

АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ОПТИЧНОЇ СИСТЕМИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА

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

Анотація. У статті приведені результати експериментальних досліджень капілярного атомізатора 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.

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

Аннотация. В статье приведены результаты экспериментальных исследований капиллярного атомизатора 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.

Ключевые слова: спектрофотометр, атомизатор, капилляр, экспериментальные характеристики.

Annotation. The results of experimental studies capillary are brought iheating an atomizator 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.

Keywords: spectrophotometer, atomizator , capillary, experimental characteristics

ВСТУП

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

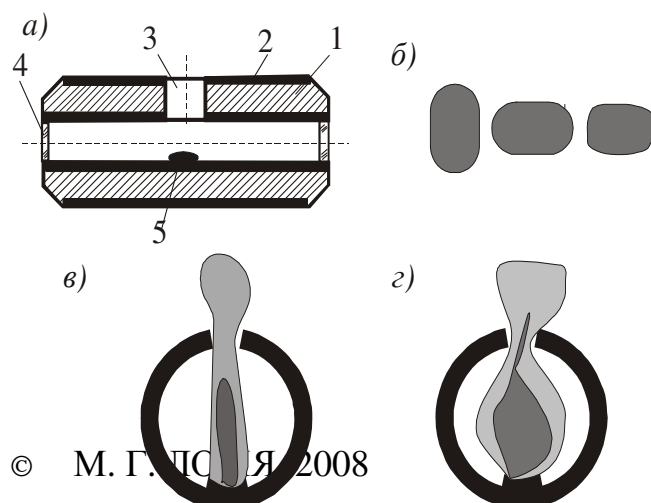


Рис. 1. Графітова трубка Массмана: а) – конструкція трубки; б) – форми вимірювальної речовини всередині трубки після висушування; в, г) – форми конвективних потоків при атомізації; 1 – трубка; 2 – піропокриття; 3 – отвір для

уведення проби; 4 – оптичне скло; 5 – рідка вимірювальна проба

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 вимірювальної проби (рис. 1, а).

Недоліками такого атомізатора є наступні:

- вимірювальна проба розміщується всередині атомізатора лише на певній площині навпроти отвору 3 і може створювати форми показані на рис. 1, б;

- 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

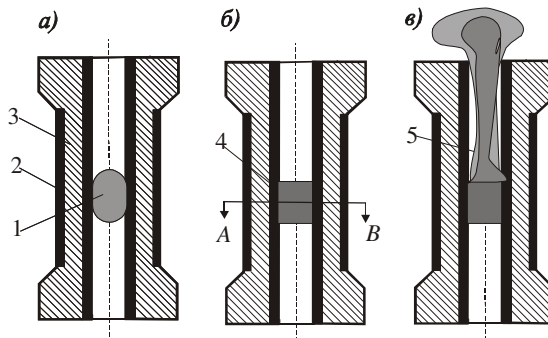
- при стиканні проби з внутрішньою стінкою атомізатора можуть створюватися різні форми висушеної речовини (див. рис. 1, в), які впливають на формування атомарної хмаринки;

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

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

Такі недоліки відсутні в капілярному електротермічному атомізаторі. Капілярний електротермічний атомізатор розташовується в спектрофотометрі вертикально. Він не має бокового отвору, що забезпечує рівномірність

зусиль за
Вимірювальна
допомогою
зверху (або знизу)
трубки (рис. 2, а).



електротермічних
довжиною трубки.
проба з
шприца вводиться
на рівень середини

Рис. 2. Конструкція капілярного електротермічного атомізатора: а) з розміщеною рідкою пробєю; б) після випаровування рідкої фракції; в) формування атомарної хмаринки в процесі атомізації; 1 – рідка проба; 2 – піропокриття; 3 – графітова трубка; 4 – висушена проба; 5 – атомарна хмаринка

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 (див. перетин *A-B*) по всьому периметру трубки. Довжина такого циліндра залежить тільки від величини дозуючої краплі вимірювальної проби. У процесі атомізації вимірювальна величина практично рівномірно переходить в атомарну хмаринку, яка конвективним потоком виноситься з атомізатора у вимірювальну кювету (рис. 3). За рахунок рівномірності переходу вимірювальної речовини в атомарний стан завжди формується атомарна хмаринка однієї і тієї ж форми, що суттєво впливає на відтворюваність

результатів і точність вимірювання. Верхня частина атомізатора відкрита для виходу атомарної хмаринки у вимірювальну кювету. Оптична щільність парів вимірювальної величини визначається за допомогою фотоелектричної вимірювальної схеми.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

Як показали експериментальні дослідження, такий спектрофотометр має значні переваги. По-перше, конструкція запропонованого капілярного атомізатора відрізняється від відомого тим, що при однаковій товщині 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, зменшуються габарити джерела живлення, а відповідно, самого спектрофотометра. По-друге, вимірювання оптичної щільності атомарної хмаринки виконується не в трубці атомізатора як в існуючих приладах, а на виході з неї, що виключає додаткові похибки вимірювання за рахунок вторинних ефектів. По-третє, вимірювальна проба, яка уводиться в капіляр, утримується в атомізаторі за рахунок капілярних сил. Це приводить до того, що при її подальшому висушуванні вимірювальний компонент рівномірно розташовується по периметру капіляра, виносу його в процесі атомізації. По-четверте, виніс атомарної хмаринки здійснюється потужним конвективним потоком газу, що приводить до практичної відсутності вторинних ефектів, збільшення швидкості атомізації, а відповідно покращення метрологічних характеристик вимірювання.

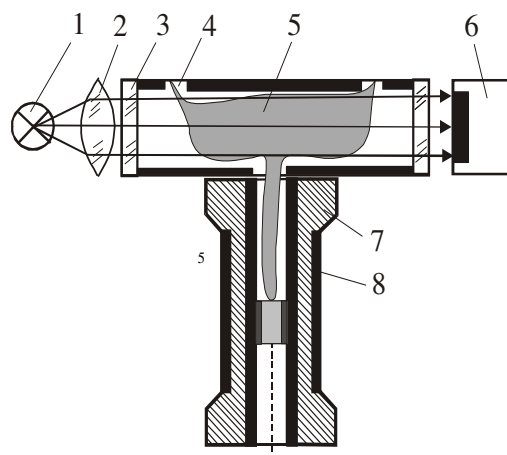


Рис. 3. Вимірювальна схема атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором:
 1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – оптичне скло; 4 – отвір для виходу газів; 5 – атомарна хмаринка;
 6 – приймач світлового потоку; 7 – атомізатор; 8 – піропокриття.

На рис. 4 приведені експериментальні спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з атомізатором Массмана. Як видно з рис. 4, а, 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 обумовлена фоновим сигналом, і складає 3 – 5 %. З рис. 4, б видно, що при зменшенні вимірювальної концентрації максимуми спектрограм зсуваються вправо і суттєво згладжуються, що приводить до погіршення метрологічних характеристик спектрофотометра, а також до необхідності його переналагоджування при вимірюванні порівнянню низьких концентрацій. Крім того поріг вимірювання обмежений фоновим сигналом U_{ϕ} .

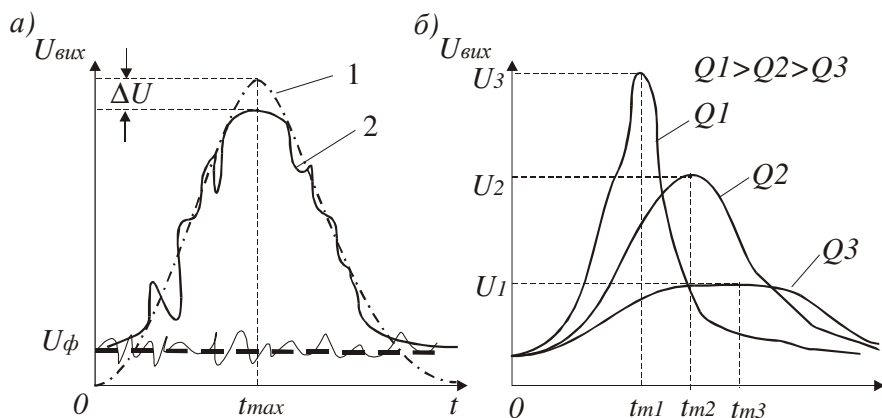


Рис. 4. Спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з горизонтальним електротермічним атомізатором.

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

Перед вимірюванням мікроконцентрацій елементів прилад градуують за двома або трьома каліброваними сумішами на найбільш лінійної ділянці статичної характеристики як показано на рис. 4. При цьому для кожної точки шкали виконують не менш 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 призводить до переградування приладів після декількох вимірювань. Розбіжність між характеристиками різних градувань може досягати до 20 %, а самі характеристики можуть приймати різний характер, як показано на рис. 5, б. З рис. 5, б видно, що такі спектрофотометри можуть мати значні адитивні та мультиплікативні складові похибки вимірювання.

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 при зменшенні концентрації вимірювального компоненту. Окрім того при малих концентраціях вершини спектрограм є достатньо гострими, що забезпечує значно вищу точність їх вимірювання. Такий спосіб вимірювання не має фоновому 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 %.

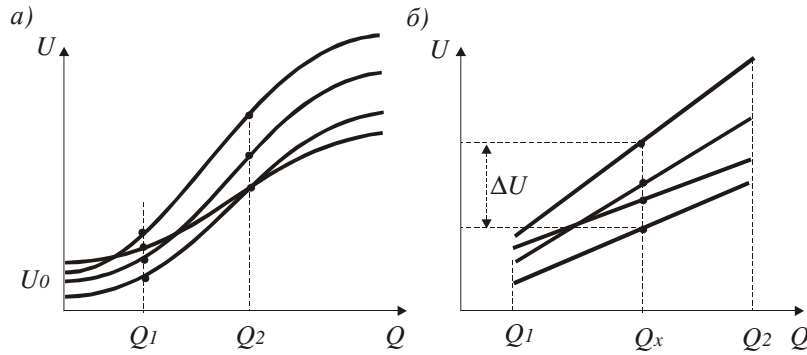


Рис. 5. Статичні характеристики спектрофотометра з горизонтальним атомізатором (а) та градуювальні (б).

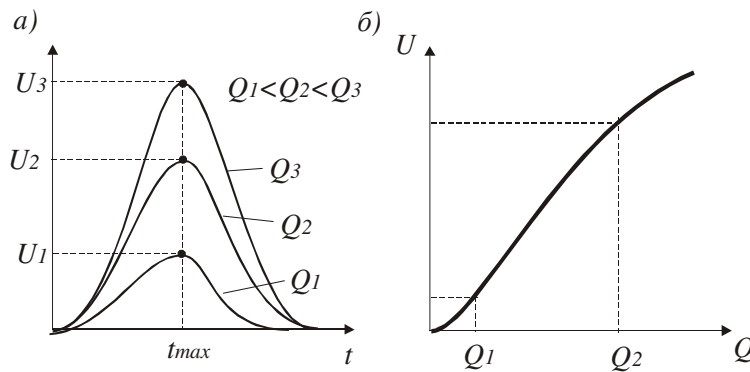


Рис. 6. Спектрограми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором (а) і його статична характеристика (б).

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

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

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 параметрами 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 (1) одержуємо рівняння статичної характеристики приладу

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

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

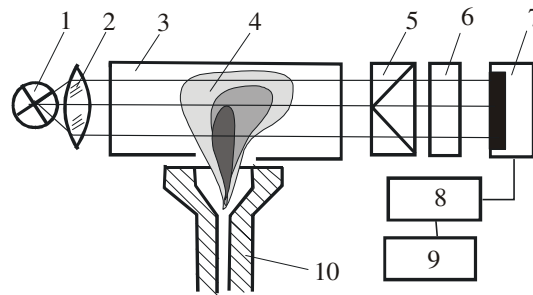


Рис. 7. Структурна схема вимірювання атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним атомізатором: 1 - джерело випромінювання; 2 - лінза; 3 - вимірювальна кювета; 4 - атомарна хмаринка; 5 - монохроматор; 6 - фільтр; 7 - фотопомножувач; 8 - проміжний перетворювач; 9 - регістратор; 10 - атомізатор.

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

$$A = \varepsilon_\lambda L B_m(m), \quad (3)$$

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

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

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

Так як 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.

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 . Підставляючи рівняння (2) у (5) і позначивши

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

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

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

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

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

З рівняння (7) видно, що величина Ω є лінійною функцією відносно маси вимірювальної 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, молекулярної маси M вимірювальної речовини, а також від

геометричних розмірів кювети. Як вище вказувалося, для спектрофотометра з капілярним атомізатором час досягнення максимуму поглинання t_m практично не залежить від концентрації даної вимірювальної речовини. Окрім того для заданої вимірювальної величини сталими є коефіцієнт термодифузії D_T , молекулярна маса M і температура атомізації T_a . Враховуючи, що $S = const$, то 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 градувальної характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором.

Для конкретного вимірювального компонента множник у квадратних дужках є практично постійним, якщо не рахувати зміну атмосферного тиску P . Як показали експериментальні дослідження, для повної атомізації вимірювального компонента температура нагріву атомізатора T повинна перевищувати температуру атомізації T_a приблизно на 20 %. Якщо прийняти, що $T_a / T = 0,8$, то рівняння (8) приймає наступну форму

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

де D_{Ti} , M_i , T_i - коефіцієнт термодифузії, молекулярна маса і температура нагріву атомізатора для i - 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 нагріву атомізатора до атмосферного тиску (T_i / P).

ВИСНОВКИ

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

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 фонового сигналу.

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. При відповідному конструктивному виконанні вимірювальної схеми можна використати як вихідну величину відносний логарифмічний параметр Ω , який пропорційний вимірювальній концентрації. Це дозволяє використовувати розрахункові градувальні 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, 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. Б.В. Львов, А.Д. Харцызов. Изучение радиального выноса паров при атомно-абсорбционных измерениях в графитовой кювете. // ЖАХ, т. XXV, N9, с.1824, 1970.
5. М.Г. Лория, И.И. Стенцель. Динамическая модель атомно-абсорбционного спектрофотометра с электротермическим атомизатором. – Збірник наук. праць Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. Ч.1. Луганськ, 2002.

Надійшла до редакції 03.03.2008р.

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