

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ЯЧЕЙКЕ АТОМИЗАТОРА С ВОЛЬФРАМОВОЙ СПИРАЛЬЮ

В. И. Барсуков, В. Б. Вязовов, О. С. Дмитриев,
Ю. П. Ляшенко, А. А. Барсуков

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

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектроскопия; атомное поглощение; распределение атомов; электротермический атомизатор.

Аннотация: Изучено распределение атомов определяемых элементов в облаке, полученном при атомизации пробы с помощью электротермического атомизатора. В качестве электротермического атомизатора использованы вольфрамовые спирали от ламп накаливания.

Введение

Чувствительность атомно-абсорбционного метода анализа, в частности, с электротермической атомизацией сухого остатка пробы, во многом определяется выбором как самого рабочего элемента атомизатора, так и оптимальным его расположением относительно просвечивающего облака атомного пара луча резонансного излучения. Кроме того, в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитическим сигналом является величина атомного поглощения A , которая, в конечном счете, пропорциональна концентрации атомов определяемого элемента в просвечиваемой зоне. Это позволяет, по величине атомного поглощения, экспериментально оценить пространственное распределение свободных атомов разных химических элементов вблизи источника испарения, их коэффициенты диффузии и скорости распространения в нагретых до высоких температур газах, а также ряд других параметров.

Эксперимент, результаты и обсуждение

В качестве рабочего элемента атомизатора исследованы два типа стандартных спиралей от ламп накаливания АС12 × 5 и ОП8, существенно отличающихся по размерам и параметрам (табл. 1).

Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре лабораторного изготовления с осциллографической регистрацией аналитического сигнала, с применением конструкций атомизаторов как со статической, так и динамической защитной атмосферой. Методика и техника работы с атомизаторами показаны в работах [1 – 4].

Таблица 1

Параметры спиралей, выбранных для исследований

Тип спирали	Длина витковой части, мм	Число витков	Внутренний диаметр, мм	Номинальная мощность, Вт
АС12х5	9,2	133	0,12	5
ОП8	1,5	11	1,3	9

Исходя из модели точечного закрепления сухого остатка пробы на спирали, после высушивания раствора, можно предполагать, что при испарении в защитную атмосферу инертного газа быстро расширяющееся облако атомного пара будет иметь сферическую форму. Согласно работе [5], концентрация атомов по мере удаления от такого точечного источника испарения будет убывать по закону:

$$n(x, y, z) = \frac{N^*}{4\pi Dt} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4Dt}},$$

где N^* – число атомов, мгновенно испаряемых в поглощающую ячейку; D – коэффициент диффузии; t – время; x, y, z – координаты просвечивающего бесконечно тонкого луча.

Наибольшая плотность атомов и, следовательно, амплитуда импульса поглощения должна наблюдаться при $x \rightarrow 0, y \rightarrow 0, z \rightarrow 0$, то есть при пропускании просвечивающего луча вблизи спирали.

Особенностью атомизатора с вольфрамовой спиралью является возможность размещения рабочего элемента непосредственно в просвечивающем луче без его существенного затенения. При этом достигается максимально возможное приближение просвечивающего луча к источнику испарения атомов определяемого элемента. Кроме того, блок электропитания атомизатора обеспечивает высокую скорость разогрева спиралей в режиме атомизации пробы до $3,5 \cdot 10^4$ К/с при нагреве постоянным током, и до $2,3 \cdot 10^5$ К/с, при использовании разряда батареи конденсаторов, что обеспечивает практически мгновенное испарение сухого остатка пробы.

Необходимым условием существования свободных атомов в той или иной точке пространства просвечиваемой зоны является наличие достаточной температуры, которая должна быть по крайней мере равна температурам появления свободных атомов при электротермической атомизации пробы со спирали (табл. 2).

Очевидно, что пространственное распределение атомов при этом будет определяться и областью прогрева защитного газа до температур, необходимых для существования свободных атомов. В связи с этим, при использовании в качестве защитного газа аргона вместо гелия, следует ожидать более резкого спада оптической плотности по мере удаления просвечивающего луча от спирали, поскольку теплопроводность гелия больше, чем аргона, и, следовательно, область прогрева газа вокруг спирали в гелии больше, чем в аргоне.

Таблица 2

**Температуры начала появления импульсов поглощения
при электротермической атомизации на вольфрамовой спирали
и в графитовых атомизаторах**

Элемент	Спираль, К	По данным источника [6], К	По данным источника [7], К
Кадмий	690	730	690...900
Серебро	1160	1120	900...1150
Медь	1370	1460	1200...1450
Никель	1470	1675	1450...1700
Железо	1480	1580	1300...1500
Марганец	1520	1510	1300...1500

Для подтверждения подобного характера распределения атомов проведен ряд экспериментов по зондированию тонким просвечивающим лучом (диаметром 0,8 мм) пространства вокруг спирали АС12 × 5 в неподвижной защитной атмосфере (давление газа в камере атомизатора $P = 1,8 \cdot 10^5$ Па) и измерению при этом величины поглощения атомами серебра и меди. Полученное распределение атомов вблизи спирали (рис. 1), где просвечивающий луч перпендикулярен плоскости чертежа и направлен вдоль спирали, показывает, что облако атомного пара отлично от сферического и вытянуто в вертикальном направлении. Это можно объяснить влиянием конвективных потоков, возникающих при разогреве спирали. По мере удаления зондирующего луча от спирали наблюдается резкое уменьшение поглощения, характер которого зависит от вида определяемого элемента, рода защитного газа, скорости нагрева (рис. 2). Давление защитного газа в камере $1,8 \cdot 10^5$ Па.

Увеличение скорости нагрева приводит к росту концентрации атомов на расстояниях 1...2 мм от спирали и, как следствие, увеличению амплитуды аналитического сигнала, при этом, как и предполагалось, размеры атомного облака в гелии больше, чем в аргоне.

При расположении нитевидной спирали АС12 × 5 вдоль оси и в центре просвечивающего луча, увеличение его диаметра приводит к уменьшению амплитуды сигнала (рис. 3), что объясняется ростом доли непоглощенного излучения, падающего на фотоумножитель. Увеличение чувствительности метода при использовании тонких спиралей типа АС12 × 5 может быть достигнуто за счет применения просвечивающего луча минимально возможного диаметра. Однако, это связано с существенным ограничением полезного светового потока, проходящего через аналитическую ячейку за счет диафрагмирования, что, в свою очередь, приводит к уменьшению соотношения полезного сигнала к шуму приемника излучения. Кроме того, уменьшается воспроизводимость аналитического сигнала из-за трудностей точной юстировки спирали в тонком просвечивающем луче.

В работе проведены исследования по определению скорости распространения атомов серебра и меди вверх от спирали АС12 × 5 при атомизации в атмосфере аргона или гелия при разных режимах нагрева. С этой целью с помощью шлейфового осциллографа проводили запись аналитических импульсов поглощения в случае, когда спираль находилась вдоль и в центре тонкого просве-

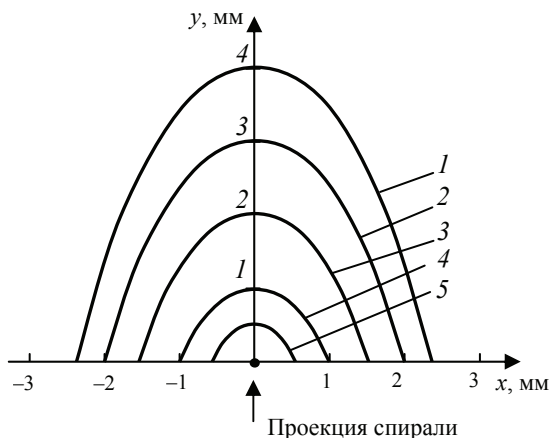


Рис. 1. Кривые равного поглощения при определении серебра
 ($C = 10^{-3}$ мг/мл, скорость нагрева $5,6 \cdot 10^3$ К/с) вблизи спирали АС12 × 5:
 поглощение A равно: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 0,7;
 x, y – координаты просвечивающего луча

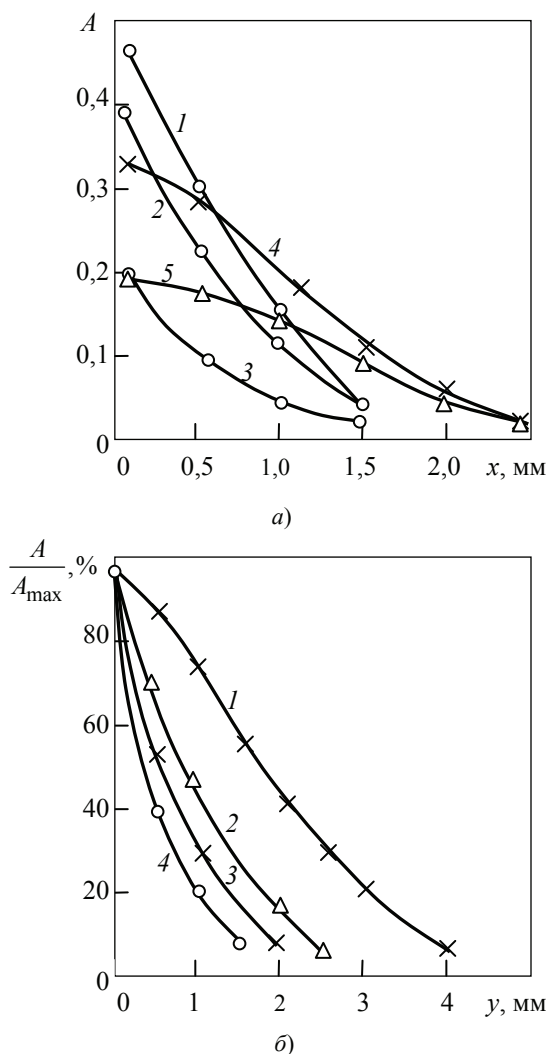


Рис. 2. Зависимость величины атомного поглощения при смещении зондирующего луча в горизонтальном (а) и вертикальном (б) направлениях относительно спирали АС12 × 5:

а – при определении серебра ($C=1 \cdot 10^{-4}$ мг/мл); нагрев спирали в аргоне со скоростями 35000 К/с (1), 15000 К/с (2), 5600 К/с (3); в гелии – 35000 К/с (4), 15000 К/с (5);

б – при определении серебра ($C = 10^{-3}$ мг/мл) 35000 К/с (1, 2); при определении меди ($C = 10^{-3}$ мг/мл) (3, 4); испарение в гелии и аргоне соответственно

чивающего луча диаметром 0,8 мм, и, когда зондирующий луч был поднят на высоту y над спиралью. В качестве источников просвечивающего излучения использовали высокоинтенсивные шариковые лампы типа ВСБ-2. Скорость записи сигналов увеличена до 64 см/с, отметки времени проходили через каждые 5 мс. По полученным осциллограммам находили время запаздывания момента появления начала импульса поглощения на высоте y , по сравнению с $y = 0$, и, по известной высоте, рассчитывали среднюю скорость распространения атомов \bar{v} . Камеру атомизатора заполняли защитным газом до давления $P = 1,8 \cdot 10^5$ Па. Результаты оценки \bar{v} представлены в табл. 3. Следует отметить совпадение по порядку величины полученных значений \bar{v} в нашем случае, с данными, приведенными в работе [8], согласно которым скорость распространения атомов на высоте 5 мм над танталовой лентой составляет 10 см/с.

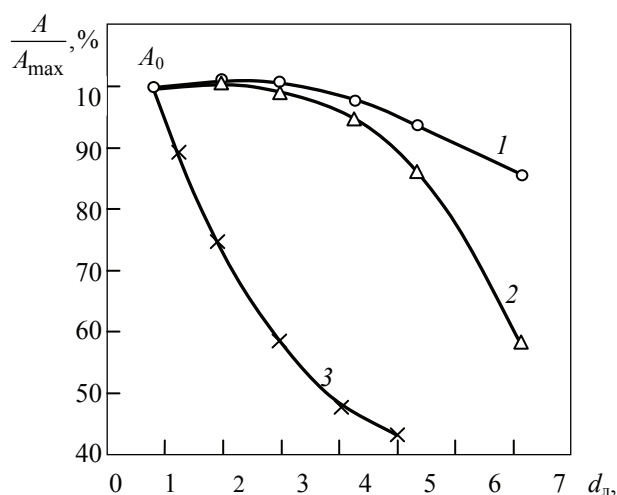


Рис. 3. Влияние диаметра просвечивающего луча на величину атомного поглощения A_0 при диаметре луча 0,8 мм (защитный газ – аргон):
 1 – спираль ОП8-9, скорость нагрева $2,5 \cdot 10^4$ К/с, кадмий ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл);
 2 – спираль ОП8-9, скорость нагрева $2,5 \cdot 10^4$ К/с, медь ($C = 2 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл);
 3 – спираль АС12 \times 5, скорость нагрева $1,5 \cdot 10^3$ К/с, медь ($C = 1$ мкг/мл)

Как видно из табл. 3, определенная таким способом скорость распространения атомов в пределах погрешности измерений практически не зависит от вида элемента, скорости разогрева спирали и лишь увеличивается при переходе от аргона к гелию. Это может быть объяснено возрастанием скоростей диффузионного и конвективного выноса атомов из зоны поглощения, что обусловлено более низкой плотностью гелия по сравнению с аргонном при тех же условиях, а также различием коэффициентов диффузии и теплопроводности данных газов.

В то же время, амплитуда и форма импульса поглощения в случае применения спирали типа ОП8-9 при изменении диаметра луча от 0,8 до 3,0 мм практически остается постоянной (см. рис. 3), что указывает на более равномерное распределение атомов определяемого элемента по поперечному сечению такой поглощающей ячейки. Такой вывод подтверждается и в экспериментах по измерению поглощения при различном расположении спирали относительно просвечивающего луча (табл. 4).

Таблица 3

Скорость распространения \bar{v} атомов серебра ($C = 10^{-2}$ мг/мл) и меди ($C = 10^{-2}$ мг/мл) в зоне поглощения

Элемент	Защитный газ	Скорость нагрева h , К/с	Высота y , мм	\bar{v} , см/с
Медь	аргон	5600	2,0	8 ± 3
		15000		25 ± 8
	гелий	35000		25 ± 8
Серебро	аргон	5600	2,5	8 ± 3
		15000		10 ± 3
	гелий	15000		20 ± 8

Таблица 4.

Уменьшение поглощения меди ($C = 8 \cdot 10^{-5}$ мг/мл) при смещении спирали ОП8-9 относительно просвечивающего луча ($d_{\text{л}} = 2$ мм)

Y_1 , мм	A_1	Y_2 , мм	A_2
0	0,420	0	0,420
1,0	0,350	1,0	0,300
2,3	0,036	2,3	0,008

Примечание: Y_1 и Y_2 – расстояния между осями спирали и луча при смещении вверх и вниз соответственно.

Максимальный аналитический сигнал наблюдается при расположении спирали в центре просвечивающего луча и атомизации пробы в атмосфере аргона. Применение в качестве рабочего элемента спиралей типа ОП8-9, в отличие от АС12 × 5, значительно снижает требования как к точности юстировки положения спирали в луче, так и строгому соблюдению определенного диаметра просвечивающего луча. Оптимальным является диаметр луча 2...3 мм, при этом затенение спиралью первичного излучения не превышает 5%.

Выводы

Исследованы топографические характеристики спирального вольфрамового атомизатора с рабочими элементами, существенно отличающимися размерами: нитевидной длиной спирали от лампы накаливания типа АС12 × 5 и «минитрубчатой» спирали от лампы накаливания типа ОП8-9. Максимальное поглощение наблюдается при расположении спиралей непосредственно вдоль и в центре просвечивающего луча при атомизации сухого остатка пробы в защитную атмосферу, созданную аргоном. Наилучшие рабочие характеристики имеют спирали типа ОП8-9. Найдено, что скорость распространения атомов серебра и меди составляет 8...10 и 20...25 см/с при атомизации в среде аргона и гелия соответственно.

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. Пупышев, А. А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа / А. А. Пупышев. – Екатеринбург : Изд-во Урал, гос., техн. ун-та – УПИ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2003. – 442 с.
3. Применение вольфрамовой спирали в качестве электротермического испарителя-атомизатора в спектральном анализе / В. Н. Музгин [и др.] // Журн. приклад. спектроскопии. – 1978. – Т. 29, № 2. – С. 364 – 371.
4. Атомно-абсорбционный микроанализ с вольфрамовым спиральным атомизатором / Ю. Б. Атнашев [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, № 11. – С. 2156 – 2162.
5. Львов, Б. В. Классификация атомизаторов для атомно-абсорбционной спектроскопии на основе механизма пореноса проб через поглощающую ячейку / Б. В. Львов, Л. К. Ползик // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 8. – С. 1451 – 1472.
6. L'vov, B. V. Electrothermal Atomization – the Way Toward Absolute Methods of Atomic Absorption Analysis / B. V. L'vov // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1978. – Vol. 33, No 5. – P. 153 – 193.
7. Щербаков, В. И. Процессы в непламенных атомизаторах для атомно-абсорбционного анализа и их влияние на величину аналитического сигнала /

В. И. Щербаков, Н. Б. Зоров, Ю. И. Беляев // Вест. Моск. ун-та. Химия. – 1977. – № 8. – С. 25 – 31.

8. Ueda, K. Observation of Atomizing Process in Flameless Atomic-Absorption / K. Ueda, S. Tamura // Bunseki Kagaku. – 1976. – Vol. 25, No. 10. – P. 684 – 688.

Distribution of Atoms in the Absorption Cell of the Tungsten Spiral Atomizer

V. I. Barsukov, V. B. Vyazovov, O. S. Dmitriev,
Yu. P. Lyashenko, A. A. Barsukov

Department «Physics», TSTU, phys @ nnn.tstu.ru

Keywords: atomic absorption spectroscopy; atomic absorption; distribution of atoms; electrothermal atomizer.

Abstract: The distribution of atoms of elements determined in the cloud received during atomization of the sample with electrothermal atomizer has been studied. Filament tungsten spirals were used an 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. Pupyshev A.A. *Prakticheskii kurs atomno-absorbtsionnogo analiza* (Practical course of atomic absorption analysis), Ekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – UPI imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. El'tsina, 2003, 442 p.

3. Muzgin V.N., Pilipenko E.L., Lyashenko Yu.P., Atnashev Yu.B. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* (Journal of Applied Spectroscopy), 1978, Vol. 29, no. 2, pp. 364-371.

4. Atnashev Yu.B., Muzgin V.N., Lyashenko Yu.P., Korepanov V.E., Pilipenko E.L. *Zhurnal analiticheskoi khimii* (Journal of Analytical Chemistry), 1980, Vol. 35, no. 11, pp. 2156-2162.

5. L'vov B.V., Polzik L.K. *Zhurnal analiticheskoi khimii* (Journal of Analytical Chemistry), 1978, Vol. 33, no. 8, pp. 1451-1472.

6. L'vov B.V. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1978, Vol. 33, no. 5, p. 153-193.

7. Shcherbakov V.I., Zorov N.B., Belyaev Yu.I. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Khimiya* (Moscow University Chemistry Bulletin), 1977, no. 8, pp. 25-31.

8. Ueda K., Tamura S. *Bunseki Kagaku*, 1976, Vol. 25, no. 10, pp. 684-688.

Verteilung der Atome in der aufsaugenden Zelle des Atomisators mit der Wolframspirale

Zusammenfassung: Es ist die Verteilung der Atome der bestimmenden Elemente in der bei der Atomisierung der Probe mit Hilfe des elektrothermischen Atomisators erhaltenen Wolke erlernt. Als elektrothermischer Atomisator wurden die Wolframspiralen von den Glühlampen benutzt.

Répartition des atomes dans une cellule absorbante de l'atomiseur avec une spirale au tungstène

Résumé: Est étudiée la répartition des atomes des éléments déterminants dans un nuage obtenu lors de l'atomisation de l'échantillon à l'aide de l'atomiseur électrothermique. En qualité de l'atomiseur électrothermique sont utilisées les spirales au tungstène des lampes à incandescence.

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Вязовов Виктор Борисович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Ляшенко Юрий Петрович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Барсуков Александр Андреевич* – бакалавр, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Майникова Нина Филипповна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
