

УДК 542.42.536.2

М. Г. Лорія, асп.

АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА З КАПІЛЯРНИМ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ АТОМІЗАТОРОМ

Подано результати експериментальних досліджень атомно-абсорбційних спектрофотометрів з атомізатором Массмана та капілярним атомізатором. Показано переваги спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором, розташованим вертикально. При цьому значно зменшуються випадкові похибки вимірювання, неселективні спектральні перешкоди, підвищується точність і чутливість приладу. За відповідних конструктивних рішень градувальні характеристики можуть бути лінійними, розраховуватися теоретично, або калібруватися за однією реперною точкою.

Актуальність проблеми

Атомно-абсорбційний метод вимірювання знайшов широке використання для вимірювання мікроконцентрацій металів у різних галузях промисловості: металургійній, гірничодобувній, хімічній, біохімічній, нафтопереробній, а також у медицині та космічних дослідженнях. Вони здатні вимірювати мікроконцентрації понад 60 елементів періодичної системи.

Для побудови атомно-абсорбційних спектрофотометрів, як правило, використовувався графітовий електротермічний атомізатор Массмана [1, 2]. Він являє собою пірографітову трубку внутрішнім діаметром 6 мм і зовнішнім — 8 мм. Посередині трубки є отвір діаметром 2 мм для введення аналізованої проби (рис. 1а).

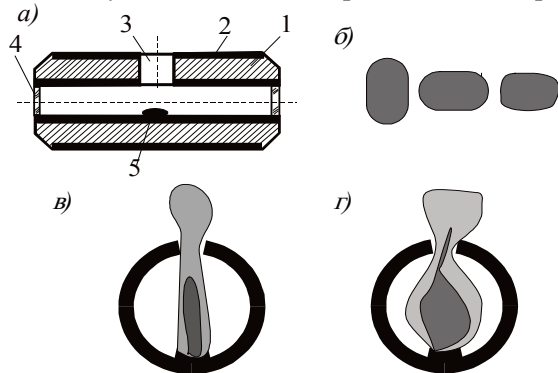


Рис. 1. Графітова трубка Массмана: а) — конструкція трубки; б) — форми аналізованої речовини всередині трубки після висушування; в, г) — форми конвективних потоків під час атомізації; 1 — трубка; 2 — піропокриття; 3 — отвір для введення проби; 4 — оптичне скло; 5 — рідка аналізована проба

Недоліками такого атомізатора є:
— аналізована проба розміщується всередині атомізатора лише на певній площині навпроти отвору 3 і може створювати форми показані на рис. 1б;

— у таких спектрофотометрах за рахунок вторинних ефектів виникають такі специфічні явища як неселективні спектральні перешкоди [3] та радіальне винесення парів [4], що значно збільшують похибки вимірювання;

— під час стикання проби з внутрішньою стінкою атомізатора можуть створюватися різні форми висушеної речовини (рис. 1в), які впливають на

формування атомарної хмарки;

— оскільки аналізована речовина знаходиться навпроти отвору 3, то в процесі атомізації можуть створюватися вертикальні конвективні потоки різної форми, що впливає на чутливість спектрофотометра (рис. 1г);

— наявність отвору 3 при високих температурах атомізації приводить до створення сильних електротермічних зусиль, що обумовлює швидке руйнування пірографітової трубки.

Опис капілярного електротермічного атомізатора

Зазначені недоліки відсутні в капілярному електротермічному атомізаторі.

Капілярний електротермічний атомізатор розташовується в спектрофотометрі вертикально. Він не має бокового отвору, що забезпечує рівномірність електротермічних зусиль за довжиною трубки. Аналізована проба з допомогою шприца вводиться зверху (або знизу) на рівень середини трубки (рис. 2а). Внутрішній діаметр трубки атомізатора не перевищує 2 мм і вибирається таким, щоб крапля вимірювальної проби формувала всередині трубки своєрідний циліндр.

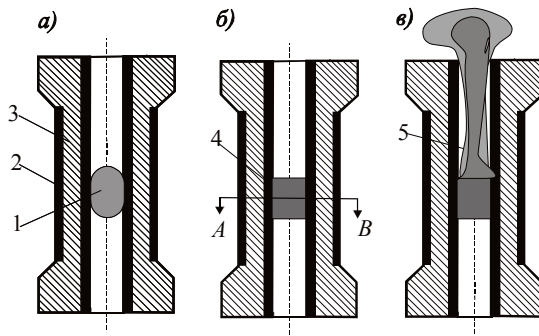


Рис. 2. Конструкція капілярного електротермічного атомізатора: а) з розміщеною рідкою пробєю; б) після випаровування рідкої фракції; в) формування атомарної хмарки в процесі атомізації; 1 – рідка проба; 2 — піропокриття; 3 – графітова електричної вимірювальної схеми.

Після випаровування рідкої фракції аналізована речовина залишається у вигляді пустотілого циліндра по всьому периметру трубки (див. переріз А-В). Довжина такого циліндра залежить тільки від величини дозувальної краплі аналізованої проби. У процесі атомізації аналізована величина практично рівномірно переходить в атомарну хмарку, яка конвективним потоком виноситься з атомізатора у вимірювальну кювету (рис. 3). За рахунок рівномірності переходу аналізованої речовини в атомарний стан завжди формується атомарна хмарка однієї і тієї ж форми, що суттєво впливає на відтворюванність результатів і точність вимірювання. Верхня частина атомізатора відкрита для виходу атомарної хмарки у вимірювальну кювету. Оптична густина парів аналізованої величини визначається за допомогою фото-

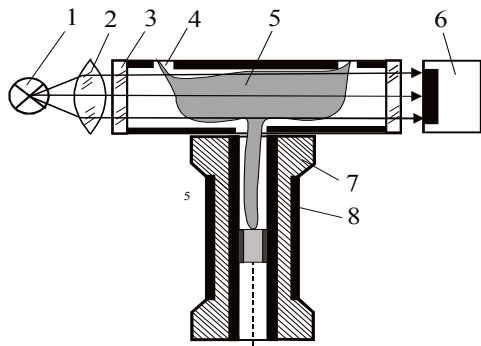


Рис. 3. Вимірювальна схема атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором: 1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – оптичне скло; 4 – отвір для виходу газів; 5 – атомарна хмарка; 6 – приймач світлового потоку; 7 – атомізатор; 8 – піропокриття атомізаторі за рахунок капілярних сил. Тому в процесі її подальшого висушування вимірювальний

Аналітично-експериментальна частина

Як показали експериментальні дослідження, такий спектрофотометр має значні переваги. По-перше, конструкція запропонованого капілярного атомізатора відрізняється від відомого тим, що для однакової товщини графітової трубки він має більший електричний опір. Це приводить до того, що для одержання необхідної температури атомізації необхідно подавати значно менший струм, а, відповідно, меншу потужність споживання. При цьому зменшуються габарити джерела живлення, і, відповідно, самого спектрофотометра. По-друге, вимірювання оптичної щільності атомарної хмарки виконуються не в трубці атомізатора як у відомих приладах, а на виході з неї, що виключає додаткові похибки вимірювання за рахунок вторинних ефектів. По-третє, аналізована проба, яка вводиться в капіляр, утримується в компонент рівномірно розташовується по периметру капіляра, що приводить до рівномірного виносу його в процесі атомізації. По-четверте, винос атомарної хмарки здійснюється потужним конвективним потоком газу, що приводить до практичної відсутності вторинних ефектів, збільшення швидкості атомізації, і, відповідно, поліпшення метрологічних характеристик вимірювання.

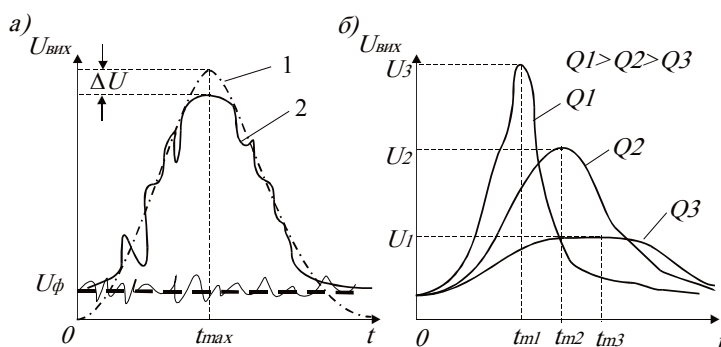


Рис. 4. Спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з горизонтальним електротермічним атомізатором

На рис. 4 показані експериментальні спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з атомізатором Масмана. Як видно з рис. 4а, випадкова

похибка вимірювання є суттєвою і, як показують експериментальні дослідження, може коливатися від 5 до 10 %. Окрім того, такі прилади мають адитивну складову похибки, яка зумовлена фоновим сигналом і складає 3—5 %. З рис. 4б видно, що максимуми спектрограм в результаті зменшення вимірювальної концентрації зсуваються вправо і суттєво згладжуються, що призводить до погіршення метрологічних характеристик спектрофотометра, а також до необхідності його пере-

налагоджування для вимірювання порівнянно низьких концентрацій. Крім того поріг вимірювання обмежений фоновим сигналом U_{ϕ} .

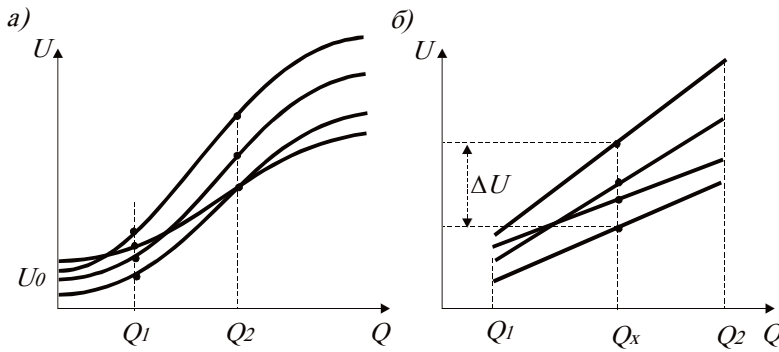


Рис. 5. Статичні характеристики спектрофотометра з горизонтальним атомізатором (а) та градуовальні (б)

Статичні характеристики спектрофотометра з горизонтальним атомізатором нелінійні і мають вигляд, показаний на рис. 5а. Як показують експериментальні дослідження розбіжність між статичними характеристиками зумовлена вторинними ефектами в горизонтальному атомізаторі, а також за рахунок збільшення електричного опору атомізатора під час виконання серії вимірювань. Ця розбіжність може досягати 20 і більше відсотків.

Перед вимірюванням мікроконцентрацій елементів прилад градуують за двома або трьома каліброваними сумішами на найбільш лінійному участку статичної характеристики, як показано на рис. 4. При цьому для кожної точки шкали виконують не менше ніж по три контрольні вимірювання, знаходять їх середнє значення і, як правило, між середніми значеннями першої та останньої точки проводять пряму лінію, яку називають градуовальною характеристикою. За рахунок значних похибок градуовальні характеристики не сталі, що вимагає переградування приладів після декількох вимірювань. Розбіжність між характеристиками різних градувань можуть досягати до 20 %, а самі характеристики набувають різного характеру, як показано на рис. 5б. З рис. 5б видно, що такі спектрофотометри можуть мати значні адитивні та мультиплікативні складові похибки вимірювання.

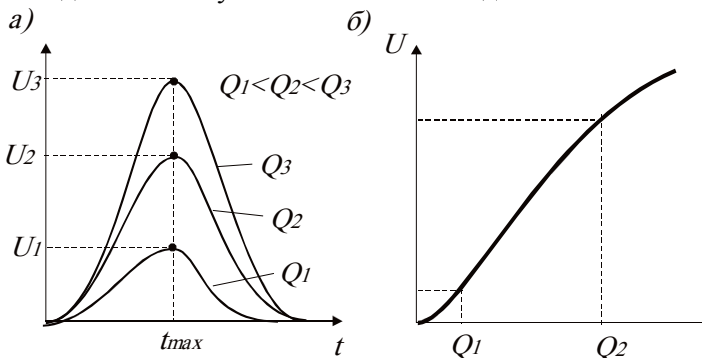


Рис. 6. Спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором (а) і його статична характеристика (б)

На рис. 6 показані спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором, який розташований вертикально.

Як видно з рисунка, для такого приладу максимуми спектрограм розташовуються практично на одній лінії та не мають зсуву вправо коли зменшується концентрація аналізованого компонента. Окрім того, для малих концентрацій 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 нелінійна, але має значно більшу лінійну ділянку, що забезпечує ширший діапазон вимірювання. Експериментальні спектрограми є гладкими, мають достатньо гостру вершину, не несуть випадкових сигналів, що забезпечує зменшення випадкової похибки приблизно в 5 разів. Градуовальні характеристики мають невелику розбіжність, яка складає не більше 5 %.

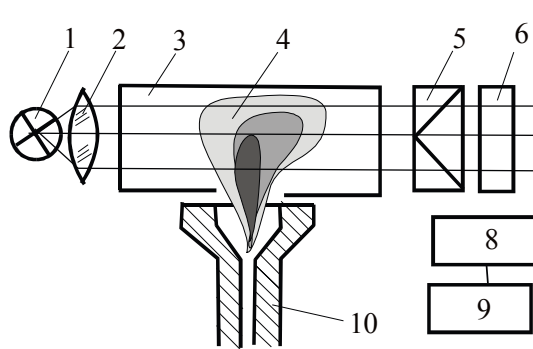
Як показано в [5], оптична густина $B(t)$ атомарної хмарки на виході капілярного атомізатора в процесі атомізації вимірювального компонента описується рівнянням

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

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

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

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



Структурна схема вимірювання мікроконцентрацій металів атомно-абсорбційним спектрофотометром з капілярним електротермічним атомізатором показана на рис. 7.

З джерела спектрального випромінювання 1 світловий потік Φ_0 подається через лінзу 2 у вимірювальну трубку 3, в якій поглинається атомарною хмаркою 4 (за рахунок конвективного потоку, який виходить з атомізатора 10), і далі направляється на монохроматор 5 і проходить через фільтр 6. У фотопомножувачі 7 світловий потік перетворюється в електричний сигнал і через проміжний перетворювач 8 направляється в реєстратор 9. На виході монохроматора виділяється певна довжина хвиль (як правило, від 190 до 800 нм). Тому, що оптична густина вимірювальної речовини є логарифмом відношення потоків Φ_0 і Φ , а останній є функцією концентрації атомів аналізованої речовини (а фактично інтенсивності поглинання світлової енергії атомами цієї речовини), то величина оптичної густини поглинання дорівнює

Рис. 7. Структурна схема вимірювання атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором:

- 1 — джерело випромінювання; 2 — лінза;
- 3 — вимірювальна кювета; 4 — атомарна хмаринка;
- 5 — монохроматор; 6 — фільтр; 7 — фотопомножувач;

де ε_λ — атомарний коефіцієнт поглинання; L — довжина вимірювальної кювети; $B_m(m)$ — максимальна інтенсивність атомарної хмарки для маси m аналізованої речовини.

Тоді, згідно з основним законом світлопоглинання, на виході вимірювальної кювети величина світлового монохроматичного потоку дорівнюватиме

Тоді, згідно з основним законом світлопоглинання, на виході вимірювальної кювети величина світлового монохроматичного потоку дорівнюватиме

$$\Phi = \Phi_0 \exp[-A], \quad (4)$$

Оскільки вимірювальна схема має пристрій для логарифмування, то, враховуючи рівняння (3), вихідний сигнал

$$U_{\text{вих}}(m) = k_c \lg \frac{\Phi}{\Phi_0} = k_c \varepsilon_\lambda L B_m(m), \quad (5)$$

де k_c — коефіцієнт передачі електричного каналу спектрофотометра.

Тому, що вимірювання виконуються в режимі перехідних процесів атомізатора, кожний раз визначається максимум кривих $B(t) = f(t)$.

Враховуючи те, що аналізована речовина на внутрішній поверхні трубки являє собою надто тоненьку плівку, яка практично миттєво нагрівається, і те, що температура нагріву дещо вища від температури атомізації, для постійного значення температури T час, за який проходить процес атомізації, практично не змінюється і дорівнює t_m . Підставляючи рівняння (2) в (5), і позначивши

$$U_0 = B_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)}\right) \right]^6 \exp\left[-\frac{t_m \Theta}{(1 - T_a/T)}\right]^3 \exp\left(-\frac{t_m I^2 R}{m_0 c T}\right),$$

отримуємо рівняння статичної характеристики для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором у вигляді

$$U(m) = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_m S}{2gD_T m (1 - T_a/T)} \cdot \frac{MP}{8480 T_a}\right) \right]. \quad (6)$$

З рівняння (6) видно, що статична характеристика спектрофотометра є нелінійною. Якщо рівняння (6) прологарифмувати, то

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

З рівняння (7) видно, що величина Ω є лінійною функцією відносно маси аналізованої речовини 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. Як вказувалося вище, для спектрофотометра з капілярним атомізатором час досягнення максимуму поглинання t_m практично не залежить від концентрації даної аналізованої речовини. Окрім того для заданої аналізованої величини сталими є коефіцієнт термодифузії D_T , молекулярна маса M і температура атомізації T_a . Враховуючи, що $S = const$, та позначивши $K_0 = t_m S / 16960 g$, 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 градувальної характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором.

Для конкретного аналізованого компонента множник у квадратних дужках є практично постійним, якщо не враховувати зміну атмосферного тиску P . Як показали експериментальні дослідження, для повної атомізації аналізованого компонента температура нагріву атомізатора T повинна перевищувати температуру атомізації приблизно на 20%. Якщо припустити, що $T_a/T = 0,8$, то рівняння набуває форми

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

де D_{Ti} , M_i , T_i — коефіцієнт термодифузії, молекулярна маса і температура нагріву атомізатора для i -ї аналізованої речовини відповідно.

З рівняння (9) видно, що характерними величинами для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором є відношення коефіцієнта термодифузії до молекулярної маси аналізованої речовини (D_{Ti}/M_i) і відношення температури нагріву атомізатора до атмосферного тиску (T_i/P).

Висновки

Експериментальні дослідження показали, що атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором, розташованим вертикально, має переваги перед спектрофотометром з горизонтально розташованим атомізатором Массмана, а саме:

1. Практично відсутній вплив вторинного ефекту, що приблизно в 5 разів зменшує випадкову складову похибки процесу вимірювання, а також адитивну складову похибки за рахунок відсутності фонових сигналів.

2. Максимум спектрограм настає при одному й тому ж часі перехідного процесу, що приводить до зменшення розбіжності між статичними характеристиками більш ніж у 3 рази, підвищення точності та чутливості перетворення.

3. За відповідного конструктивного виконання вимірювальної схеми можна використати як вихідну величину відносний логарифмічний параметр Ω , який пропорційний вимірювальній концентрації. Це дозволяє використовувати розрахункові градуювальні характеристики з корекцією за однією точкою.

4. Основними параметрами, які впливають на точність вимірювання, є зміна температури нагріву атомізатора й атмосферного тиску.

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. 1979. — № 3. — P. 18.
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. — 1968. — С. 200.
4. Б. В. Львов, А. Д. Харцызов. Изучение радиального выноса паров при атомно-абсорбционных измерениях в графитовой кювете // ЖАХ. — 1970. — Т. XXV. — № 9. — С. 1824.
5. Лория М. Г., Стенцель И. И. Динамическая модель атомно-абсорбционного спектрофотометра с электротермическим атомизатором / Зб. наук. пр. Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. Ч. 1. — Луганськ, 2002.

Рекомендована кафедрою хімії та екологічної безпеки

Надійшла до редакції 16.02.05
Рекомендована до друку 17.03.05

Лорія Марина Геннадіївна — аспірантка кафедри автоматизації технологічних процесів.

Сєверодонецький технологічний інститут