

## РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА

**В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, В. В. Худяков**

*Кафедра «Физика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;  
phys@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия; графитовый электротермический атомизатор.

**Аннотация:** Представлены теоретически рассчитанные формы и размеры атомизатора, проведены экспериментальные исследования, определены основные аналитические характеристики спектрального прибора.

---

В практике аналитических (химических) лабораторий промышленных и сельскохозяйственных предприятий все большую роль приобретает атомный спектральный анализ, один из его методов – атомно-абсорбционная спектрометрия, который характеризуется высокой селективностью, экспрессностью, возможностью автоматизации процесса проведения анализа, простотой и сравнительно низкой стоимостью используемой аппаратуры. Использование электротермических атомизаторов пробы сопряженных с компьютером в еще большей степени расширило сферу применения данного метода как при определении средних и больших концентраций, так и при определении следов элементов. Однако, как показал многолетний опыт проведения исследований, серийные спектрофотометры не всегда позволяют варьировать термическими характеристиками и создавать оптимальные условия для исследований. Поэтому возникла необходимость конструирования и изготовления прибора с электротермическим атомизатором для экспрессного анализа таких объектов, как промышленные и сточные воды, фосфоритная мука, мел, бариты, литопол, продукты горно-обогатительной промышленности и др.

Располагая научным потенциалом, а также необходимыми приборами и оборудованием (монохроматоры типа МДР-4; спектрофотометр СФ-4А; блоки питания; усилители; фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) и др.), в ТГТУ удалось изготовить несколько вариантов спектрофотометров с электротермическим атомизатором в виде графитового стержня [1, 2], но с различными системами регистрации аналитического сигнала.

По своим конструктивным параметрам предлагаемый атомизатор является аналогом электрических печей сопротивления прямого действия. Поэтому выбор оптимального варианта его конструкции, теплового и электрического расчетов рабочего элемента решено было проводить по методике, рекомендуемой при конструировании и эксплуатации электропечей [3 – 7].

Количество тепла, отдаваемое рабочим элементом с единицы его поверхности в идеальных условиях и при максимальной температуре его нагрева 3000 К, рассчитывается по известной формуле [4]

$$Q = \frac{5,67}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{ст}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{к}}} - 1} \left[ \left( \frac{T_{\text{ст}}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{\text{к}}}{100} \right)^4 \right]^2, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\text{ст}}$  и  $\varepsilon_{\text{к}}$  – степень черноты рабочего графитового стержня и стального кожуха соответственно, равные 0,92 и 0,7;  $T_{\text{ст}}$  и  $T_{\text{к}}$  – температура рабочего графитового стержня и стального кожуха соответственно, К.

В нашем случае имеем:  $Q = 308 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ .

При этих условиях допустимая удельная поверхностная мощность реального рабочего элемента будет определяться по формуле [3]

$$W = Q \alpha_{\text{эф}} \alpha_{\text{ст}}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{\text{эф}}$  – коэффициент эффективности излучения стержневой системы, равный 0,68;  $\alpha_{\text{ст}}$  – коэффициент, учитывающий зависимость приведенного коэффициента излучения от материала, равный 0,98. Значение  $W = 205 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ .

Допустимый диаметр рабочего элемента можно определить по формуле [3]

$$d = \sqrt[3]{\frac{4\rho P^2 10^5}{\pi^2 U^2 W}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление графита, равное 8...13 Ом·мм<sup>2</sup>/м [8, 9].

Если принять напряжение  $U$ , подводимое к стержню, равным 15 В, а значение подводимой мощности  $P = 0,3 \text{ кВт}$ , то допустимый диаметр элемента  $d = 1,1 \text{ мм}$ . Таким образом допустимый размер поперечного сечения стержня можно принять равным 0,9 мм<sup>2</sup>.

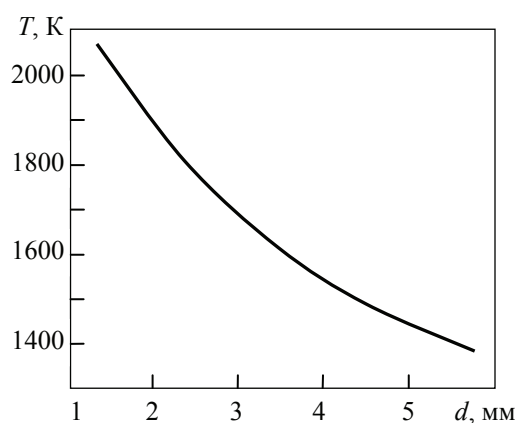
Ориентировочный срок службы рабочего графитового стержня с учетом степени его окисления (выгорания) при заданной температуре и заданном уменьшении сечения (рекомендуемое [3] на 20 %) определим по формуле

$$\tau = \frac{0,5d(1 - \sqrt{1 - 0,2})}{\mu}, \quad (4)$$

где числитель составляет толщину окисленного слоя при выбранном критерии, в мм;  $\mu$  – скорость окисления графитового стержня, равная при 2350 °С в атмосфере инертного газа  $27,6 \cdot 10^{-6} \text{ мм/с}$  [8, 9].

Согласно выбранному критерию износа, срок службы рабочего элемента атомизатора, изготовленного из графитового стержня, при температурах порядка 2670 К и диаметре стержня 1,5 мм составит 46 мин. Учитывая среднюю продолжительность одного цикла, состоящего из «Предварительного подогрева», «Атомизации» и «Отжига», определяющих скорость окисления графита, количество замеров без смены рабочего элемента, может составить 70...80 циклов. Этот теоретический вывод подтверждается экспериментальными данными [1, 2], согласно которым дальнейшая работа на изношенном стержне приводит к снижению воспроизводимости результатов анализа и предела обнаружения определяемых элементов.

Рассчитанный выше размер поперечного сечения стержня атомизатора определяет минимальное допустимое сечение при выбранных исходных данных, тогда как для выбора оптимального сечения необходимо исследование зависимости температуры нагрева стержня от величины его поперечного сечения. Результаты измерений зависимости температуры  $T_{\text{ст}}$  нагрева стержня от диаметра его поперечного сечения  $d$  представлены на рис. 1, из которых следует, что температура



**Рис. 1. Зависимость температуры стержня от диаметра его поперечного сечения**

растет с уменьшением диаметра стержня. Аппроксимирующая кривая описывается уравнением вида

$$T_{\text{ст}} = Ad^{-3/4}, \quad (5)$$

где  $A$  – постоянный параметр, равный  $3 \cdot 10^4$  и определяемый из графика в логарифмических координатах.

Поскольку известно, что с ростом температуры увеличивается скорость испарения пробы [1, гл. 7], то оптимальный размер сечения должен быть выбран близким к предельно допустимому, но снижение срока службы, определяемое по (4), будет ограничивать минимальный поперечный размер до значения 1,5...2,0 мм.

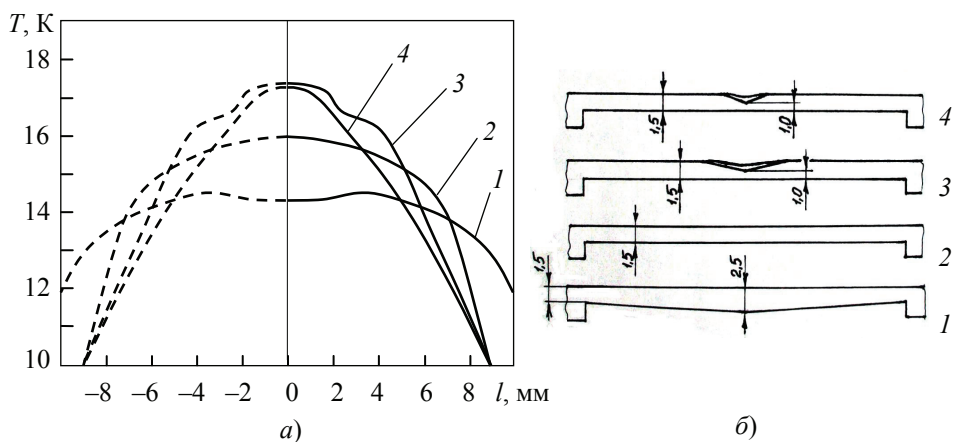
Кроме выбора поперечного сечения рабочего элемента атомизатора, определяющего температуру его нагрева, необходимо создать нужное распределение температуры вдоль стержня. Характер температурного распределения зависит от выбранного типа продольного сечения стержня и имеет вид (рис. 2).

Веретенообразный тип создает лишь более плавное изменение температуры, увеличивая энерговыделение на концах стержня, но уменьшая при этом абсолютную величину температуры нагрева по отношению к цилиндрическому сечению. Наиболее оптимальным вариантом следует признать усеченный цилиндр с кратером, позволяющим локализовать достаточно высокую температуру на небольшом участке и сконцентрировать вносимую пробу. Диаметр кратера должен быть не более 3...4 мм, так как дальнейшее его увеличение приводит к резкому температурному перепаду вдоль кратера, что отрицательно сказывается на правильности результатов анализа и приводит к неполному испарению пробы.

Общий вид электротермического атомизатора с рабочим элементом в виде графитового стержня с кратером, но без защитного колпака, приведен на рис. 3.

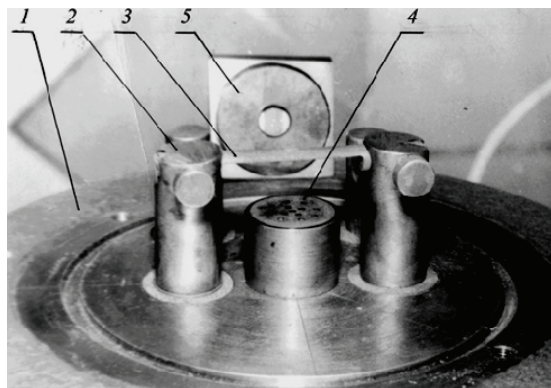
Измерение температуры проводилось по методике [1, гл. 7] и с помощью градуировочного графика (рис. 4).

В качестве примера в табл. 1 приведены параметры одного из вариантов установки, собранной на основе монохроматора от спектрофотометра СФ-4А с графитовым электротермическим атомизатором, при определении магния, кальция, железа и алюминия в фосфоритной муке. В таблице 2 приведены результаты определения магния и цинка при атомизации пробы на графитовом стержне и регистрации аналитического сигнала по методу «пика».



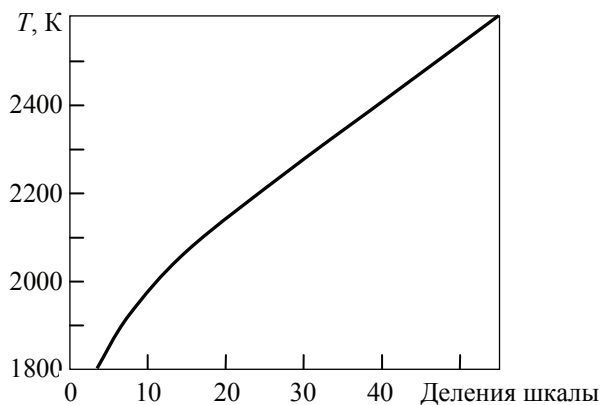
**Рис. 2. Распределение температуры (а) вдоль графитового стержня различной конфигурации (б):**

1 – веретенообразный; 2 – усеченный цилиндрический; 3 – усеченный цилиндрический с кратером диаметром 6 мм; 4 – усеченный цилиндрический с кратером диаметром 3 мм, глубиной до 1,5 мм



**Рис. 3. Электротермический атомизатор:**

1 – основание; 2 – токоподводящие электроды; 3 – рабочий элемент; 4 – сопло для обдува рабочего элемента инертным газом; 5 – датчик контроля температуры



**Рис. 4. Градуировочный график для определения температуры стержня**

Таблица 1

**Параметры установки с графитовым электротермическим атомизатором  
при определении магния, кальция, железа и алюминия в фосфоритной муке**

Элемент	Аналитическая линия, нм	Ширина щели, мм	Ток ЛСП, мА	Расход аргона, л/мин	Высота пучка света над стержнем, мм	Аналитическая стадия												
						испарение		предварительный подогрев				атомизация				отжиг		
						$\tau$	$U_{ст}$	$\tau$	$U_{ст}$	$T$	$\tau$	$U_{ст}$	$T$	$\tau$	$U_{ст}$	$T$	$\tau$	$T$
Mg	285,2	0,02	15	0,92	6,0	10	-	-	-	-	4	80	2100	3				
Ca	422,7	0,07				20	12	42	20	1200	3	85	2250	2		2550		
Fe	248,3	0,15	25	1,30	4,0	10		35	1000	5	88	2300						
Al	309,3	0,08	20			40	10	30	50	1400	5	95	2400	4				

Примечание: ЛСП – лампа с полым катодом;  $\tau$  – время стадии;  $s$ ;  $U_{ст}$  – напряжение на графитовом стержне в делениях прибора (М109), дел.;  $T$  – температура стержня, °С.

Таблица 2

**Результаты определения магния и цинка при атомизации пробы  
на графитовом стержне и регистрации аналитического сигнала по методу «пика»**

Элемент	Интервал рабочих концентраций, мкг/мл	Предел обнаружения		Относительная погрешность, %
		относительный, мкг/мл	абсолютный, г	
Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	5,0
	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	4,0
	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	4,0
Zn	$5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	2,5
	$1 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	2,5
	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	2,0

**Вывод.** Таким образом, теоретические расчеты предельно допустимого сечения графитового стержня электротермического атомизатора, выбор его продольной формы, создающие наиболее благоприятное распределение температуры, и экспериментальные исследования позволили наиболее эффективно использовать подводимую мощность и легко варьировать термическими характеристиками атомизатора в целях создания оптимальных условий переведения пробы в атомарное состояние при анализе на различные элементы. Учет возможного срока службы рабочего элемента способствовал правильности и воспроизводимости анализа.

При этом предел обнаружения, рассчитанный по  $2\sigma$ -критерию, составил для большинства определяемых элементов величину порядка от  $3,5 \cdot 10^{-13}$  до  $5 \cdot 10^{-10}$  г. Относительное стандартное отклонение единичного определения элемента лежит в пределах  $1 \cdot 10^{-2} \dots 4 \cdot 10^{-2}$  при концентрациях различных элементов  $0,02 \dots 0,50$  мкг/мл [1, гл. 7].

*Список литературы*

1. Барсуков, В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / В. И. Барсуков. – М. : Машиностроение-1, 2004. – 171 с.
2. Барсуков, В. И. Исследование спектроаналитических характеристик прибора для определения цинка, магния и меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков, Б. Н. Иванов, Ю. П. Ляшенко // Вестн. Тамб. гос. техн. университета. – 2001. – Т. 7, № 4. – С. 641 – 650.
3. Расчет и конструирование нагревателей электропечей сопротивления / И. А. Фельдман [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.-Л. : Энергия, 1966. – 104 с.
4. Свенчанский, А. Д. Электрические печи сопротивления / А. Д. Свенчанский. – М. : Энергия, 1975. – 384 с.
5. Ксенофонтов, А. Г. Расчет и конструирование нагревательных устройств : учеб. для вузов / А. Г. Ксенофонтов. – 2-е изд., испр. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 503 с.
6. Электрические промышленные печи. Дуговые печи и установки специального нагрева : учеб. для вузов / под ред. А. Д. Свенчанского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Энергоиздат, 1981. – 296 с.

7. Пупышев, А. А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Курс лекций / А. А. Пупышев. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. – 442 с.

8. Мармер, Э. Н. Углеродистые материалы : справочник / Э. Н. Мармер. – М. : Металлургия, 1973. – 136 с.

9. Фиалков, А. С. Углеродистые материалы / А. С. Фиалков. – М. : Энергия, 1979. – 320 с.

---

## Calculation of Electrothermal Atomizer

V. I. Barsukov, O. S. Dmitriev, V. V. Khudyakov

*Department "Physics", TSTU;  
phys@nnn.tstu.ru*

**Keywords:** atomic absorption spectrometry; graphite electrothermal atomizer.

**Abstract:** The authors theoretically calculated the shape and size of the atomizer, conducted the experimental studies, and determined the basic analytical characteristics of the spectral device with the electrothermal atomizer.

### *References*

1. Barsukov V.I. *Plammeno-emissionnye i atomno-absorbtsionnye metody analiza i instrumental'nye sposoby povysheniya ikh chuvstvitel'nosti* (Flame emission and atomic absorption methods of analysis and instrumental methods of increasing their sensitivity), Moscow: Mashinostroenie-1, 2004, 171 p.

2. Barsukov V.I., Ivanov B.N., Lyashenko Yu.P. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 4, pp. 641-650.

3. Fel'dman I.A., Gutman M.B., Rubin G.K., Shadrich N.I. *Raschet i konstruirovaniye nagrevatelei elektropечи soprotivleniya* (Calculation and design of electric resistance heaters), Moscow-Leningrad: Energiya, 1966, 104 p.

4. Svenchanskii A.D. *Elektricheskie pechi soprotivleniya* (Electric resistance furnace), Moscow: Energiya, 1975, 384 p.

5. Ksenofontov A.G. *Raschet i konstruirovaniye nagrevatel'nykh ustroystv* (Calculation and design of heating devices), Moscow: Izdatel'stvo MG TU imeni N. E. Bauman, 2014, 503 p.

6. Svenchanskii A.D. (Ed.) *Elektricheskie promyshlennyye pechi. Dugovyye pechi i ustanovki spetsial'nogo nagreva* (Electric industrial furnaces. Arc furnace and the installation of special heating), Moscow: Energoizdat, 1981, 296 p.

7. Pupyshv A.A. *Prakticheskii kurs atomno-absorbtsionnogo analiza. Kurs lektzii* (Practical Course atomic absorption analysis. A course of lectures), Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UPI, 2003, 442 p.

8. Marmer E.N. *Uglegrafitovyye materialy* (Carbon materials), Moscow: Metallurgiya, 1973, 136 p.

9. Fiolkov A.S. *Uglegrafitovyye materialy* (Carbon materials), Moscow: Energiya, 1979, 320 p.

## Berechnung des elektrothermischen Atomisators

**Zusammenfassung:** Es sind die Formen und die Umfänge des Atomisators theoretisch berechnet, es sind die experimentellen Forschungen durchgeführt, es sind die analytischen Hauptcharakteristiken des spektralen Gerätes mit dem elektrothermischen Atomisator bestimmt.

---

## Calcul de l'atomisateur électrothermique

**Résumé:** Sont calculées les formes et les dimensions de l'atomisateur, sont exécutées les études expérimentales, sont définies les essentielles caractéristiques de l'appareil spectral avec un atomisateur électrothermique.

---

**Авторы:** *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Худяков Владимир Владимирович* – аспирант кафедры «Физика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Баронин Геннадий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин», директор НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---