$\frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{s_A^2 + s_B^2}{n-1}}}$$

Liczba stopni swobody wynosi  $2n - 1$ , a więc dla poziomu istotności  $(1-\alpha)=0,95$  wartość  $t_k$  odczytana z tablicy wynosi 2,306. Obliczona według podanego kryterium wartość  $t$  wynosi 1,43. Przez porównanie stwierdzamy, że  $t=1,43 < t_k = 2,306$ , czyli że wartość obliczona jest mniejsza od wartości krytycznej dla wybranego poziomu istotności; różnicę 0,03 % można zatem wyjaśnić obecnością przypadkowych błędów oznaczania. Stwierdzono, że różnice w pozostałych uzyskanych wynikach analiz obydwu izolatów nie są statystycznie istotne i wynikają jedynie z błędów przypadkowych.

Opracowana przykrywka używana w technice iniekcyjnej jest rozwiązaniem skutecznym i niedrogim. Może być używana również w analizach innych materiałów wykonywanych techniką iniekcyjną w połączeniu z płomieniową metodą absorpcji atomowej. Zaprojektowana przykrywka jest alternatywnym rozwiązaniem w odniesieniu do wcześniej opracowanej i zastosowanej w badaniach izolatów przenośnej przewodnicy kapilary [3].

*Praca wykonana jest w ramach projektu badawczego nr 7 T08A 049 12 finansowanego przez KBN w latach 1997-2000.*

## LITERATURA

1. D.C. Manning: Aspirating small volume samples in flame atomic absorption spectrometry, *At. Absorption Newslett.* 14, 1975, 99-102.
2. A. Wyciślik: The analysis of carbide and intermetallic  $\gamma'$  phase isolates in nickel alloys by means of injection method of flame atomic absorption spectrometry, *Mikrochim. Acta* I, 1987, 201-209.
3. A. Wyciślik, J. Jurczyk, H. Albrecht: Przewodnica kapilary do oznaczania zawartości pierwiastków za pomocą techniki iniekcyjnej, Patent PRL, Wzór użytkowy W-79212.
4. A. Wyciślik: Zagadnienia metodyczne zastosowania atomowej spektrometrii absorpcyjnej do określania składu chemicznego izolatów, *Rudy i Metale Nieżelazne* 40, 1995, 194-198.

5. A. Wyciślik, R. Sosnowski: Przykrywka do pionowego wprowadzania kapilary spektrometru absorpcji atomowej podczas analiz małych objętości roztworów próbek, Urząd Patentowy RP, zgłoszenie W-107 301 z mocą od dnia 1997.11.19.
6. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk CT 1985.
7. A. Wyciślik: The investigation of the chemical composition determination of intermetallic  $\gamma'$  phase isolates by AAS method using a single specific standard, *Chemia Analityczna* (w druku).
8. J. Richter, A. Wyciślik, J. Cwajna: Preparation of carbide isolates of new high-speed steel for analysis by atomic absorption spectrometry, *Mikrochim. Acta* (w druku).
9. A. Wyciślik: Some interelement interferences in the chemical analysis of intermetallic  $\gamma'$  phase isolates using AAS method, *Mikrochim. Acta* 125, 1997, 297-300.
10. B. Welz: *Atomabsorptionsspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
11. K. Ecksclager: *Błędy w analizie chemicznej*, PWN Warszawa 1974.

**Using a Polystyrene Glass Cover to Provide Control to a Horizontal Capillary Atomic Absorption Spectrometer in a Teflon Crater Container: Its role in the Analysis of Carbide and Intermetallic  $\gamma'$  Phase Isolates using the AAS Method**

In this work a new technical solution—a polystyrene glass cover to provide control to a horizontal capillary atomic absorption spectrometer in a teflon crater container is used during the analysis of small volumetric samples. The results of the research show that under these modifications, the injection technique in connection with a flame atomic absorption spectrometer (AAS) is used to determine the chemical composition of intermetallic  $\gamma'$  phase isolates and carbide isolates. The  $\gamma'$  phase isolates were obtained from high temperature nickel-base alloys and the carbide isolates from non ledeburitic high-speed steel.