

51

Int. Cl. 2

G 01 N 21/54

52 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 19 936 C 3

Handwritten mark resembling a stylized '7' or 'J' with an arrow pointing upwards.

11

Patentschrift 24 19 936

21

Aktenzeichen: P 24 19 936.8-52

22

Anmeldetag: 25. 4. 74

43

Offenlegungstag: 27. 11. 75

44

Bekanntmachungstag: 22. 7. 76

45

Ausgabetag: 3. 3. 77

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Vorrichtung zum Untersuchen von Proben mittels flammenloser Atomabsorptionsmessung

73

Patentiert für: Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den Bundesminister für Forschung und Technologie, 5300 Bonn

72

Erfinder: Sperling, Klaus-Richard, Dr., 2000 Hamburg

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: Nichts ermittelt

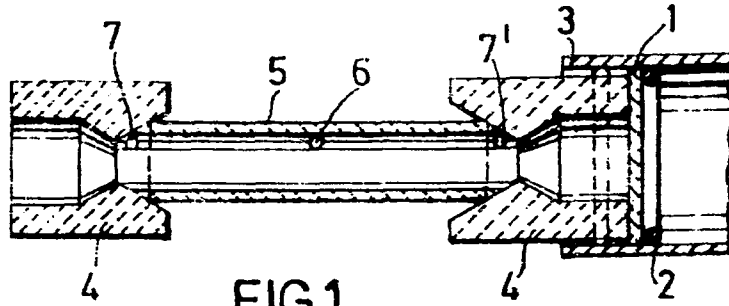


FIG. 1

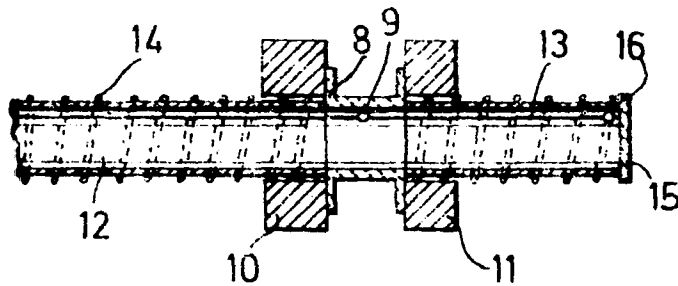


FIG. 2

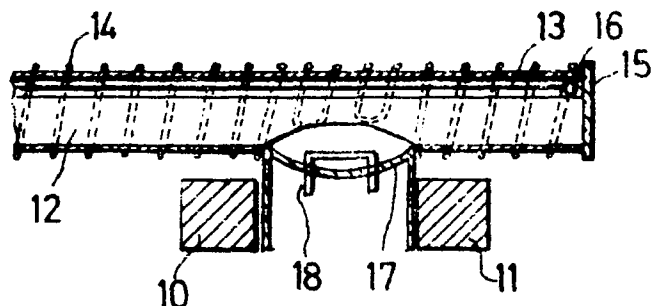


FIG. 3

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Untersuchung von Proben mittels flammenloser Atomabsorptionsmessung, bei welchem die Probe in einem rohrförmigen Probenraum durch elektrische Aufheizung auf hohe Temperaturen zu einer Atomwolke atomisiert und ein Meßstrahlenbündel durch die Atomwolke hindurchgeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der rohrförmige Probenraum (5, 13) einseitig mit einem optisch durchlässigen Fenster (1, 15) verschlossen ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fenster (1, 15) den Probenraum (5, 13) gasdicht (2) verschließt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar neben dem Fenster (1, 15) eine Eintrittsöffnung (16) für das Schutzgas vorgesehen ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenraum durch ein langgestrecktes Rohr (13, 8, 14) mit einem bevorzugten Verhältnis von Länge zu Innendurchmesser von mehr als 8 : 1 gebildet ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich der rohrförmige Probenraum (13, 8, 14) über den die Atomisierung bewirkenden Beheizungsabschnitt (8) hinaus erstreckt.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich beidseitig an den die Atomisierung bewirkenden Beheizungsabschnitt (8) zwei Rohrabchnitte (13, 14) anschließen.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sich an den Atomisierungsabschnitt (8) anschließenden Rohrabchnitte (13, 14) mit einer Beheizung (14) versehen sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Probenraum (13, 14) unter der Probeneinflüßöffnung eine radiale trogförmige Ausnehmung (17) mit einem Heizleiter (18) vorgesehen ist.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Untersuchung von Proben mittels flammenloser Atomabsorptionsmessung, bei welchem die Probe in einem rohrförmigen Probenraum durch elektrische Aufheizung auf hohe Temperaturen zu einer Atomwolke atomisiert und ein Meßstrahlenbündel durch die Atomwolke hindurchgeleitet wird.

Es ist bekannt, daß Proben zum Zwecke der Bestimmung ihres Schwermetallgehaltes in einem glühenden, durch ein inertes Gas geschützten Graphitrohr atomisiert und dann photometrisch vermessen werden können (vgl. B. Welz: »Atomabsorptionsspektralphotometrie«, 1972, Verlag Chemie, Weinheim). Die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Messung hängt entscheidend davon ab, wie schnell die gesamte Probe atomisiert wird und wie lange im Vergleich dazu die Atomwolke im Strahlengang festgehalten werden kann. Jedes freigesetzte Atom wird infolge Gasströmung und Thermodiffusion sehr schnell aus dem Rohr hinausgetrieben. Die mittlere Verweilzeit im Rohr ist sogar kürzer als die Zeitspanne, die zur

vollständigen Atomisierung der Probe benötigt wird, so daß sich nie alle Atome gleichzeitig im Strahlengang befinden und somit nie die maximal mögliche Extinktion erreicht wird. Wird das successive Entstehen der Atomwolke durch eine Fremdstoff-Matrix zusätzlich behindert, so verschlechtert sich außerdem die Reproduzierbarkeit der Messungen beträchtlich. Dies führt bei Direktbestimmungen im Meerwasser, im biologischen Material und in den bei der Extraktion von Schwermetallen mit Komplexbildnern anfallenden Lösungen zu erheblichen Schwierigkeiten.

Bekannt sind Verfahren und Vorrichtungen zur Änderung des Temperaturprofils in den Graphitrohren und zur separaten Erzeugung einer Atomwolke, bevor sie in den Strahlengang gebracht wird. Ebenfalls sind abgeschlossene, mit Fenstern versehene Kästen bekannt, welche den Probenraum umschließen und die Atomwolke zusammenhalten sollen, sowie Vorrichtungen, die den Schutzgasstrom zum Zeitpunkt der Atomisierung unterbrechen (vgl. DT-OS 20 06 032, DT-OS 22 03 701).

Maßnahmen zur Beschleunigung des Atomisierungsvorganges allein unter Beibehaltung des herkömmlichen Graphitrohres können wegen der Trägheit des Aufheizvorganges die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Messung nur begrenzt verbessern. Die Erzeugung der Atomwolke in einem separaten Raum vor Einbringen in den Strahlengang führt bei den vorgeschlagenen Lösungen zu einer schnellen Verdünnung der Atomwolke, ehe sie ganz in das Meßstrahlenbündel eintreten kann. Durch Einschluß des Probenraumes in einen allseits geschlossenen, mit Fenstern versehenen Kasten wird die Atomwolke zuvor bei höherem Innendruck länger zusammengehalten, schlägt sich aber an den kalten Teilen des Gefäßes nieder und kontaminiert es. Der Gasstopp während der Atomisierung bewirkt zwar wesentliche Verbesserungen, doch sind diese, wie noch zu erläutern ist, nicht ausreichend.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, aus einer Probe innerhalb des vom Strahlenbündel erfaßten Probenraumes eine möglichst vollständige Atomwolke zu erzeugen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der rohrförmige Probenraum einseitig mit einem optisch durchlässigen Fenster verschlossen ist.

Die Atomwolke wird nicht allein durch Thermodiffusion, sondern auch dadurch zerstreut, daß sie vom ausströmenden Schutzgas mitgerissen wird. Dies erklärt die deutliche Verbesserung, welche ein Anhalten des Schutzgasstromes während der Atomisierung hat. Allerdings bewirkt die Unterbrechung des Schutzgasstromes allein keine vollständige Unterbrechung der Gasströmung im offenen Probenraum. Das Rohr erhitzt die Gase, sie dehnen sich aus und steigen infolge ihres dabei verringerten spezifischen Gewichtes auf und erzeugen so eine Strömung, die ihn gleich einem Schornstein entgasen. Deshalb hängt die Reproduzierbarkeit einer Bestimmung auch davon ab, wie weit Stärke und Richtung der Strömung reproduzierbar gehalten werden können. — Der einseitige Verschluss des Probenraumes durch ein Fenster bietet hierbei folgende Vorteile:

1. Das Probenrohr kann nicht in voller Breite von einer starken gleichgerichteten Strömung in wechselnden Richtungen durchzogen werden.
2. Das Fenster kann in ausreichender Entfernung vom Ort der Atomisierung entfernt liegen, so daß eine merkliche Kontamination durch Kondensation

nicht eintritt, denn anders als beim allseits geschlossenen Gefäß erfolgt hier die Ausdehnung des Gases in der dem Fenster entgegengesetzten Richtung (zum offenen Rohrende hin).

3. Es werden Konstruktionen möglich, die es gestatten, die Probe schnell in einem sehr schmalen Probenraum zu atomisieren und die Atomwolke in einem sehr langen, vorbeheizten Rohr zu analysieren.

Die Erfindung wird in der nachfolgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform an Hand der als Beispiel zu wertenden Zeichnung näher erläutert.

In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 einen schematischen Axialschnitt durch einen erfindungsgemäß ausgebildeten Probenraum gemäß einer ersten Ausführungsform und

Fig. 2 und 3 zwei der Fig. 1 entsprechenden Darstellungen von zwei weiteren Ausführungsformen.

Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 1 wird ein Fenster 1 aus Quarzglas mit Hilfe eines Dichtungsringes 2 in einem Probenrohr 3 gehalten, welches seitlich auf der einen der zwei Graphitrohrelektroden 4 aufsitzt, zwischen denen das Graphitrohr 5 liegt. Diese Konstruktion bietet erhebliche Vorteile, hat aber den Nachteil, daß mit der zu atomisierenden Probe eine erhebliche Gasmenge miterhitzt wird. Diese dehnt sich aus und reißt dabei Teile der successiv entstehenden Atomwolke mit sich. Die Höhe des Meßsignals wird daher geringer als ohne Fenster. Da jedoch die Strömungsverhältnisse im Probenraum besser reproduzierbar werden wird trotzdem eine bessere Reproduzierbarkeit der Messung erreicht. Das Graphitrohr 5, welches die Probe über die Probenöffnung 6 und über diese und weitere Öffnungen 7, 7' in bekannter Weise das Schutzgas empfängt, kann konventionell ausgebildet sein.

Bei der verbesserten und zu bevorzugenden Konstruktion gemäß Fig. 2 kann bis auf folgende Ausnahmen die rohrförmige Atomisierungszelle 8 alle bisher bekannten Merkmale aufweisen: Sie braucht nur noch sehr kurz zu sein. Bohrungen zur Schutzgasspülung braucht das Probenrohr 8 nicht mehr zu enthalten. Die Probenöffnung 9 wird während der Messung z. B. durch einen Graphitkegel verschlossen. Die Kühlung kann in

bekannter Weise durch Flansche 10, 11, welche auch der Stromzuführung dienen, erfolgen. Zu beiden Seiten des Probenrohres schließen sich Rohre 12, 13 aus einem hochtemperaturbeständigen Material (z. B. Keramik, Quarzglas, Graphit oder Tantal) an, welche schon vor der Atomisierung mit elektrischer Beheizung 14 auf eine Temperatur von einigen hundert Grad Celsius erhitzt werden. — Die Vorheizung ist erforderlich, damit

a) nicht erst bei der Atomisierung durch Erwärmung eines zu großen Gasvolumens eine Ausdehnung und damit eine Gasbewegung eintritt, welche Teile der successiv entstehenden Atomwolke aus dem Probenraum heraus trägt, ehe der letzte Teil der Probe atomisiert ist;

b) die bei der Atomisierung frei werdenden Atome nicht gleich wieder im kalten Verlängerungsrohr kondensieren (vgl. DT-OS 22 19 190).

Die Heizung der seitlichen Rohre 12, 13 kann z. B. indirekt durch einen elektrischen Widerstandsdraht erfolgen. Die Rohre 12, 13 brauchen nicht direkt an das Probenrohr 8 anzuschließen, sie können vielmehr zur Vermeidung kalter Zonen, an denen Kondensation eintreten könnte, in diese hineinragen. Eines der seitlichen Rohre 13 ist durch ein Fenster 15 (z. B. aus optischem Quarzglas) verschlossen, nahe dem Fenster 15 enthält dieses Rohr eine möglichst tangentielle Eintrittsöffnung 16 für das Schutzgas. Der Meßvorgang mit dieser Einrichtung ist der gleiche wie bei einer herkömmlichen Anordnung mit Gas-Stop.

Bei der weiteren Ausführungsform gemäß Fig. 3 besteht die Atomisierungseinheit aus einem zunächst kühlbaren Schiffchen 17 aus Graphit, Tantal, Rhenium etc., welches durch einen Stromstoß oder durch Induktionsheizung 18 sehr schnell auf die gewünschte Atomisierungstemperatur gebracht wird. Die übrigen Teile entsprechen den in Fig. 2 beschriebenen. Diese Konstruktion hat einerseits den Vorteil, daß die Atomisierung sehr schnell in einem besonders kleinen Probengefäß erfolgen kann, und den anderen, daß die Meßstrecke nur für den eigentlichen Meßvorgang benötigt wird, während das Trocknen und Pyrolysieren der Probe außerhalb geschehen kann. Hierdurch vergrößert sich die Zahl der pro Zeiteinheit meßbaren Proben wesentlich.