

**О НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАБОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА**

В.И. Барсуков, Б.Н. Иванов

Кафедра физики, ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.Ф. Калинин

Ключевые слова и фразы: аналитический сигнал; геометрические параметры; рабочий элемент атомизатора; скорость нагрева; электротермический атомизатор.

Аннотация: Проведены экспериментальные исследования влияния геометрических параметров рабочих элементов электротермических атомизаторов на аналитические характеристики метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

В работе [1] отмечалось, что при определении ряда элементов в растворах использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы на угольном стержне. Рассматривались схемы регистрации аналитического сигнала и устройство для обеспечения необходимого режима работы электротермического атомизатора (ЭТА).

В предлагаемой работе приводятся результаты экспериментального и попытки теоретического обоснования выбора рабочего элемента атомизатора (РЭА) в зависимости от его конфигурации и энергетических параметров, влияющих на величину регистрируемого аналитического сигнала.

Известно, что традиционная методика выбора основных геометрических параметров стержнеобразных элементов атомизатора базируется, чаще всего, на достижении максимальных аналитических характеристик и не учитывает возможности минимизации потребляемой при этом энергии. Поэтому на практике используются атомизаторы, питаемые от источника энергии мощностью до 10 – 20 кВт, в то время как эта величина может быть значительно снижена без ухудшения спектроаналитических характеристик РЭА.

Предлагаемый подход к оптимизации энергопотребления рабочим элементом атомизатора основан на анализе уравнения теплового баланса с учетом максимально возможной подводимой энергии (как правило, в режиме отжига рабочего элемента) после достижения максимальной температуры нагрева РЭА.

Подводимая к ЭТА энергия расходуется на излучение и на потери тепла в местах закрепления РЭА за счет теплопроводности. Очевидно, что потребляемая энергия будет минимальна, если сумма названных потерь также будет минимальна. При взятии за основу известного закона распределения температуры вдоль стержня

$$\Delta T = \Delta T_0 \cdot e^{-\frac{\chi S}{l\rho c V_0} t}$$

получили соотношения для оптимальной длины нагреваемой части стержня (1) и для минимальной величины мощности, подводимой к РЭА (2), обеспечивающей в то же время достижение достаточно высоких скоростей нагрева стержня без его термического разрушения:

$$l_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{k \cdot \chi \cdot (T_M - T_H) \cdot S}{\varepsilon \cdot \sigma \cdot T_M^3 \cdot (T_M + T_H) \cdot L}}, \quad (1)$$

$$N_{\text{min}} = 2 \sqrt{k \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot \chi \cdot L \cdot S \cdot T_M^3 \cdot (T_M^2 - T_H^2)}, \quad (2)$$

где k – коэффициент, зависящий от закона распределения температуры вдоль стержня; χ – коэффициент теплопроводности материала стержня; ε – коэффициент черноты поверхности РЭА; σ – постоянная Стефана-Больцмана; S – сечение стержня около токоподводящего контакта; L – периметр поперечного сечения излучающей части РЭА; T_M – максимально возможная температура нагрева РЭА; T_H – средняя температура в районе сечения.

В результате проведенных исследований сделали вывод, что нагреваемую длину стержня рабочего элемента атомизатора можно ограничить размером в 40 мм, а подводимую мощность до 2–2,5 кВт. В последующем РЭА изготавливали из спектральных графитовых стержней диаметром 6 мм и длиной 40 мм.

С целью изучения влияния геометрической формы РЭА на спектроаналитические характеристики были выбраны (см. рис.1, а) следующие сечения стержней: сегментальные (с разными размерами кратера на их поверхности) 1 и 2; прямоугольные (стержни Веста) – 3; ленточные – 4; стержни с переменным сечением по длине – 5–7.

В качестве примера на рис. 1, б приводятся атомно-абсорбционные импульсы при атомизации солей Zn, Cu, Cr с использованием одинаковых температурно-временных характеристик при нагреве РЭА до постоянной максимальной температуры 2800 К.

Как видно из рис. 1, наилучшие результаты (положение максимума регистрируемого сигнала и ширина импульса) получены для стержней сегментального сечения с кратером для пробы – 1 и 2.

Из рабочих элементов со сложным переменным сечением лучшие результаты при анализе труднолетучих элементов были получены при использовании стержня с массивной центральной частью – 7. Следует также отметить, что технология изготовления РЭА проще для стержней типа 1 и 2 [2].

По экспериментальным результатам была сделана попытка теоретической оценки влияния размеров и формы РЭА на скорость нагрева и величину конечной температуры при заданной подводимой мощности. При этом исходили из того, что рабочий элемент (угольный стержень) представляет собой проводник сопротивлением R при длине l , сечении S и удельном сопротивлении ρ , а величина подводимой мощности определяется разностью потенциалов U на его концах. Анализ уравнения теплового баланса в виде:

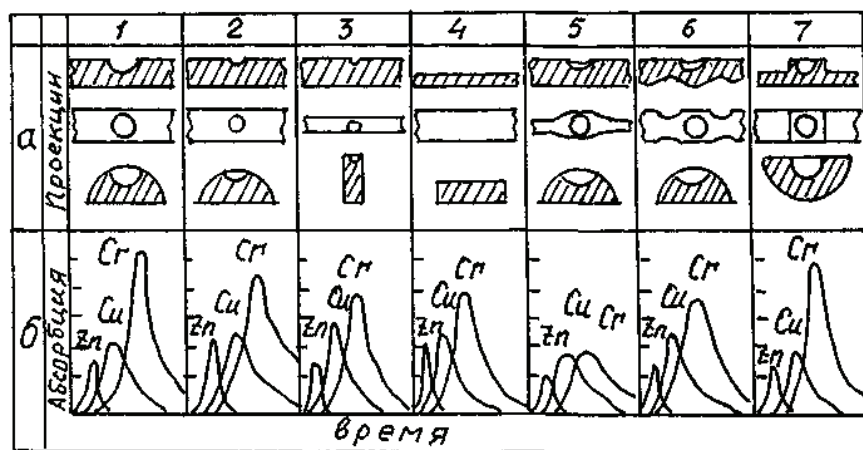


Рис. 1 Проекции сечения стержней (а) и соответствующие им сигналы абсорбции (б)

$$\frac{U^2 \cdot S}{\rho(1 - \alpha T)l} dt = c \cdot D \cdot S \cdot l \cdot dT, \quad (3)$$

где c – теплоемкость материала стержня; D – плотность этого материала; для случая постоянной разности потенциалов показывает, что при прочих равных параметрах начальная скорость нагрева обратно пропорциональна квадрату длины рабочего стержня. Исследование уравнения теплопроводности, записанного для случая нагрева центральной части РЭА электрическим током (учитывалась боковая излучающая поверхность стержня), показало, что величина скорости нагрева dT/dt прямо пропорциональна отношению периметра P этой части РЭА к его сечению S , т.е. P/S . Сравнительная оценка этого отношения для сечения разной геометрической формы приводит к тому, что при одинаковой площади сечения по степени возрастания этого отношения идут следующие формы: круг, квадрат, прямоугольник, кольцо (что соответствует цилиндрической печи), круговой сегмент (1 : 1,6 : 1,8 : 2,5 : 4 : 2,4). Достаточно высокое отношение имеет треугольное сечение.

Таким образом, при одинаковой площади сечения РЭА, изменяя только его геометрическую форму, можно добиться существенного (реально до 2 – 3,5 раза) увеличения скорости нагрева РЭА и величины регистрируемого аналитического сигнала.

Поскольку эксперимент показал, что при прочих равных условиях проведения анализа ряда элементов наилучшие характеристики получаются при использовании РЭА с сегментальным сечением и кратером на его поверхности, то с ним были проведены более детальные исследования кривых переходных процессов нагрева вплоть до 2900 К. При этом использовались варианты как неуправляемого, так и управляемого нагрева (с применением термостабилизатора). Схема термостабилизатора [1] позволяла не только стабилизировать температуру нагрева угольного стержня, но и менять скорость ее нарастания до устанавливаемого значения. Этот факт позволяет улучшать условия атомизации в каждом конкретном случае, поскольку они определяются не только конечной температурой нагрева РЭА в момент атомизации пробы, но и скоростью нарастания температуры.

Таким образом установили, что при температурах 2240, 2180, 2130, 2070 и 2000 К, меньших чем «базовая», равная 2290 К, (максимальная из всех выбранных температур с одинаковыми скоростями их нарастания, обеспеченная диапазоном работы термостабилизатора) величина максимума поглощения атомами элементов одинакова. На рис. 2 в качестве примера приведены кривые поглощения для магния.

Как видно из рис. 2, атомизация магния (аналогично и для других элементов) при тех же температурах, но без использования термостабилизатора, идет менее интенсивно (кривые шире) и уже при температуре 2070 К максимум кривой поглощения значительно убывает и смещается по времени. Это говорит об уменьшении плотности атомного пара над атомизатором в единицу времени.

При проведении эксперимента контроль температуры стержня осуществлялся по световому потоку, излучаемого с нагреваемой поверхности. Приемником светового потока являлся фоторезистор ФСК–1. Температура поверхности стержня измерялась пирометром «Проминь». Сигнал с фоторезистора регистрировался запоминающим осциллографом С8 – 9А, сетка экрана которого была предварительно проградуирована по шкале Кельвина [3].

В результате эксперимента установлено: различные участки стержня (особенно в районе кратера) нагреваются с различной скоростью; кривые нагрева стержня на участке изменения температуры, соответствующей атомизации большинства элементов (Zn, Pb, Ag, Mg, Cu, Cr, Mn, Cd и др.), близки к линейным (см. [1], рис. 4). Чувствительность определения для разных элементов возрастает от 1,5 до 2,8 раза. При этом сама кривая нагрева с достаточной степенью точности может быть аппроксимирована известной зависимостью вида:

Точность аппроксимации проверялась методом наименьших квадратов с применением компьютерной программы.

Полученные результаты были учтены при изготовлении приборов на базе монохроматоров СФ-4а и ДМР-4 для промышленных нужд.

Список литературы

1. Барсуков В.И., Иванов Б.Н., Ляшенко Ю.П. Исследование спектроаналитических характеристик прибора для определения цинка, магния и меди в сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестник ТГТУ. - 2001. - Т.7, №4. - С. 641 – 650.

2. Иванов Б.Н., Барсуков В.И., Карякин А.В. Исследование спектроаналитических характеристик электротермического атомизатора с рабочими элементами в виде графитовых стержней различной конфигураций // Тез. докл. IX Тамбовск. обл. н.-т. конф. по спектроскопии «Применение спектральных методов анализа в народном хозяйстве». - Тамбов, 1990. - С. 8 – 9.

3. Иванов Б.Н. Экспериментальные исследования основных закономерностей нагрева рабочего элемента открытого ЭТА – графитового стержня // Тез. докл. VIII Тамбовск. обл. н.-т. конф. по спектроскопии «Методы спектрального анализа в народном хозяйстве». - Тамбов, 1987. - С. 10 – 11.

About Some Experimental Research of Spectrum Analytical Characteristics of Working Elements of Electrothermal Atomizer

V.I. Barsukov, B.N. Ivanov

Department of Physics, TSTU

Key words and phrases: geothermal parameters; working element of sprayer; heating velocity; electrothermal atomizer .

Abstract: Experimental research of geothermal parameters of electrothermal atomizer working elements influence on the analytical characteristics of atom absorption method is implemented.

Über einigen Experimentelluntersuchungen der spektroanalytischen Charakteristiken der Arbeitselemente des elektrothermischen Atomisators

Zusammenfassung: Es sind die Experimentelluntersuchungen der Einwirkung der geometrischen Parameter der Arbeitselemente von elektrothermischen Atomisatoren auf die analytischen Charakteristiken der Methode der atomabsorbtionen Spektroskopie durchgeführt.

Sur quelques études expérimentales des caractéristiques spectroanalytiques des éléments de fonctionnement de l'atomiseur électrothermique

Résumé: On a fait les études expérimentales de l'influence des paramètres géométriques des éléments de fonctionnement des atomiseurs électrothermiques sur les caractéristiques analytiques de la méthode de la spectroscopie d'absorption atomique.