

УДК 542.42.536.2

М. Г. ЛОРІЯ, О.Б. ЦЕЛІЩЕВ

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля м. Сєвєродонецьк, Україна, E-mail:– sti@lg.ua

Анотація. У статті приведені дослідження оптичних параметрів вимірювальної системи атомно-абсорбційного спектрофотометра. Показано вплив температури нагріву атомізатора, напруги, струму живлення та електричного опору на максимальну інтенсивність поглинання атомарної хмаринки та часу досягнення цієї інтенсивності. Показані шляхи зменшення впливу цих факторів на роботу атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Аннотация. В статье приведены исследования оптических параметров измерительной системы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Показано влияние температуры нагрева атомизатора, напряжения, тока питания и электрического сопротивления на максимальную интенсивность поглощения атомарного облака и времени достижения этой интенсивности. Показаны пути уменьшения влияния этих факторов на работу атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Abstract. The studies optical parameters of systems atomic- spectrophotometer. Influence of the temperature is shown heating , voltages, current of power supply and electric resistance on maximal intensity of absorption an atomic moreover time of achievement this intensities. Way of reduction of influence of these factors is shown on work atomic-absorption spectrophotometer.

Ключові слова: спектрофотометр, атомізатор, капіляр, експериментальні характеристики.

ВСТУП

Атомно-абсорбційний метод вимірювання використовується для вимірювання мікроконцентрацій металів у різних галузях промисловості, як: металургійній, гірничодобувній, хімічній, біохімічній, нафтопереробній, а також у медицині та космічних дослідженнях. Атомно-абсорбційні спектрофотометри здатні вимірювати мікроконцентрації до 64 елементів таблиці Д. І. Менделєєва.

Для побудови атомно-абсорбційних спектрофотометрів, як правило, використовувався графітовий електротермічний атомізатор Массмана [1, 2], який розташовувався горизонтально. Такий атомізатор одночасно служив і вимірювальною кюветою (рис. 1).

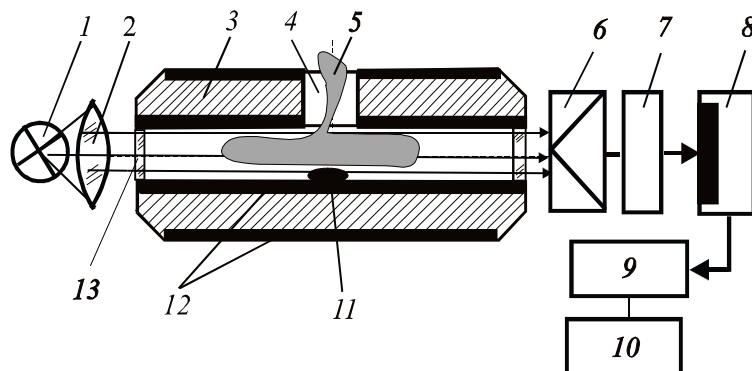


Рис. 1. Схема атомно-абсорбційного спектрофотометра з графітовою трубкою Массмана:

1 – монохроматичне джерело світла; 2 – оптична система; 3 – атомізатор; 4 – отвір для введення проби; 5 – атомарна хмаринка; 6 – монохроматор; 7 – світлофільтр; 8 – фотоприймач; 9 – підсилювач; 10 – реєстратор; 11 – рідка вимірювальна проба; 12 – піропокриття; 13 – оптичне скло.

Спектрофотометри з графітовою трубкою Массмана мають певні недоліками, до яких можна віднести: вимірювальна проба розміщується всередині атомізатора на певній площині навпроти отвору 4 і може створювати різноманітні форми; у таких спектрофотометрах за рахунок вторинних ефектів виникають такі специфічні явища, як неселективні спектральні перешкоди [3] та радіальний виніс парів [4], що значно збільшують похибки вимірювання; при стиканні проби з внутрішньою стінкою атомізатора можуть створюватися різні форми висушеної речовини, які впливають на формування атомарної хмаринки 5; так як вимірювальна речовина знаходиться навпроти отвору 4, то в процесі атомізації створюються вертикальні конвективні потоки різноманітної форми, що впливає на чутливість спектрофотометра; наявність твору 4 при високих температурах атомізації приводить до створення сильних електротермічних зусиль, що обумовлює швидке руйнування пірографітової трубки.

Перелічені недоліки відсутні в атомно-абсорбційному спектрофотометрі з капілярним електротермічним атомізатором (КЕТА), який розташовується вертикально. Вимірювальна проба з допомогою шприца вводиться зверху (або знизу) на рівень середини трубки (рис. 2, а).

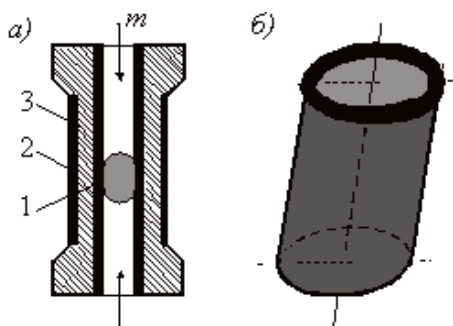


Рис. 2. Конструкція капілярного електротермічного атомізатора з розміщеною рідкою пробю а) і форма вимірювальної проби після висушування б)

Внутрішній діаметр трубки атомізатора не перевищує 2 мм і вибирається таким, щоби крапля вимірювальної проби формувала всередині трубки своєрідний циліндр.

Після випаровування рідкої фракції вимірювальна речовина залишається у вигляді пустотілого циліндра по всьому периметру трубки (див. рис.2, б). Довжина такого циліндра залежить від величини дозуючої краплі вимірювальної проби.

Як показали експериментальні дослідження, спектрофотометр з капілярним атомізатором має наступні переваги: конструкція запропонованого капілярного атомізатора має більший електричний опір, що приводить до значного зменшення електричної потужності споживання; вимірювання оптичної щільності атомарної хмаринки виконується не в графітовій трубці атомізатора, а на виході з неї, що виключає додаткові похибки вимірювання за рахунок вторинних ефектів; вимірювальна проба утримується в атомізаторі за рахунок капілярних сил і після її висушування вимірювальний компонент рівномірно розподіляється по периметру капіляра, що приводить до рівномірного виносу його в процесі атомізації; виніс атомарної хмаринки здійснюється потужним конвективним потоком газу, що приводить до практичної відсутності вторинних ефектів, збільшення швидкості атомізації, а відповідно покращення метрологічних характеристик вимірювання.

На рис. 3 показані спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором розташованим вертикально.

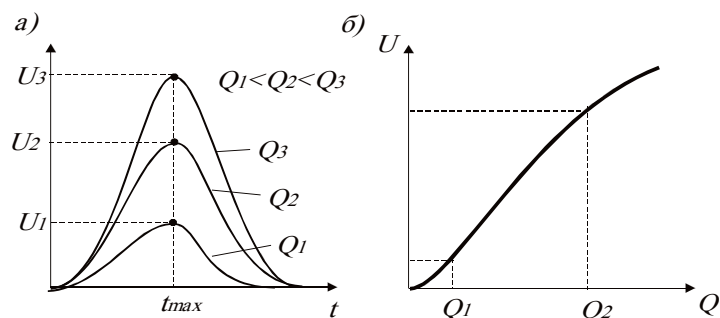


Рис. 3. Спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором (а) і його статична характеристика (б)

Як видно з рисунка, для такого приладу максимуми спектрограм розташовуються практично на

одній лінії та не мають зсуву вправо при зменшенні концентрації вимірювального компонента. Окрім того, при малих концентраціях вершини спектрограм є достатньо гострими, що забезпечує значно вищу точність їх вимірювання. Такий спосіб вимірювання не має фонового сигналу, а значить поріг чутливості значно нижчий, ніж для спектрофотометра з горизонтальним атомізатором. Статична характеристика спектрофотометра з капілярним атомізатором теж є нелінійною, але має значно більший лінійний участок, що забезпечує ширший діапазон вимірювання. Градувальні характеристики мають невелику розбіжність.

Як показано в [5], оптична щільність $B(t)$ атомарної хмаринки на виході капілярного атомізатора в процесі атомізації вимірювального компонента описується наступним рівнянням

$$B(t) = B_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{tS}{2gD_T m (1 - T_a/T) 8480 T_a / MP} \right) \right] \exp(-tI^2 R / m_0 c T) * \left[1 - \exp \left(- \frac{t\Theta}{(1 - T_a/T)} \right) \right]^6 \exp \left(- \frac{t\Theta}{(1 - T_a/T)} \right)^3, \quad (1)$$

де B_0 - максимальна інтенсивність поглинання атомарної хмаринки для вимірювального компонента; S - поперечний перетин фотометрування; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; D_T - коефіцієнт термодифузії атомарної хмаринки; T_a - температура атомізації; T - поточна температура нагріву атомізатора; M - молекулярна маса вимірювального компонента; P - тиск атомарної хмаринки на виході з атомізатора; m - маса вимірювальної проби, яка вноситься в атомізатор; I - сила струму, яка проходить через атомізатор; R - електричний опір атомізатора; m_0 - маса вимірювальної речовини, яка відповідає максимальній інтенсивності поглинання; c - питома теплоємність вимірювальної речовини; Θ - стала, яка визначається геометричними розмірами атомізатора.

Так як для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором час досягнення максимуму інтенсивності поглинання атомарної хмаринки практично не залежить від концентрації вимірювальної речовини, то позначивши $t = t_m$, з рівняння (1) маємо

$$B_m(m) = B_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{t_m S}{2gD_T m (1 - T_a/T) 8480 T_a / MP} \right) \right] \exp(-t_m I^2 R / m_0 c T) * \left[1 - \exp \left(- \frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)} \right) \right]^6 \exp \left(- \frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)} \right)^3. \quad (2)$$

Так як вимірювання виконується в режимі перехідних процесів атомізатора, то кожний раз визначається максимум кривих $B(t) = f(t)$. Враховуючи те, що вимірювальна речовина на внутрішній поверхні трубки являє собою надто тоненьку плівку, яка практично миттєво нагрівається, і те, що температура нагріву дещо вища від температури атомізації, то для постійного значення температури T час, за який проходить процес атомізації, практично не змінюється і дорівнює t_m . Приймаючи, що вихідна напруга спектрофотометра $U \equiv B_m(m)$ з (2) одержуємо рівняння статичної характеристики для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором у наступному вигляді

$$U = U_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{t_m S}{2gD_T m (1 - T_a/T)} \cdot \frac{MP}{8480 T_a} \right) \right], \quad (3)$$

де U - поточне значення вихідної напруги спектрофотометра; $U_0 = B_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)} \right) \right]^6 \exp \left[- \frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)} \right]^3 \exp \left(- \frac{t_m I^2 R}{m_0 c T} \right)$ - вихідна напруга, яка відповідає насиченню інтенсивності поглинання.

Як показали експериментальні дослідження, для повної атомізації вимірювального компонента

температура нагріву атомізатора T повинна перевищувати температуру атомізації приблизно на 20 %. Якщо прийняти, що $T_a / T = 0,8$, то

$$U_0 = B_0 K_0 \exp\left(-\frac{t_m}{m_0 c} \cdot \frac{I^2 R}{T}\right), \quad (4)$$

де $K_0 = [1 - \exp(-5t_m \Theta)]^6 \exp(-5t_m \Theta)^3$.

З рівняння (4) видно, що напруга U_0 практично залежить тільки від струму I живлення атомізатора, його електричного опору R і температури нагріву атомізатора T .

Як відомо [6], кількість тепла, яке виділяється при електронагріві $Q_H = 0,86I^2 R$, а котре віддається в навколишнє середовище за рахунок тепловіддачі - $Q_B = S\alpha^*(T - T_C)$, де S - поверхня атомізатора; α^* - еквівалентний коефіцієнт тепловіддачі від його поверхні; T, T_C - температура нагріву та навколишнього середовища відповідно. Помноживши і поділивши аргумент у рівнянні (4) на 0,86 і приймаючи до уваги, що $Q_H = Q_B$, одержуємо

$$U_0 = B_0 K_0 \exp\left(-\frac{t_m}{m_0 c} \cdot \frac{0,86I^2 R}{0,86T}\right) = B_0 K_0 \exp\left(-\frac{t_m}{m_0 c} \cdot \frac{S\alpha^*(T - T_C)}{0,86T}\right). \quad (5)$$

Рівняння (5) можна подати в наступній формі

$$U_0 = B_0 K_0 \exp\left[-1,16 \frac{t_m S \alpha^*}{m_0 c} \left(1 - \frac{T_C}{T}\right)\right]. \quad (6)$$

Так як $T_C / T < 0,15$, то зміна температур T_C і T мало впливатиме на зміну напруги U_0 . Тому приймаючи $T_C / T = 0,15$, рівняння (6) набуває такого вигляду

$$U_0 \approx B_0 K_0 \exp\left(-0,99 \frac{t_m S \alpha^*}{m_0 c}\right) = const.$$

З рівняння (3) видно, що статична характеристика спектрофотометра є нелінійною. Якщо рівняння (3) прологарифмувати, то

$$\Omega = \lg[(U - U_0)/U_0] = m \left[\frac{2gD_T(T - T_a)}{T t_m S} \cdot \frac{8480T_a}{MP} \right]. \quad (7)$$

З рівняння (7) випливає, що функцію $\Omega = f(m)$ є лінійною і залежить від часу t_m досягнення максимуму кривої перехідного процесу, температури T_a переходу речовини в атомарний стан, температури T нагріву атомізатора, тиску P газової суміші, її молекулярної маси M , а також від геометричних розмірів вимірювальної кювети. Для заданої вимірювальної величини сталими є коефіцієнт термодифузії D_T , молекулярна маса M і температура атомізації T_a . Враховуючи, що $S = const$ і позначивши $K_0 = t_m S / 16960g$, маємо

$$\Omega = K_0 m \left[\frac{D_T(T - T_a)}{MP} \cdot \left(\frac{T_a}{T}\right) \right]. \quad (8)$$

Рівняння (8) є узагальненим рівнянням градуовальної характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором.

Для конкретного вимірювального компоненту множник у квадратних дужках рівняння (8) є практично постійним. Якщо не рахувати зміну атмосферного тиску P , то рівняння (8) приймає наступну форму

$$\Omega = 0,16K_0 m \frac{D_{Ti}}{M_i} \left(\frac{T_{ai}}{P} \right) \quad (9)$$

де D_{Ti} , M_i , T_{ai} - коефіцієнт термодифузії, молекулярна маса і температура атомізації для i – тої вимірювальної речовини відповідно.

З рівняння (9) видно, що характерними величинами для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором є відношення коефіцієнта термодифузії до молекулярної маси вимірювальної речовини (D_{Ti} / M_i) і відношення температури атомізації до атмосферного тиску (T_{ai} / P). Як показано в [7], коефіцієнт термодифузії для газу може бути описаний наступною формулою $D_T = k \frac{T^{3/2}}{P} \cdot \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}$, де k - стала; T - температура; P - тиск газу; M_A , M_B - молекулярна маса газу

A і B відповідно. Для спектрофотометра газом A (газ-носієй) може служити гелій, азот, повітря, або аргон; газом B є атомарна хмаринка вимірювальної речовини. Враховуючи сказане, рівняння (9) набуває наступного вигляду

$$\Omega = 0,16kK_0 m T_{ai}^{1/2} \left(\frac{1}{P} \right)^2 \left(\frac{T_{ai}}{M_{Bi}} \right)^2 \cdot \left(\frac{M_A + M_{Bi}}{M_A M_{Bi}} \right). \quad (10)$$

З рівняння (10) видно, що положення градуовальної характеристики достатньо сильно залежимо від молекулярних мас газу A і вимірювальної речовини. Так як відношення T_{ai} / M_{Bi} для даної вимірювальної величини є постійною величиною, то з рівняння (10) випливає, що підвищити чутливість вимірювання практично можна шляхом збільшення коефіцієнта K_0 за рахунок уведення у вимірювальну схему підсилювачів, або зменшення тиску (виконувати вимірювання під розрідженням), або використовувати газ-носієй з малою молекулярною масою. Такі висновки підтверджуються і експериментальними дослідженнями.

На рис. 5 показана вимірювальна схема спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором. Величина напруги U_0 залежить від типу вимірювального компоненту і перед виконанням вимірювання встановлюється оператором. Обчислювальний блок 10 розраховує вихідний параметр Ω за формулою $\Omega = \lg[(U - U_0) / U_0]$.

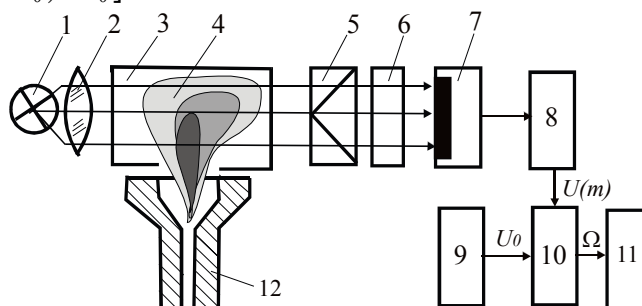


Рис. 7. Схема вимірювання атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором:
 1 - джерело випромінювання; 2 – оптична система; 3 – вимірювальна кювета; 4 – атомарна хмаринка;
 5 – монохроматор; 6 - фільтр; 7 – фотопомножувач; 8 – проміжний перетворювач; 9 – джерело опорної напруги;

10 – обчислювальний пристрій; 11 – реєстратор; 12 – атомізатор

ВИСНОВКИ

Теоретичні та експериментальні дослідження показали, що атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором, розташованим вертикально, має наступні переваги: а атомізаторі практично відсутні вторинні ефекти, що суттєво зменшує випадкову складову похибки процесу вимірювання, а також адитивну складову похибки за рахунок відсутності фонового сигналу; максимум спектрограм настає практично при одному й тому ж часі перехідного процесу, що приводить до зменшення розбіжності між статичними характеристиками, підвищення точності та чутливості перетворення; при відповідному конструктивному виконанні вимірювальної схеми можна використати як вихідну величину відносний

логарифмічний параметр Ω , який пропорційний вимірювальній концентрації; підвищити чутливість вимірювання можна шляхом зменшення абсолютного тиску газу-носія і його молекулярної маси.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. - М., Наука, 1966. – 224 с.
2. Barnett W.B. and Cooksey M.M. Perkin-Elmer Corporation. Atomic Absorption Newsletter, 18, N3, 1979.
3. Львов Б.В., Кабанова М.А., Кацков Д.А., Лебедев Г.Г., Соколова М.А. Учет неселективных спектральных помех при атомно-абсорбционных измерениях с графитовой кюветой. - ЖПС, т. с.200, 1968.
4. Львов Б.В., Харцызов А.Д. Изучение радиального выноса паров при атомно-абсорбционных измерениях в графитовой кювете. - ЖАХ, т. XXV, N9, с.1824, 1970.
5. Лория М.Г., Стенцель И.И. Динамическая модель атомно-абсорбционного спектрофотометра с электротермическим атомизатором. – Збірник наук. праць Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. Ч.1. Луганськ, 2002.
6. Т. Хоблер. Теплопередача и теплообменники. – Л.: Гос. Науч.-техн. изд-во хим. Лит., 1961. – 820 с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей /Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

Надійшла до редакції 24.04.2008р.

ЛОРИЯ МАРИНА ГЕННАДІЇВНА – к.т.н., доцент кафедри автоматизації технологічних процесів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В.Даля, Сєвєродонецьк, Україна.

ЦЕЛІЩЕВ ОЛЕКСІЙ БОРИСОВИЧ – к.т.н., доцент кафедри автоматизації технологічних процесів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В.Даля, Сєвєродонецьк, Україна.