



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 924 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 21/74
C 04 B 35/54

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD G 01 N / 289 031 2

(22) 11.04.86

(45) 14.05.92

(71) VEB Elektrokohle Lichtenberg, Herzbergstraße 128/139, O - 1130 Berlin, DE

(72) Findeisen, Berndt, Dr. rer. nat. Dipl.-Met.; Günther, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE

(73) Elektrokohle Lichtenberg AG, Herzbergstraße 128/139, O - 1130 Berlin, DE

(54) Graphitrohrküvette mit einer Beschichtung aus Pyrokohlenstoff und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft eine Graphitrohrküvette mit einer Beschichtung aus pyrolytischem Kohlenstoff sowie das Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung. Auf einem porösen Grundkörper aus Elektrographit wird zunächst eine Pyrokohlenstoffschicht mit geringer Dichte aber hoher Eigenspannung abgeschieden. Anschließend erfolgt eine thermische Behandlung bei Temperaturen von 3250 bis 3350 K. Die so erhaltenen Pyrokohlenstoffschichten weisen eine Dichte von 2,225 bis 2,260 g cm⁻³ auf.

Erfindungsanspruch:

1. Pyrolytisch beschichtete Graphitküvette mit oder ohne Graphitplattform zur Verwendung in der flammenlosen Atmoabsorptionsspektrometrie bzw. in der flammenlosen Atomfluoreszenzspektrometrie, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Küvette aus einem porösen Grundkörper aus Elektrographit besteht und mit einer Pyrokohlenstoffschicht überzogen ist, die eine Dichte von $2,225$ bis $2,260 \text{ g cm}^{-3}$ aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung einer Pyrokohlenstoffschicht auf Graphitküvetten für die flammenlose Atomabsorptionsspektrometrie nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Grundkörper der Küvetten aus porösem Elektrographit in den Pyrolyseofen eingebracht werden, in dem einleitungsseitigen Teil des Pyrolyseofens bis zum Erreichen der temperaturkonstanten Zone ein Temperaturprofil eingestellt wird, das der Funktion $T(x) = 515 \cdot x^{\frac{1}{n}}$ mit $n = 3,6 \dots 3,8$ genügt und anschließend die so beschichteten Graphitküvetten einer Glühbehandlung bei einer Temperatur von 3250 bis 3350 K unterworfen werden, wobei die Aufheizzeit von 1500 K bis 3300 K 4 bis 6 Stunden beträgt.

Hierzu 1 Seite Tabelle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Graphitrohrküvette mit einer Beschichtung aus pyrolytischem Kohlenstoff sowie das Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung.

Derartige Küvetten werden in der flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie bzw. in der flammenlosen Atomfluoreszenzspektrometrie als Probenträger und zur Erzeugung der erforderlichen hohen Temperaturen verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Messung der Absorption muß die zu analysierende Probe nach Möglichkeit vollständig in atomaren Dampf verwandelt werden.

Bei der flammenlosen Anregung werden dafür vorzugsweise Rohrröfen bzw. Rohrröfen mit eingeschobener Plattform, die aus Kohlenstoffwerkstoffen bestehen, eingesetzt. In diese wird die Analysensubstanz eingebracht; anschließend werden sie in direktem Stromdurchgang auf die Atomisierungstemperatur aufgeheizt. Der für Graphitrohrküvetten am häufigsten eingesetzte Kohlenstoffwerkstoff ist hochreiner Elektrographit.

Elektrographite sind jedoch infolge ihrer „kohlekeraamischen“ Herstellung porös, wobei die Porosität sehr stark vom Herstellungsverfahren abhängt und selbst innerhalb einer Herstellungsladung großen Schwankungen unterliegt. Infolge dieser Porosität dringt die Analysenlösung unterschiedlich und schlecht reproduzierbar in die Aufheizunterlage ein.

Als Folge dieser Materialeigenschaft können erhebliche Empfindlichkeitsverluste sowie Signalstörungen auftreten. Auch ist der Verschleiß derartiger Küvetten sehr hoch.

Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, um diese Nachteile zu beseitigen. Die wichtigste Maßnahme betrifft verschiedene Möglichkeiten zur weitgehend flüssigkeitsdichten Versiegelung der Oberfläche der Verdampfungsunterlage durch

- Aufbringen pyrolytischer Kohlenstoff-Deckschichten
- Aufbringen karbidischer Kohlenstoff-Deckschichten
- Aufbringen von Kohlenstoff-Karbid-Verbund- bzw. Kombinationsschichten.

Karbidische sowie kombinierte karbidische Deckschichten lassen sich nur sehr schwer mit der geforderten Reproduzierbarkeit herstellen, lassen sich ferner nicht für die Analyse des jeweiligen zur Karbidbildung verwendeten Elementes benutzen und können auch bei der Bestimmung anderer refraktärer Elemente Störungen hervorrufen. Praktische Anwendung haben daher nur Graphitrohrküvetten mit pyrolytischen Kohlenstoff-Deckschichten gefunden. Diese werden entweder durch Kaltwand- oder durch Heißwandpyrolyse von kohlenstoffenthaltenden Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffen, hergestellt. Nach DE-OS 2825759 und DE-OS 2949476 werden durch Heißwandpyrolyse in loser Schüttung eingebrachte Graphitrohrchen durch 2- bis 5maliges Umschichten mit mehreren, mindestens jedoch 2 pyrolytischen Kohlenstoffschichten nacheinander bis zu einer Gesamtdicke von 30 – 20 , vorzugsweise 30 – $40 \mu\text{m}$, beschichtet.

Es sind weiterhin Küvetten aus massivem glasartigem Kohlenstoff (DE-GM 7 026502) sowie massivem Pyrographit mit einer Pyrokohlenstoffbeschichtung (DE-OS 2949275) bekannt.

Massive Rohre aus glasartigem Kohlenstoff können auf Grund ihrer spezifischen Herstellung aus Kunstharzen, wobei diese bei der thermischen Behandlung stark schrumpfen, nur sehr schwer und unrationell in den geforderten Toleranzen hergestellt werden und lassen sich ferner nur mit größten Schwierigkeiten in der erforderlichen Reinheit erhalten.

Rohre aus massivem Pyrographit sind ebenfalls sehr aufwendig in der Herstellung, eignen sich deshalb nicht für eine Massenproduktion und erfordern außerdem auf Grund ihres sehr geringen Widerstandes in der Rohrachse einen sehr hohen Aufheizstrom.

Bei allen bekannten Beschichtungsverfahren wird eine Pyrokohlenstoffschicht angestrebt, die eine möglichst hohe kristalline Orientierung aufweist. Die maximal erreichten Dichten der Pyrokohlenstoffschichten betragen $2,22 \text{ g cm}^{-3}$. Gemäß WALKER (Chemistry and Physics of Carbon, Vol. I.) und BLACKMAN et al. (Proc. Roy. Soc., London, A 264 [1961] 19) erreicht die Funktion der Dichte in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur unabhängig von der Art der pyrolysierten Kohlenwasserstoffe bei 2200

bzw. 2 100°C ein Plateau, das einem Dichtewert von etwa 2,20 g cm⁻³ entspricht. Versuche von SMITH und LEEDS (Modern Materials, Advances in Development and Applications [B. W. Gousser, ed.] Vol. 7, Academic Press, New York, 1970, S. 139–221) sowie BROWN und WATT (Ind. Carbon and Graphite papers, Conf. 1957, London 1958, S. 86–100) ergaben Pyrographitschichten von 2,18 bis 2,22 g cm⁻³.

Nach einer thermischen Behandlung bei 3300 K trat bei den bereits ausgerichteten Pyrographitschichten kaum noch eine Veränderung auf. Man erzielte hier die höchsten Dichten von Schichten überhaupt, nach BROWN und WATT lagen einzelne Werte sogar bei 2,23 g cm⁻³.

Für die 3300-K-Behandlung dieser Strukturtypen des Niedertemperatur-Pyrokohlenstoffs geben JASIENKO und MACHNIKOWSKI (Carbon 19 (1981) S. 111, 205) maximale Dichten von 2,215 g cm⁻³ an. Dichten, die über 2,22 g cm⁻³ liegen, konnten reproduzierbar bislang nur durch Heißpressen von massivem Pyrographit erzeugt werden. Die Anwendung von Druck auf beschichtete Graphitrohre und Plattformen ist jedoch nicht ohne deren Zerstörung möglich. Generelle Nachteile aller bisher vorgeschlagenen Atomisatorunterlagen aus massivem Pyrographit oder mit pyrolytischer Kohlenstoffdeckschicht sind eine verbleibende Restporosität sowie eine mit der oben erwähnten Fehlorientierung der Kristallite verbundene erhöhte Reaktivität, die eine weitere Empfindlichkeitssteigerung nicht mehr zuläßt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Graphitrohrküvetten und Graphitplattformen zur Verwendung in der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie herzustellen, die eine hohe Empfindlichkeit aufweisen, einfach in großen Serien mit hoher Gleichmäßigkeit zu fertigen sind sowie eine hohe Wiederverwendbarkeit besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Atomisierungsunterlage mit einer Pyrokohlenstoff-Deckschicht zu versehen, so daß ein völlig dichter Abschluß der Oberfläche gegenüber der Analysenlösung erreicht wird, die Oberfläche im gesamten Temperaturbereich eine sehr geringe Reaktivität gegenüber der Analysesubstanz aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Deckschichten anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Atomisierungsunterlage, Graphitrohrküvette und/oder die Graphitplattform, aus porigem Elektrographit besteht und allseitig mit einer pyrolytischen Kohlenstoffdeckschicht versehen ist, die eine Dichte von 2,225 bis 2,260 g cm⁻³ aufweist und dadurch weitestgehend porenfrei und sehr reaktionsträge ist.

Im Gegensatz zur bisher üblichen Praxis, nach der eine direkte Abscheidung von Pyrokohlenstoff mit möglichst hohem Orientierungsgrad angestrebt wird, wird erfindungsgemäß zunächst eine pyrolytische Schicht abgeschieden, die eine niedrige Dichte aber sehr hohe Eigenspannungen aufweist. Diese niedrigen Ausgangsdichten müssen dabei allein durch die Verkantungen der aufwachsenden Pyrokohlenstoffkristallite gegeneinander und nicht bzw. auch nicht teilweise durch Einschlüsse von Ruß sowie rußähnlichen Partikeln hervorgerufen werden. Hierbei wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Deckschicht so gesteuert, wobei poröse Graphitküvetten in einem Pyrokohlenstoff-Beschichtungs-ofen eingesetzt werden, daß die Einstellung eines Temperaturprofils erfolgt, welches im entscheidenden Temperaturbereich der Kohlenwasserstofferrwärmung zwischen 1 150 K und der temperaturkonstanten Zone von 1 500 bis 1 530 K der Funktion

$$T(x) = 515 \cdot x^{\frac{1}{n}}$$

mit $n = 3,6 \dots 3,8$ (für T in K und x in cm) entspricht.

Durch ein derartiges Temperaturprofil wird eine plötzliche Zersetzung des Pyrolysegases vermieden und somit die Anzahl der Keime für eine eventuelle Rußbildung in der Gasphase auf ein Minimum reduziert. Die so abgeschiedene Pyrokohlenstoffschicht wird in einer anschließenden Glühbehandlung bei Temperaturen von 3250 bis 3350 K in eine nahezu einkristalline Pyrographitschicht mit einer Dichte von 2,225 bis 2,260 g cm⁻³ umgewandelt. Zum vollen Ausgleich der Eigenspannung ist hierfür eine Aufheizzeit zwischen 1 500 und 3 200 K von 4 bis 6 Stunden notwendig. Dabei entstehen Küvetten bzw. Plattformen mit Schichten von großer Dichte und sprunghaft verbesserten Eigenschaften, die eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit in der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie bewirken.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel für 2 Dichtewerte der Pyrokohlenstoffschicht näher erläutert werden. Unter sonst völlig identischen Bedingungen wurde die analytische Empfindlichkeit unter Verwendung von kommerziell erhältlichen pyrolytisch beschichteten Rohren und erfindungsgemäßen Rohren mit Dichten der Pyrokohlenstoffschicht von 2,225 und 2,260 g cm⁻³ verglichen und zwar für die Bestimmung von 10 ppb Ni, 100 ppb Ti und 50 ppb V in jeweils 1 N HNO₃.

Beispiel 1

Es wurde: Graphitküvetten mit einer Pyrokohlenstoffschicht der Dichte 2,260 g cm⁻³ analytisch getestet und mit handelsüblichen pyrokohlenstoffbeschichteten Graphitküvetten verglichen, die bereits bedeutend höhere Empfindlichkeiten als „in situ“ beschichtete Küvetten aufweisen.

Im Falle der Ni-Analyse wurde mit dem handelsüblichen Rohr eine Nachweisempfindlichkeit von 12,6 pg/1 % abs., bei den refraktären Elementen Ti und V jeweils eine Nachweisempfindlichkeit von 43 pg/1 % abs. bzw. 30 pg/1 % abs. als Bestwert erzielt. Mit dem gemäß der Erfindung hergestellten Rohr wurde für Ni 5,8 pg/1 % abs., für Ti 19,4 pg/1 % abs. und für V 10 pg/1 % erreicht.

Alle Angaben beziehen sich auf die Peakhöhenintegration.

Beispiel 2

Unter denselben Bedingungen wie im Beispiel 1 wurden erfindungsgemäße Graphitküvetten mit einer Pyrokohlenstoffschicht der Dichte $2,225 \text{ g cm}^{-3}$ geprüft.

Dabei wurden folgende Nachweisempfindlichkeiten gemessen:

Ni 8,2 pg/1 % abs.
Ti 35,4 pg/1 % abs.
V 18,5 pg/1 % abs.

Die erfindungsgemäße Beschichtung erfolgte auf Graphitrohrküvetten, die aus üblichem porösen Elektrographit bestanden. Die Beschichtung basiert auf der Vakuumpyrolyse von n-Hexan bei 1530 K und 5 hPa.

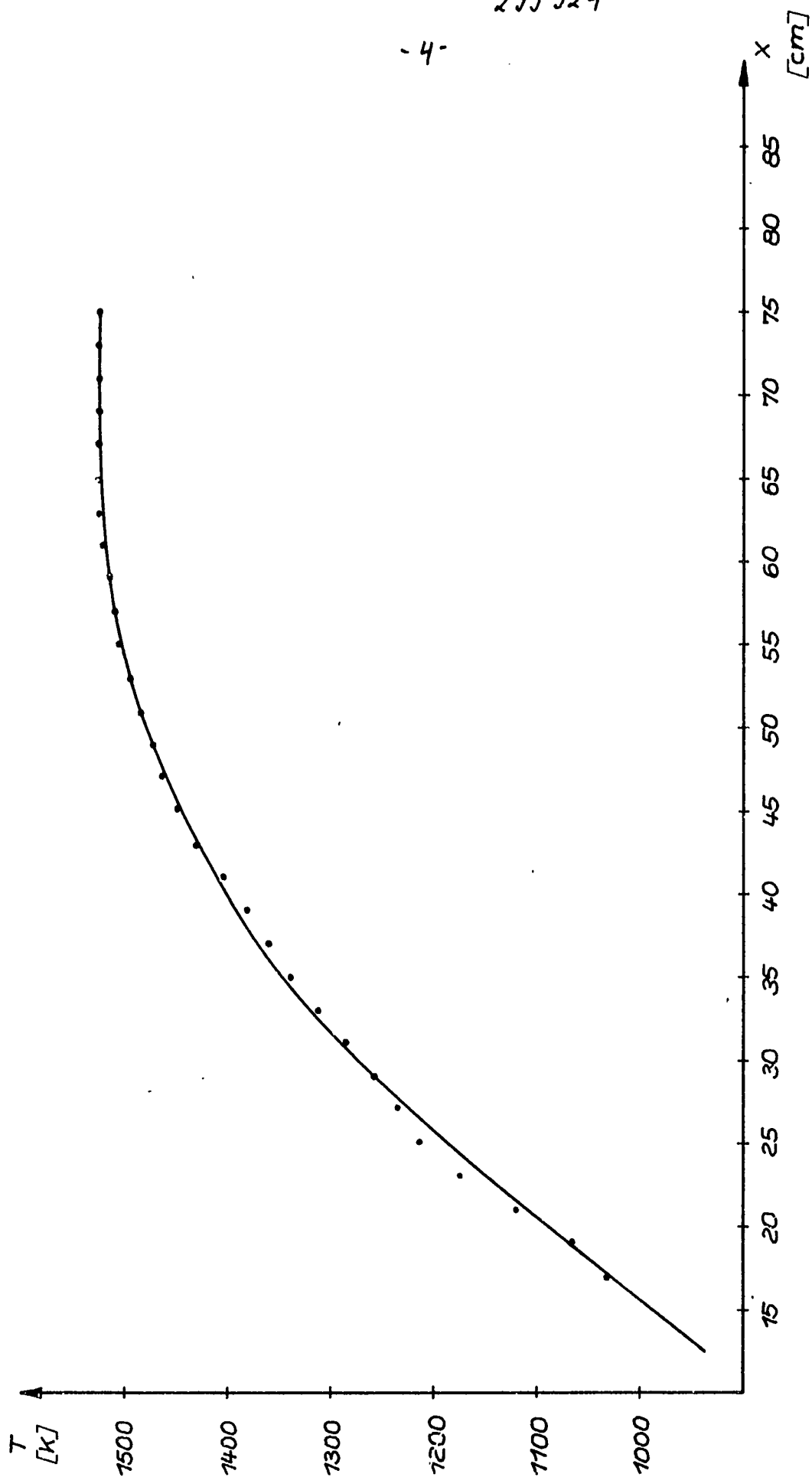
Zur Vermeidung von Rußeinschlüssen in der wachsenden Schicht wurde mittels separat beheizbarer Ofenabschnitte ein Temperaturprofil $T(x)$ eingestellt, das im Temperaturbereich der beginnenden Hexanzersetzung bis zur temperaturkonstanten Zone bei 1530 K durch die Funktion $T(x) = 515 \cdot x^{0,288}$ beschrieben wird (T in K, x in cm), siehe Abbildung 1.

Die Eigenspannung der Schicht nach der Abscheidung betrug 600 MN m^{-2} , die Schwebedichte $1,931 \text{ g cm}^{-3}$.

Anschließend wurden die Graphitrohrküvetten in einem induktiv beheizten Graphitofen innerhalb von 5 Stunden auf 3300 K aufgeheizt, wobei die Aufheizzeit von 1500 bis 3300 K 4 Stunden betrug. Nach der Glühbehandlung wiesen die Schichten eine Schwebedichte zwischen $2,225$ und $2,260 \text{ g cm}^{-3}$ sowie Eigenspannungen von 130 MN m^{-2} auf.

Die Schichtdicke betrug im Mittel $25 \mu\text{m}$.

Bei der Hochtemperaturbehandlung zwischen 3250 K bis 3350 K ist zu beachten, daß die Aufheizdauer auf die Endtemperatur mindestens 4 bis 5 Stunden beträgt, um einen guten Spannungsausgleich innerhalb der ständig ihre Dichte erhöhenden Schicht zu gewährleisten.



**Abb. 1 Temperaturprofil $T = T [K]$ im einleitungsseitigen Teil
des Pyrolyseofens**