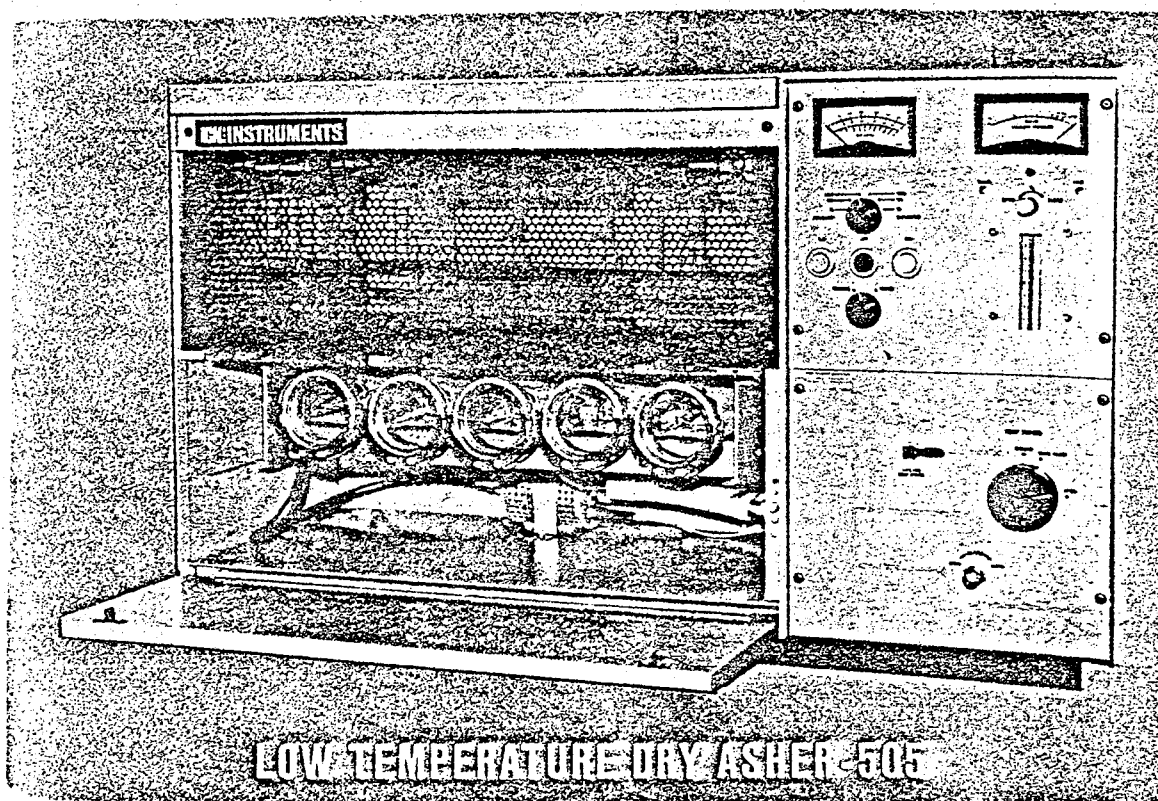


LTA - 505
Prinsipp - anvendelse

av

Bjørn Gylseth

HD 702/770215



ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo 1

1. Innledning

Tidligere har en ved instituttet anvendt muffel-ovn for foraskning av biologiske prøver og støvprøver. Denne foraskingen har vanligvis foregått over flere timer ved opptil 800 - 1000 °C i platinadigler. Denne teknikken har vært benyttet for å oppnå følgende resultater:

1. Bestemmelse av glødetap, (organisk materiale i prøver).
2. Fjerning av organisk materiale som kan iterferere ved analysen.
3. Fjerning av filteraske for å oppnå en ren støvprøve før partikkelfraksjonering.
4. Oppkonsentrering av prøver ved sporanalyser.

Ulempene ved foraskning i muffelovn ved disse temperaturene er:

1. Høy kontamineringsfare ved sporanalyser.
2. Høy temperatur medfører avdamping av lettflyktige metaller (se tabell 1).

TRACE ELEMENTAL ANALYSIS OF RESIDUES
FROM ASHING OF AIR FILTERS

PERCENT RECOVERY

Element	Low Temperature Ashing (100-120° C)		Muffle Furnace Ashing (550° C)	Wet Ashing
Pb	101	↔	46	97
Sn	95		87	112
Cu	98		92	96
Cd	92	↔	53	100
Sb	99	↔	48	97
Ba	97		99	96
Mn	99		107	103
Ni	97		99	99
Mo	98		116	100
Zn	96	↔	39	99
Tl	95		92	93
Co	96		97	98
Cr	112		100	101

Tabell 1.

3. Tap av støv ved avbrenning av filtere, samt under forasking.
4. Faseoverganger i krystallinsk materiale (omdannelsesprosesser).
5. Sintring av støvfasene.
6. Sintring av støvfasen-platina.
7. Oksydasjon av lett oksyderbare mineraler.
Eks. sulfider → sulfater
metaller → oksyder
si-silikater → kvarts

som ville medføre feil glødetap, samt feil SiO_2 -analyser.

8. Lang foraskningstid.

Ved lav temperaturforaskning ville en kunne unngå de fleste av disse problemene, og en fant det lønnsomt å gå til anskaffelse av denne type utstyr for våre formål, og en vil i det følgende skissere prinsippet for denne type foraskning.

2. Prinsipp - LTA-505

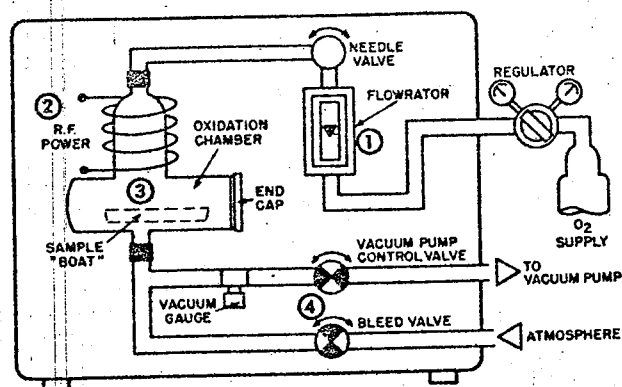


fig. 1.

Ved denne spesielle foraskningsteknikken kan en foraske prøvene ved $90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ avhengig av en rekke faktorer som effekt, O_2 -flow, trykk, samt foraskningsskipets egenskaper (leder - ikkeleder).

Oksydasjonskammeret (se fig. 1, 3) er tilkoblet en vacuum-pumpe hvor trykket kan senkes til ca. 0.1 mm Hg. En kan tilføre ren oksygen til dette kammeret via reduksjons-ventiler og flowmeter. Ved tilførsel av O_2 vil trykket i kammeret stige avhengig av tilførselen av O_2 og pumpens sugeevne. Som vist på figur 1 er øvre del av oksydasjonskammeret omsluttet en spole. Denne spolen er tilknyttet en radiofrekvensgenerator. Ved innkobling av denne generatoren vil en få induisert en radiofrekvent vekselstrøm (13.56 MHz) i spolen (og i kammeret). Når O_2 -strømmen passerer denne spolen vil denne radiofrekvente strømmen slå i stykker O_2 molekylene til atomært O som er meget reaktivt. Ved eksitasjon-deeksitasjon av kammergassens molekyler vil en få en kontinuerlig plasmautladning. Når det atomære oksygenet, som er meget reaktivt, støter mot organisk materiale i prøvebåten vil det reagere og det organiske materiale oksyderes ($C \rightarrow CO_2$, $H \rightarrow H_2O$ osv.). Ved forasking av et støvbelagt filter fjerner en filteret, samt får en direkte opplysning om prøvens organiske innhold. Avgassene fra prøvekammeret føres via vakuumpumpene og direkte over i avtrekkskanalen. På denne måte unngår en at reaktivt materiale slipper ut i rommet.

En kan videre tilføre oksygenet via rørledning under foraskningsskipet slik at en får små rystelser som vil gi ny overflate på preparatet dersom det er i pulverform.

3. Bruksanvisning - Prosedyre for bruk av LTA-505

Dersom ovnen på forhånd er justert kan en starte direkte på pkt. 0 med innføring av prøvene. Dersom ovnen ikke er justert starter en på pkt. 1 (uten prøver i kammrene), foretar oppstarting og justering ifølge punktene 1 - 16. Etter endt justering kan en så starte på pkt. 0 igjen.

0. Prøvene settes i kammrene.
1. Skru RF POWER mot klokken til stopp.
2. Påse at FORWARD/REFLECTED = 1000.
3. Steng O₂ ventilen på ovnpanelet.
4. Åpne O₂-tilførsel på flaske, juster med sort ventil til ca. 0,15 kg/cm² på høyre manometer. To blanke ventiler på flaske åpnes (skal være stengt på forhånd!).
5. Start vakuumpumpen.
6. Døren til kammrenemå være lukket.
7. Påse at MANUAL kontroll er satt i stilling MANUAL.
8. Trykk på hvit ON-knapp. Dersom RF-knapp (gul) lyser, så trykk på denne for slukking.
9. Den sakte vakuumsyklusen vil nå starte. Trykket vil synke til ca. 1,5 mm i løpet av ca. 1 minutt. Hvis ikke er det lekkasje. Kontakt ansvarlig.
10. Når trykket passerer 1,5 mm, trykk på RF knapp (gul). Trykket skal synke raskt til 0,2 mm. En intern timer har nå startet og RF - vil aktiviseres etter 1 minutt. Dette høres ved et "knepp" i ovnen. Etter dette "kneppet"

er hørt,

11. Skru RF power til en plasma utladning er synlig i kammrene (vanligvis bare en liten dreining av RF-power). Juster til ønsket effekt (vanligvis ca. 250 W), dersom en har prøver i kammrene.
12. Juster O₂-flow (flowmeter) til ønsket flowrate. Trykket skal stige til ca. 1,5 mm ved 350 cm³/min. Vanligvis vil 100 cm³/min benyttes ved kjøring.
13. Justering ikke nødvendig dersom en vet at ovnen er justert på forhånd.
Dersom det er behov for justering fortsetter en fra pkt. 11 hvor en har oppnådd plasmautladning.
14. Skru Reactor Tuning til minimum. Reflected Power. Start på 1000 - gå derfra videre til 100 og 10 for å få minimalt utslag. Skru tilbake til 1000 FORWARD og øk Forward Power til 250 watt.
15. Åpne O₂-flow og juster den til 350 cm³/min (vakuum ca. 1,5 mm nå).
16. Skru til Reflekted Power og juster Tuning til minimum Reflected Power. Slå over til FORWARD. Øk effekten til 400 W, gå tilbake til Reflected og juster til minimum Reflected Power, gå til FORWARD og juster effekten med RF Power til 500 W, gå igjen til Reflected og juster med Reactor Tuning til minimum utslag. Slå over til FORWARD, effekten skal fremdeles være 500 W og ovnen er nå klar til bruk. Start så forfra med innsetning av prøver.

17. Etter endt foraskning slå av RF-power helt. Trykk gul RF-knapp (av). Åpne døren. Trykket vil nå stige til atmosfærisk trykk i kammeret i løpet av 1-2 minutter. Det er ikke nødvendig å slå av O_2 -flowet dersom flere prøver skal foraskes senere (en ventil lukker automatisk).
18. Dersom prøvene avsluttes for dagen trykkes den grønne off knappen. Vakuumpumpen slås av og oksygentilførselen stenges.

ADVARSLER - FORSIKTIGHETSREGLER

1. Vær varsom ved åpning av ventiler på O_2 -flasken. Før en åpner hovedventilen, sjekk at stort reduksjonsventil er stengt, samt 2 blanke ventiler. Reduksjonsventil sort (skrues inn for åpning, skrues ut for stengning) åpnes forsiktig til $0,15 \text{ kg/m}^2$ deretter åpnes de to blanke ventiler.
2. Vær varsom med glassutstyret, veieskip, kammerlokk, kammere etc. Det er ikke garanti på disse delene. De må bestilles fra U.S.A.
3. Ingen "fingring" innenfor kammrene. under eller bak ovnen. Ovnen arbeider under høy spenning og kondensatorene kan inneholde farlige spenninger.
4. Dersom en må under eller bak ovnen, så ta ut støpslet av stikkontakten.

5. Ingen ukyndig skal bruke ovnen. Under tvil vedrørende bruk, kontakt Gylseth.

4. Variable parametere

Følgende parametere kan direkte varieres på LTA-505.

1. Effekt 0-600 W
2. Oksygentilførsel 0-450 ml/min
3. Trykk 0.1-1.6 mm Hg

Trykket er her en indirekte parameter som er avhengig av oksygentilførselen samt pumpens sugeevne!

En kan ikke direkte regulere trykket i ovnskammene, men kun benytte det trykk som hvert innstilt oksygenflow vil gi. I de videre forsøkene har en forsøkt å finne fram til de optimale verdier for henholdsvis effekt og oksygenflow. Ved å plote oksydasjonseffekten for grafittstaver (vekttap ved veiing før og etter foraskning) som funksjon av henholdsvis oksygenflow og effekt, har en funnet de optimale parameter innstillinger. Resultatene er vist i figur 2, 3 og 4.

Oksydasjonseffekten er angitt som mg forasket/15 eller 30 min.

5. Resultater

I bruksanvisningen for LTA-505 er normal (foraskningshastighet for grafittstaver (ca. 1.4 g's staver) angitt til 130 - 180 mg/30 min., ved en effekt 500 W og oksygenflow 350 ml/min. Foraskningshastigheten fra kammer til kammer vil variere avhengig av oksygentilførselen til hvert enkelt kammer (og herav trykket i kammeret), plasseringen av preparatene i kammrene, samt radiofrekvenscoilens høyde over preparatet. Videre kan den tilførte effekten til de fem forskjellige coilene variere.

Tabell 2.

Effekt 450 W, O₂ flow 350 ml/min.

Kammernr.	1	2	3	4	5	\bar{x}
1.forsøk	156.1	178.8	195.2	189.5	170.4	177.4 [±] 12%
2.forsøk	142.8	163.2	178.8	183.9	154.7	164.6 [±] 13%
3.forsøk	128.7	133.4	151.0	143.4	163.0	143.9 [±] 13%

Forskjellen i middelerdi for de tre forsøkene skyldes forskjell i opprinnelig prøvemengde. Nær samtlige prøver ligger innenfor det angitte område.

5.1 Veieskipets materiale

Det er her viktig at en bruker veieskip som selv ikke lar

seg foraske. I denne sammenheng vil det være nærliggende å benytte glass. Imidlertid skulle en også kunne benytte metaller (vanskelig oksyderbare) som platinadigler eller aluminiumfolie. Imidlertid vil en på grunn av radiofrekvensfeltet få indusert strømmer i metaller som vil medføre en betraktelig økning i temperaturen. Dersom en skal foraske materiale med flyktige elementer for analyse, bør en benytte en ikke foraskbar ikke-leder. I dette tilfelle glass. Dersom temperaturen ikke er kritisk for prosedyren kan en benytte platinadigel (skip) eventuelt aluminiumsfolie.

5.2 Foraskning av filtere

En serie av de mest anvendte membranfiltere ble forasket i 15 min. ved 150 ml O₂/min og 350 W. Resultatene fremgår av tabell 3.

Tabell 3

Filtertype	150 mlO ₂ /min	350W	15 min.
	Filtervekt (mg)	Rest (mg)	Rest (%)
Millipore EH 25mm	20.5	0.6	2.9
Celluloseacetat Celotat	22.2	0.5	2.3
" 7 min.	21.9	0.7	3.2
	21.7	1.8	8.3
" 25 min.	22.2	0.6	2.7
	22.1	0.7	3.2
Millipore BD 25mm	26.5	5.7	21.5
Polyvinylklorid	28.0	5.9	21.1
" 30 min. ingen ytterligere forandring			
Millipore NR 25mm	17.3	0	0
Duralon (nylon)	17.8	0	0
Millipore RAWP 25mm	22.6	0	0
Celluloseester	22.3	0	0
Millipore LS 25mm	46.8	39.2	83.8
Teflon-Mitex	46.4	38.0	81.9
Nucleopore 25mm	4.9	0	0
Polykarbonat	4.9	0.3	6.1
"	5.1	0	0
"	5.0	0	0
Millipore 37mm	50.1	0	0
med rutenett	48.6	0	0
Gelman 37mm	58.4	0.8	1.4
Acropor PVC/Cellulose	59.0	1.1	1.9

Som det alt fremgår av tabellen er det kun filtertypen Millipore BD/polyvinylklorid og Millipore Mitex/teflon filtere hvor restmengden etter foraskning er betydelig. De mest anvendte filtertyper, Millipore AAWP/celluloseacetat, Nucleopore/polykarbonat synes å foraskes fullstendig etter

15 minutter ved den angitte O_2 -flow og effekt. Videre skulle Millipore EH/Celotate, og Gelman Acropore/PVC/Cellulose kunne anvendes til tilsvarende formål idet en her har svært små foraskningsrester.

Ved analyse på kvarts med infrarødspektrofotometri og røntgendiffraksjon (resultater beskrevet i litteraturen) synes det kun å være restene etter PVC-filtre som gir forstyrrelse. Det er kun ved IR-metoden at disse interferensene fremtrer.

5.3 Foraskning av blod

En ville undersøke muligheten for oppkonsentrering av standard frysetørret blod for spormetallanalyser. Undersøkelsen ble utført på oppdrag av avd. for analytisk kjemi, Blindern. Foraskningen er foretatt ved $150 \text{ ml } O_2/\text{min}$ og 350W.

Tabell 4

Innveid mengde	1.0166
frysetørret blod(g)	1.0156
Rest etter	0.5107
30 min.	0.5511
% forasket	49.8%
etter 30 min.	45.7%
Rest etter	0.7143
82 min.	0.6778
% forasket	70.2%
etter 82 min.	66.7%
Rest etter	0.8462
202 min.	0.8337
% forasket	83.2%
etter 202 min.	82.1%

Av tabell 4 ser en at ved foraskning i vel 3 timer har en fått nær 10 ganger oppkonsentrering av standard frysetørret blod.

6. Materialforandringer

Ved bruk av lavtemperaturforasking unngår en faseovergang ved behandling av mineralsk materiale. Videre unngår en at finpartikulært materiale sintrer sammen, eventuelt sintrer sammen med veieskipet (glass, platina) noe som ikke er uvanlig ved temperaturer på 600 - 900 °C. Videre unngår en oksydasjon av ustabile mineralfaser som for eksempel sulfider → sulfater etc. I litteraturen er det beskrevet slike reaksjoner, og i svenske undersøkelser har en påvist opptil 10% vektøkning ved muffel-ovn-forasking av sulfider ved 600 °C i 2 timer. Tilsvarende forsøk med lavtemperaturforaskningsovn viste ingen karakteristisk vektøkning. Ved forasking av mineraliske støvfaser i muffel-ovn vil en måtte forvente visse oksydasjonsreaksjoner som til en viss grad vil oppveie eventuelt glødetap (forasking av organisk materiale). Ved bruk av lavtemperaturforasking vil en unngå disse reaksjonene.

Ved forasking av reaktive silikater kan det være visse muligheter for reaksjoner som: silikat → kvarts. En har testet dette ved analyse av silisiumkarbid (SiC) fra Arendal Smelteverk henholdsvis etter:

1. 12 timers tørking ved 60 °C i tørkeskap

2. 2 timers foraskning ved 700 °C i muffleovn
3. 90 minutters foraskning i LTA-505 (ved ca. 120 °C)

Ut fra analysekurvene kunne en ikke påvise krystallinsk SiO_2 i noen av de tre prøvene. Det skulle bety at denne omdanningen i så fall foregår i svært liten grad (< 1%).

7. Temperatur

Det ville være av interesse å kjenne den nøyaktige temperaturen ved foraskning i LTA-505. Imidlertid byr det på problemer å måle temperaturen direkte med konvensjonelle metoder som termo-elementer, termistorer, eventuelt termometre idet en vil få induisert strømmer i metallene som vil gi gale temperaturavlesninger.

En kan imidlertid bruke stoffer med kjent smeltepunkt og observere når disse smelter. En har prøvd en rekke komponenter, men ved bruk av organiske forbindelser vil en få problemer med dekomponering og sublimering ved disse trykk og temperaturforhold. Videre er en nødt til å ta i betraktning at smeltepunktet synker med synkende trykk. Det eneste stoffet som en fant anvendelig til dette formålet var urea, som har et smeltepunkt på 135 °C ved normalt trykk. Ved 150 mlO₂/minutt og 350W kunne en observere en begynnende smelting etter 5 - 10 minutter. Ut fra dette skulle en

konkludere med at temperaturen er mindre enn 135 °C etter 5 - 10 minutter kjøring ved ovennevnte parameterinnstilling.

8. Tap ved bruk av LTA-505

På grunn av pålagt radiofrekvens samt plasmautladning vil en ha relativt sterke felter i kammrene. Dersom en arbeider med små støvmengder hvor støvpartiklene ofte er elektrisk ladet (statisk elektrisitet) vil en kunne forvente at partiklene støtes fra eventuelt trekkes til kammerfeltet avhengig av ladningenes fortegn. Dette vil spesielt være følsomt ved arbeide med små støvmengder (noen få mg). En testet dette ved å foraske ren krystallinsk SiO₂ i 15 minutter ved 350W og 150 mlO₂/min. Resultatene er vist i tabell 5.

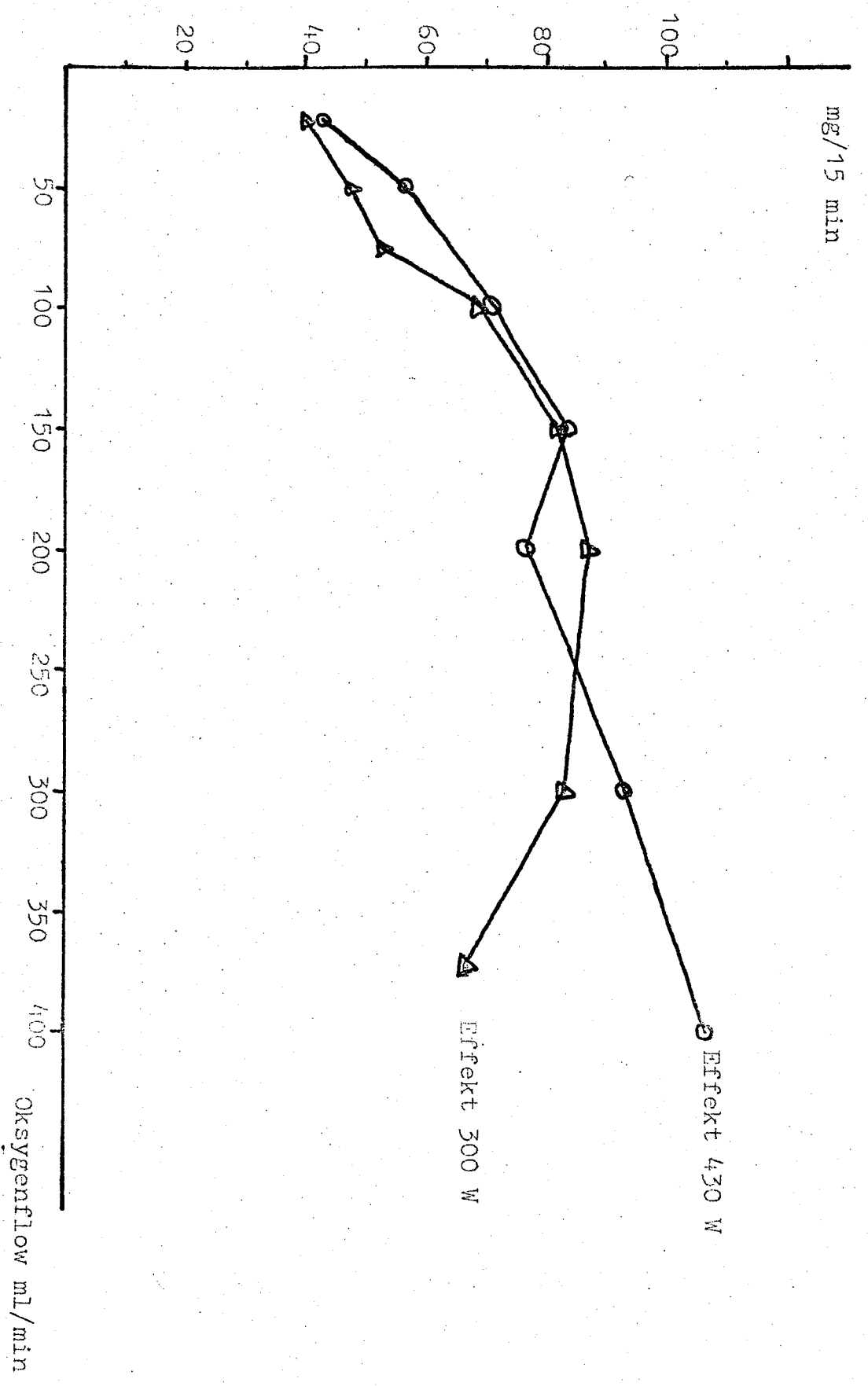
Tabell 5

Innveid SiO ₂ -mengde (mg)	Rest (mg)	Tap i %
50.0	49.7	0.6
20.0	19.7	1.5
10.0	9.8	2.0
5.0	5.0	0
1.0	1.0	0

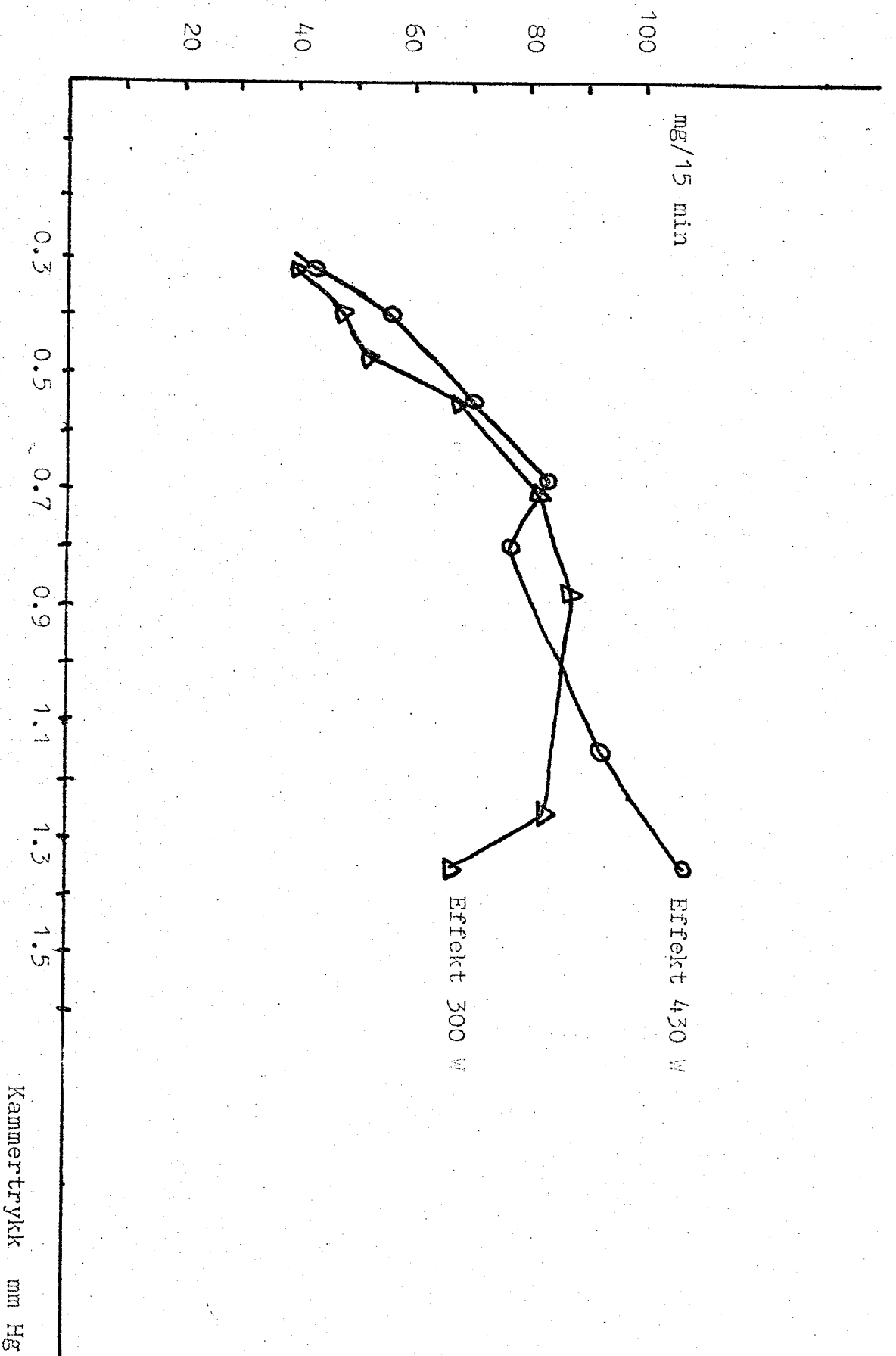
9. Sammendrag

En vil etterhvert føre disse forsøkene videre, for å optimalisere de benyttede parametere, samt eventuelt påvise feilkilder. En har ikke kunnet finne nøyaktig optimal effekt (W), idet ovnen ikke viser ustabil plasmautladning mellom 100-250W. Tidligere undersøkelser med tilsvarende ovner viser at optimal effekt med hensyn på foraskning av organisk materiale ligger i dette nevnte området. Inntil disse justeringer er utført, vil en benytte en effekt på 350W samt et oksygenflow på 150 mlO₂ pr. minutt.

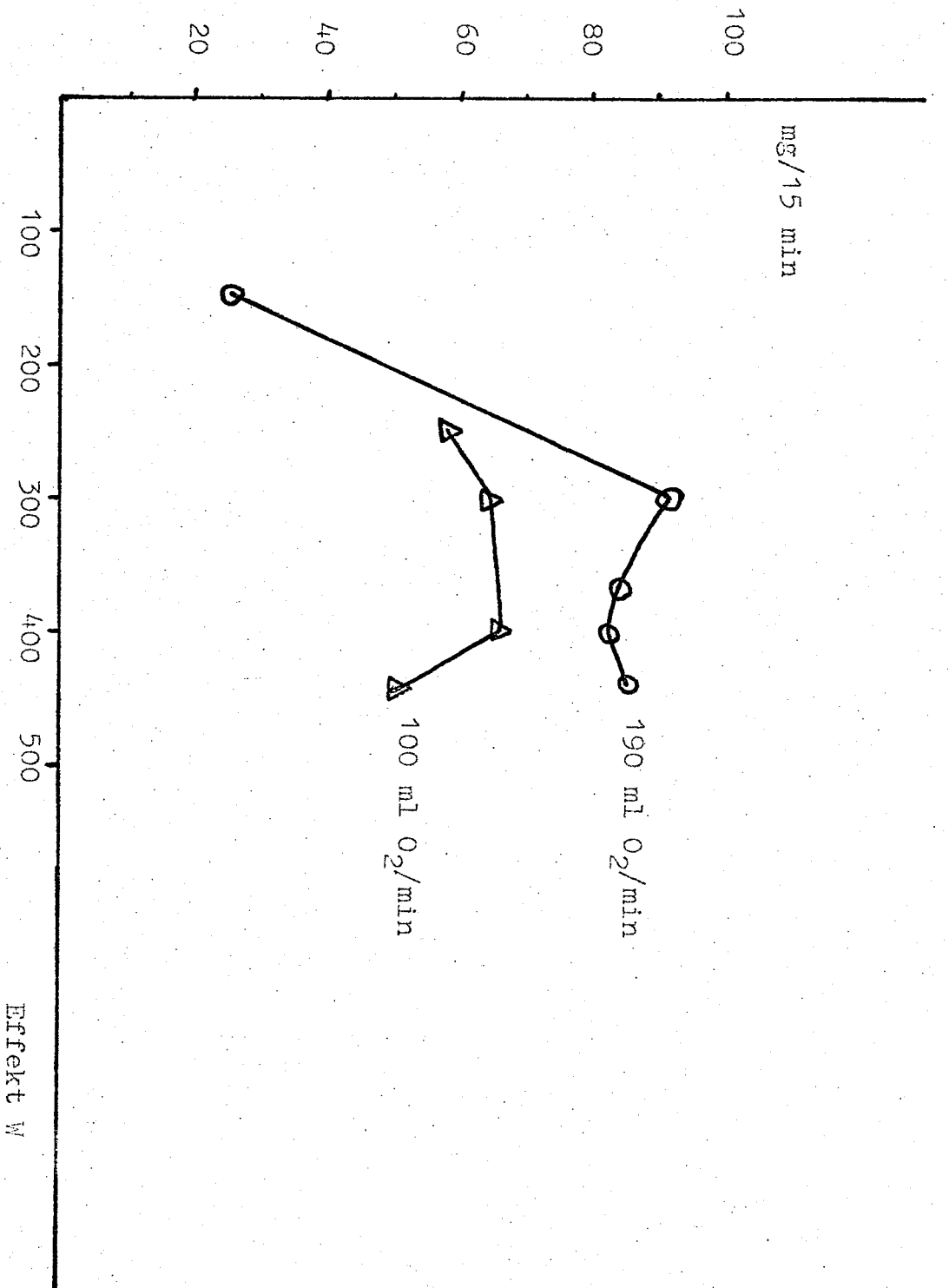
Ved anvendelse av disse parameter-verdiene får en en effektiv foraskning av de filtere vi anvender. Videre viser tilsvarende undersøkelser at en unngår en rekke uønskede effekter ved bruk av lavtemperaturforaskningsteknikken. Samtidig opptrer en del effekter som en bør kjenne for å ha full nytte av ovnen.



Figur 3. Oksydationshastighet som funktion av oksygenflow.



Figur 2. Foraskningshastighet som funksjon av trykket.



Figur 4. Foraskningshastighet som funksjon av effekten.