

УДК 543.42

АТОМИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ДВУХСТАДИЙНОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А.Х. Гильмутдинов, К.Ю. Нагулин, И.В. Цивильский

Аннотация

Разработана новая система атомизации вещества для аналитической атомной спектроскопии. Рассмотрены два различных варианта практической реализации двухстадийного термохимического реактора: с пространственно интегрированной конструкцией и пространственно разделенной конструкцией. Основные характеристики двухстадийного цикла «испарение – конденсация – атомизация» – температура поверхности термохимического реактора и распределение в его газовой фазе атомов определяемого элемента – исследованы с временным, спектральным и пространственным разрешением. Методом теневой спектральной визуализации установлено, что применение двухстадийного цикла атомизации позволяет управлять диффузионными процессами переноса атомов анализируемого вещества на стадии испарения и повышает однородность их пространственного распределения в объеме термохимического реактора на стадии атомизации.

Ключевые слова: испарение, конденсация, атомизация, термохимический реактор, определение элементов с пространственно-временным и спектральным разрешением.

Наиболее распространенным методом элементного анализа состава веществ и материалов на сегодняшний день является аналитическая атомная спектроскопия. Все ее варианты: атомно-абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная и масс-спектрометрия – основаны на предварительном переводе анализируемой пробы из конденсированного состояния в облако свободных атомов или ионов, то есть включают в себя стадию атомизации. Одним из наиболее популярных способов перевода является электротермическое (ЭТ) испарение/атомизация в графитовых атомизаторах. Работа всех серийных моделей атомизаторов основана на простой одностадийной схеме:

«испарение → атомизация»,

когда атомизация вещества происходит непосредственно над поверхностью испарения. Термическая обработка пробы в таких системах производится без перевода определяемого элемента в газовую фазу только на стадии сушки и пиролиза и в ряде случаев не является достаточно эффективной. Несмотря на широкую распространенность подобной схемы, она не позволяет полностью контролировать процесс атомизации. Поэтому при испарении проб сложного состава возникают значительные матричные влияния, что существенно ограничивает потенциальные возможности этого способа атомизации. Традиционно для борьбы с матричным влиянием используют химическую модификацию пробы, позволяющую удерживать определяемый элемент в конденсированном состоянии при проведении пиролиза при повышенных температурах. Недостатком этого способа является необходимость добавки к исследуемому веществу микрограммовых количеств модификатора, а также необходимость подбора для каждой матрицы наиболее оптимального для нее модификатора.

Большое число публикаций (см. [1–6]) было посвящено исследованиям процесса атомизации вещества в ЭТ-графитовых атомизаторах, и лишь малая часть из них затрагивала конкурентные процессы адсорбции/конденсации, которые не в меньшей степени влияют на формирование облака паров определяемого элемента. В традиционных системах атомизации эти процессы крайне нежелательны, поскольку приводят к уменьшению плотности паров атомов определяемого элемента и к эффектам памяти. Избавиться от этих процессов практически невозможно, поскольку нельзя создать полностью изотермичный атомизатор [3–6].

Принципиально новый подход к решению этой проблемы, предложенный в [7–9], заключался в интенсификации процессов конденсации с целью их использования для улучшения эффективности и стабильности процесса атомизации. Идея этой концепции, названной авторами «атомизацией со вторичной поверхности», заключалась в следующем. Исследуемое вещество первоначально испарялось со стенки графитовой трубки, затем пары определяемого элемента конденсировались на поверхности специальной вставки, имеющей температуру на несколько сотен градусов ниже, чем графитовая трубка. В дальнейшем производилось переиспарение атомов определяемого элемента с поверхности вставки в газовую фазу атомизатора. В качестве вторичной поверхности использовали графитовую [7], танталовую [8, 9] или вольфрамовую [10] вставку, помещаемую во внутреннюю полость стандартного графитового трубчатого атомизатора. В работе [8, 9] меняли температуру вставки путем ее обдува потоком холодного инертного газа, что позволяло в небольших пределах управлять процессом конденсации. В отличие от традиционной одностадийной системы, применение вторичной поверхности позволило проводить атомизацию вещества по двухстадийной схеме:

«испарение → конденсация → атомизация».

Введение в процесс атомизации дополнительной стадии позволяет более эффективно разделять определяемый элемент от матрицы и снижать уровень неселективного поглощения. В то же время предложенная в работах [7–10] практическая реализация двухстадийной схемы не позволяет в полной мере управлять температурой вставки, что ограничивает преимущества этой системы.

Дальнейшее развитие идеи двухстадийной атомизации происходило в двух основных направлениях [11–15]. В первом случае испарение и конденсация атомов определяемого элемента происходили в одном и том же объеме пространственно интегрированного двухстадийного атомизатора. Для этого в [11, 12] было предложено разделить стандартный трубчатый ЭТ-атомизатор на две электрически и термически изолированные половины, способные независимо друг от друга нагреваться протекающим через них электрическим током. После испарения анализируемой пробы с форсированно нагреваемой нижней поверхности испарителя образовавшиеся пары осаждаются на его противоположной холодной поверхности, которая таким образом служит конденсором. Изменяя температурные градиенты между поверхностями испарения и конденсации, можно управлять процессами переноса вещества, создавая наиболее благоприятные условия для селективной конденсации атомов определяемого элемента. Матрица при этом испаряется в основном в виде неконденсирующихся газов (NO, CO, CO₂ и т. д.) и покидает объем испарителя за счет газофазной диффузии. Затем поверхность конденсора форсированно нагревается, адсорбированные/сконденсированные пары определяемых элементов десорбируются в газовую фазу и производится их детектирование. Таким образом, на этой стадии вся система работает как атомизатор. Существенным отличием такого подхода от традиционного является то, что на стадии переиспарения кинетика десорбции атомов определяемого элемента зависит только от свойств поверхности

(как правило, это пирографит) и самого элемента и не зависит от исходной матрицы. Такую систему двухстадийной атомизации можно назвать термохимическим реактором (ТХР), поскольку одно интегрированное устройство объединяет в себе функции испарителя, конденсора и атомизатора и обладает максимальной гибкостью в проведении термической обработки пробы (независимый нагрев испарителя и конденсора, возможность вариации поверхности конденсора, изменение давления газовой фазы).

Во втором направлении используется пространственное разделение зон испарения и атомизации [13–15]. В [13, 14] в качестве испарителя и атомизатора применяли стандартные трубчатые графитовые ЭТ-атомизаторы. В [13] для случая атомизации легколетучих элементов Cd и Pb была получена 100%-ная эффективность переноса паров определяемого элемента из испарителя в атомизатор и отмечено существенное снижение уровня матричного влияния. Основным недостатком такого подхода является сложность ее практической реализации, что явилось препятствием для внедрения этой системы в аналитическую практику. В [15] предложен более простой способ реализации пространственно разделенной двухстадийной атомизации. В нем в качестве испарителя используется легко реализуемый и хорошо зарекомендовавший себя в аналитической практике тигельный атомизатор, а в качестве вторичной поверхности, на которой происходит конденсация паров определяемого элемента, – вольфрамовая спираль. В отличие от [7–10], в данном случае вторичная поверхность не является пассивным элементом и может менять свою температуру за счет протекания через нее электрического тока. Таким образом, она может выполнять роль не только поверхности конденсации, но и атомизатора с возможностью независимого нагрева.

Целью настоящей работы является дальнейшее исследование концепции двухстадийной атомизации и ее практическая реализация в ТХР для аналитической спектроскопии.

1. Эксперимент

В качестве пространственно интегрированного ТХР мы использовали серийный ЭТ-атомизатор с поперечным нагревом ТНГА («Перкин-Элмер», США), в графитовой трубке (1) которого со стороны правого контакта сделан пропил и установлена диэлектрическая прокладка (4) из карбида бора (см. рис. 1, а). Левый контакт трубки оставался неразрезанным и играл роль общего провода. Для подачи тока на трубку правый графитовый контакт (3) и его держатель разрезали по образующей электроэрозионным методом и изолировали прокладкой из карбида бора. Проходя через верхнюю или нижнюю половины правого контакта, ток разделяется на два тока, которые независимо нагревают полуцилиндрические поверхности трубки, а затем объединяются на общем левом контакте. Подобная конструкция позволяет независимо нагревать верхнюю и нижнюю части атомизатора, сохраняя его механическую прочность и целостность.

Для нагрева ТХР изготовлен оригинальный управляемый от компьютера источник питания [12]. Регистрация температуры ТХР производилась в интервале до 800 °С с помощью термодпары хромель-алюмель, а в диапазоне выше 800 °С – с помощью оригинального многоканального оптического пирометра.

ТХР с пространственным разделением зон испарения и атомизации построен на основе оригинального ЭТ-графитового тигельного испарителя и вольфрамового спирального атомизатора (ВСА). Графитовый тигель цилиндрической формы, диаметром 6 мм и высотой 8 мм. Вдоль оси тигля находится глухое отверстие диаметром 4 мм и глубиной 6 мм. В качестве ВСА использована стандартная спираль от атомно-абсорбционного спектрофотометра «Спираль-17» Уральского

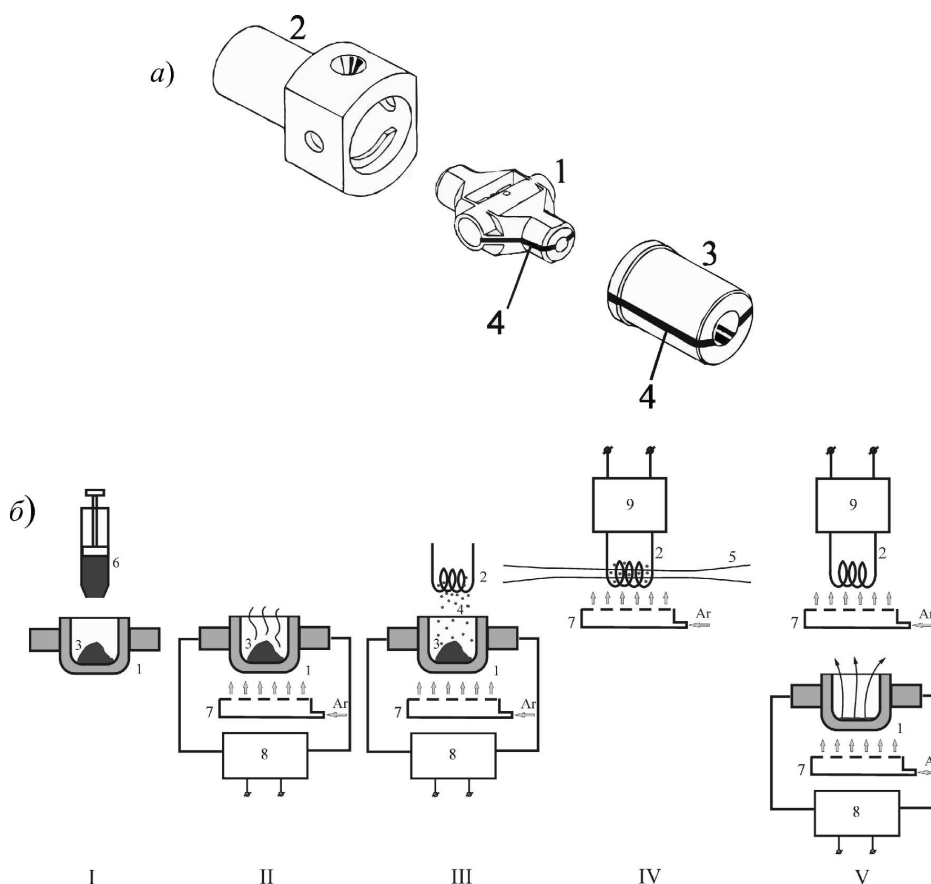


Рис. 1. а) общий вид пространственно интегрированного ТХР на основе ТНГА; б) устройство и принцип действия пространственно разделенного ТХР на базе тигельного испарителя и вольфрамового спирального атомизатора. Римскими цифрами отмечены соответствующие стадии аналитического цикла: I – дозирование исследуемого вещества; II – сушка и пиролиз; III – испарение – конденсация; IV – атомизация; V – отжиг

электромеханического завода. Спираль длиной 3.9 мм и радиусом 0.73 мм состоит из 10 витков вольфрамовой проволоки толщиной 0.2 мм. Схематично устройство и принцип действия ТХР представлены на рис. 1, б.

Анализируемую пробу (3) в жидком или твердом состоянии специальным дозирующим устройством (6) помещают во внутреннюю полость тигельного испарителя и высушивают. После окончательного удаления жидкой фазы из анализируемой пробы испаритель нагревается до температуры пиролиза, при которой происходит частичное разрушение матрицы пробы с сохранением атомов определяемого элемента. Для защиты испарителя (1) от окисления кислородом воздуха его внешнюю поверхность обдувают потоком инертного газа, например аргоном, формируемым устройством обдува (7). После окончания стадии пиролиза атомизатор (2) располагается над выходным отверстием испарителя. Испарение анализируемой пробы проводится путем нагрева испарителя за счет пропускания через него электрического тока от регулируемого источника (8). При этом через атомизатор ток не пропускают. Выходящие из испарителя пары пробы (4), обозначенные темными кружками, конденсируются на холодной поверхности атомизатора. Поскольку температура конденсации, скорость диффузии и масса частиц матрицы пробы и атомов

определяемого элемента значительно различаются, то процесс конденсации паров носит фракционный характер – определяемый элемент конденсируется отдельно от матрицы. Под действием высокой температуры на стадии испарения происходит частичное термическое разрушение вещества матрицы, что также снижает его влияние на последующую стадию атомизации. В указанном способе анализа имеется дополнительная возможность оптимизации условий фракционной конденсации и, следовательно, улучшения метрологических характеристик путем снижения влияния матрицы пробы на результаты анализа. Изменяя на стадии конденсации температуру атомизатора путем пропускания через него электрического тока от регулируемого источника (9), можно варьировать условия фракционной конденсации атомов определяемого элемента и вещества матрицы. Если анализируется труднотучный элемент с высокой температурой испарения, то можно увеличить температуру поверхности конденсации без потерь атомов определяемого элемента. При этом для конденсации вещества матрицы создаются неблагоприятные условия, снижающие количество осажденного вещества.

После окончания цикла конденсации атомизатор устанавливается в спектрометр для регистрации количества свободных атомов определяемого элемента. Так, при использовании для регистрации метода атомной абсорбции атомизатор устанавливается в просвечивающий пучок (5) параллельно оптической оси спектрофотометра так, чтобы пучок проходил вблизи поверхности атомизатора. Атомизатор импульсно нагревается электрическим током от регулируемого источника (9) до температуры атомизации определяемого элемента. При этом исследуемое вещество переиспаряется со стенок атомизатора и формирует вблизи его поверхности облако атомов определяемого элемента, селективно поглощающих просвечивающее излучение. После окончания цикла атомизации тигель испарителя и атомизатор нагреваются до максимальной температуры для удаления остатков неиспарившегося вещества и подготовки к следующему циклу измерения.

Для численного моделирования процессов, происходящих в спиральном атомизаторе, непрерывная среда заменяется ее дискретной моделью. Для этого весь исследуемый объем разбивается на пространственную сетку, состоящую из 300000 ячеек в форме параллелепипедов, что является оптимумом как в плане времени сходимости решения, так и требуемой точности дискретизации. Исходные уравнения, описывающие поведение модели, дискретизируются и в дальнейшем решаются методом контрольных объемов в программном комплексе FLUENTR.

Регистрацию пространственного распределения атомов определяемого элемента вдоль вертикального диаметра ТХР проводили на оригинальном атомно-абсорбционном спектрофотометре с пространственным разрешением на базе фотодиодной линейки [16].

Регистрацию пространственного распределения поглощающих слоев атомов, молекул и конденсированных частиц в полном поперечном сечении ТХР проводили с использованием метода теневой спектральной визуализации (ТСВ) [17]. Модифицированный вариант оптической схемы установки для проведения ТСВ в газовой фазе ТХР приведен на рис. 2.

Основой оптической системы является светосильный монохроматор МДР-2 («ЛОМО», Россия), собранный по схеме Черни – Турнера. Его объективами служат два сферических зеркала (8) и (10) с фокусом 400 мм и два плоских поворотных зеркала (7), (11). В качестве диспергирующего элемента (9) в спектральном диапазоне 200 ÷ 600 нм использована плоская дифракционная решетка 1200 штр/мм, работающая в первом порядке. Площадь рабочей поверхности составила 140 × 150 мм. В качестве входной щели монохроматора использована ирисовая диафрагма, изменяя диаметр которой, можно варьировать глубину резкости и входную апертуру.

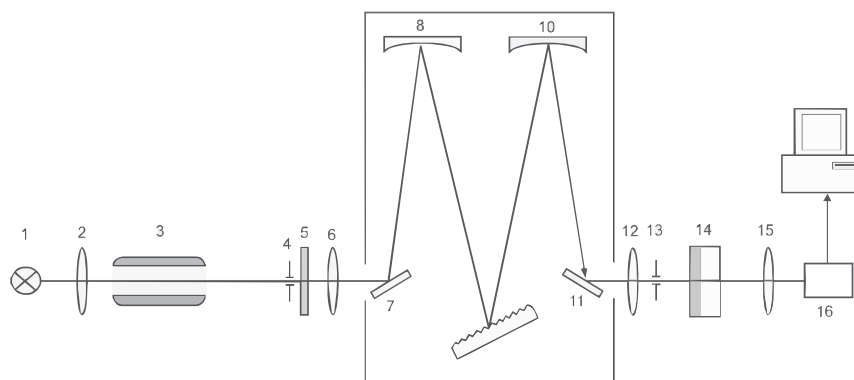


Рис. 2. Оптическая схема установки для проведения ТСВ в газовой фазе ТХР

Для улучшения соотношения сигнал/фон в ультрафиолетовой части спектра за счет отделения собственного свечения трубки испарителя после диафрагмы (4) по ходу луча установлен светофильтр (5) типа УФС-2 с диапазоном пропускания 240–400 нм. В фокусе линзы (2) расположен источник линейчатого спектра (1), излучение которого просвечивает исследуемое пространство реактора (3). Попадая в монохроматор через диафрагму, светофильтр и линзу (6), излучение формирует резкое изображение центральной части исследуемой зоны на поверхности дифракционной решетки с увеличением 1.14. Далее излучение диспергируется дифракционной решеткой и при выходе из монохроматора фокусируется линзой (12) с апертурной диафрагмой (13) в плоскости фотокатода микроканальной пластины (14). В результате на фотокатоде формируется уменьшенное в 3.5 раза изображение зондируемой области испарителя. Микроканальная пластина усиливает световой поток и преобразует его из ультрафиолетовой в видимую часть спектра, где чувствительность используемой ПЗС-камеры максимальна. Коэффициент усиления яркости изображения изменяется путем регулировки питающего напряжения от 1 до 15 кВ. Изображение, формируемое на люминесцентном экране микроканальной пластины, переносится линзой (15) на фоточувствительную поверхность ПЗС-камеры (16). Видеосигнал оцифровывался видеограббером на компьютере (17) и с помощью оригинальной программы преобразовывался в dat-файл, содержащий информацию о координате каждой точки изображения и ее интенсивности.

Спектральное и временное разрешения установки составляют 10 нм и 20 мс соответственно. Пространственное разрешение в плоскости, перпендикулярной оптической оси, достигает 0.1 мм. В качестве источника просвечивающего излучения применяли высокочастотные спектральные лампы EDL-2 и лампы с полым катодом Intensitron фирмы «Перкин-Элмер», США.

2. Результаты и обсуждение

Цикл «испарение – конденсация – атомизация», лежащий в основе исследуемых моделей ТХР, представляет собой сложную совокупность физических и химических процессов, одновременно протекающих на поверхности и в газовой фазе реактора, на фоне резкого (более 2000 К/с) нарастания его температуры до 3000 К. Возникающие при этом значительные температурные градиенты не позволяют описывать эту систему единой температурой. На рис. 3 приведена зависимость от времени температуры верхней (кривая 2) и нижней (кривая 1) стенок пространственно интегрированного ТХР при нагреве испарителя (нижней половины графитовой

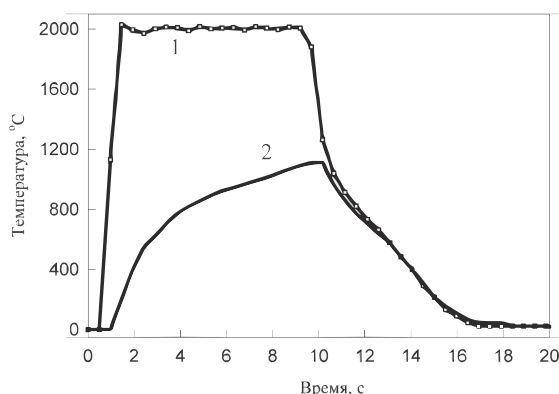


Рис. 3. Временная зависимость от температуры верхней (кривая 2) и нижней (кривая 1) стенок пространственно интегрированного ТХР при нагреве нижней стенки графитовой трубки до 2000 °С

трубки) до 2000 °С. При этом напряжение на верхнюю половину трубки не подавалось. Видно, что за счет излучения, теплопроводности и конвективных потоков тепло от нижней стенки трубки частично передается на верхнюю стенку, повышая ее температуру. Тем не менее даже по прошествии 10 с разница температур между поверхностью испарения и конденсации достигает $800 \div 1000$ °С, что вполне достаточно для конденсации паров определяемого элемента на верхней половине ТХР. В первые секунды нагрева испарителя разница температур составляет порядка 2000 °С, обеспечивая благоприятные условия для диффузионного переноса и конденсации даже паров легколетучих элементов.

Для пространственно разделенного ТХР перенос тепла от испарителя к поверхности конденсации не столь заметен, поскольку непосредственного контакта между ними нет, а теплопередача осуществляется только за счет конвекции и излучения. Для атомизатора трубчатого типа (СРА) [19], который был использован в нашей работе в качестве испарителя, пространственные распределения температуры исследованы ранее в работе [20]. Было проведено численное моделирование нагрева спирали за счет выделения тепла при протекании по ней электрического тока с учетом всех процессов теплопереноса: излучательного теплообмена между витками спирали, теплопроводности и теплопереноса на границе аргон–вольфрам за счет конвекции. На рис. 4 приведены результаты моделирования температуры спирали атомизатора и окружающего его защитного газа через 1 с после начала нагрева. Представленные на рисунке пространственные распределения температуры спирали ВСА соответствуют стационарному значению температуры 2000 °С. Видно, что температура в газовой фазе ВСА резко убывает при удалении от поверхности спирали. В рассмотренном случае разница температур между осевой и пристеночной областью спирали составляет $700 \div 800$ °С. За счет конвективного потока нагретого газа от нижней части витков спирали указанная разница температур будет постепенно выравниваться.

Расчеты газодинамики ВСА выявили общий характер обтекания спирали защитным газом: при скорости обдува, изменяющейся в достаточно широком диапазоне (от нуля до нескольких сантиметров в секунду), скорость газа внутри спирали (в аналитической области) не превышает нескольких миллиметров в секунду. За счет малого межвиткового расстояния (0.15 мм) эффекты вязкости газа становятся весьма существенными, поэтому спираль в набегающем потоке газа ведет себя подобно сплошному цилиндру.

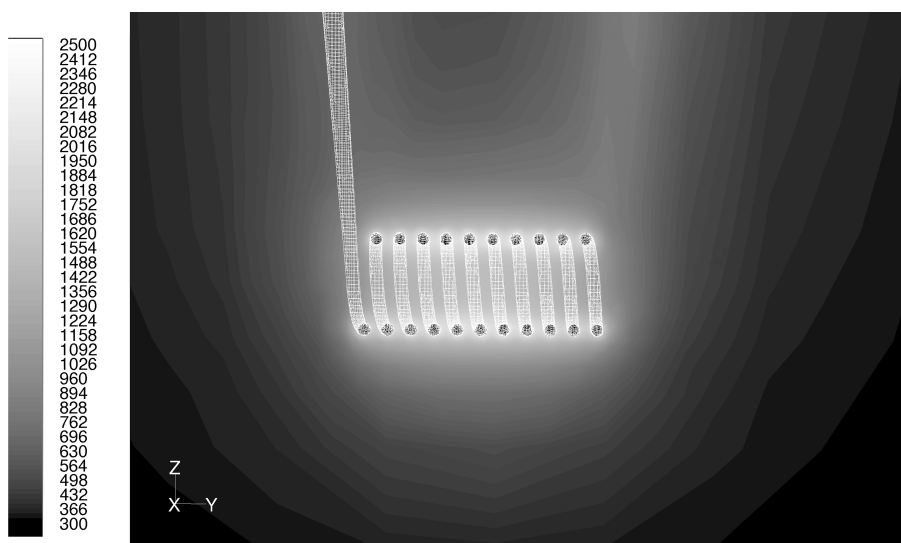


Рис. 4. Расчетные значения температуры спирали пространственно разделенного ТХР и окружающего его защитного газа через 1 с после начала его нагрева до 2000°C

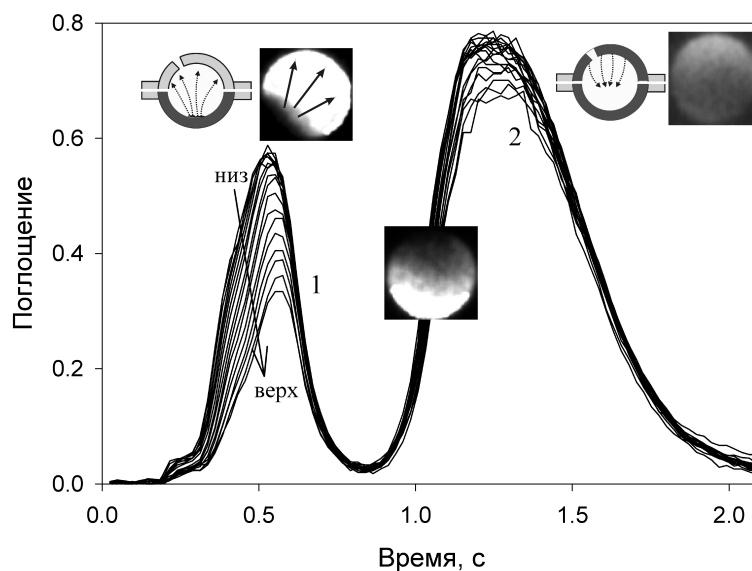


Рис. 5. Совокупность сигналов атомной абсорбции при испарении 2 нг Cd, соответствующих различным точкам вдоль вертикального диаметра трубки пространственно интегрированного ТХР. Регистрация сигнала проводилась на резонансной линии Cd 228.8 нм

Рассмотрим процессы испарения – конденсации атомов определяемого элемента в исследуемых типах ТХР.

На рис. 5 представлена совокупность сигналов атомной абсорбции Cd, соответствующих различным точкам вдоль вертикального диаметра трубки пространственно интегрированного ТХР. Регистрация проводилась на резонансной длине волны 228.8 нм при испарении 2 нг Cd, температура атомизации составила 1800°C . Наблюдаемый сигнал атомной абсорбции имеет сложную форму и соответствует двум стадиям: испарения – конденсации и переиспарения – атомизации.

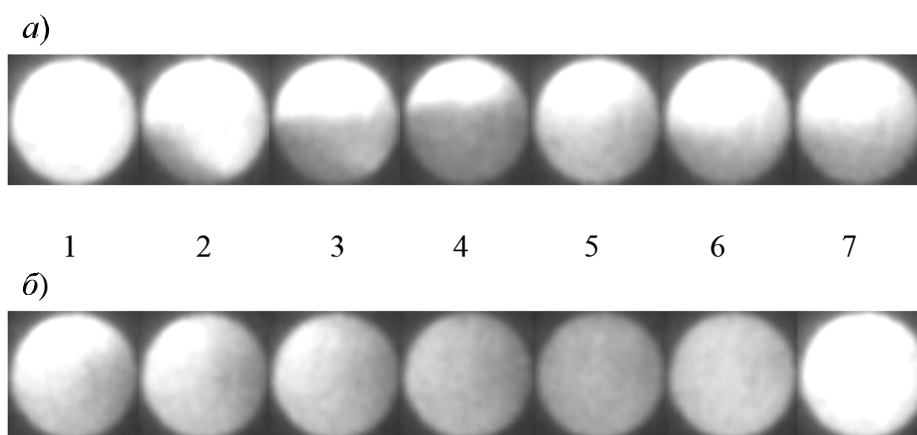


Рис. 6. Пространственное распределение атомов Cd при испарении – конденсации (а) и переиспарении – атомизации (б) 2 нг Cd в пространственно интегрированном ТХР. Временной интервал между представленными кадрами составляет 100 мс, регистрация проводилась на резонансной линии Cd 228.8 нм

Схематично эти процессы изображены на вставках к рис. 5, каждый – над соответствующим ему пиком. На начальном этапе испарения сухого остатка нитрата Cd с нижней половины графитовой трубки пары пробы поступают в газовую фазу и за счет действия диффузионного и конвективного механизма переносятся к холодной верхней стенке ТХР, где и происходит их конденсация. В этих условиях вблизи источника атомов наблюдается их максимальная концентрация, и, следовательно, наибольшая оптическая плотность. Вблизи холодной верхней стенки испарителя практически все атомы Cd сконденсируются, поэтому в верхней части трубки атомное поглощение минимально. Видно, что пространственное распределение абсорбционности в ТХР на стадии испарения крайне неоднородно и обусловлено конкуренцией двух процессов: диффузионного поступления паров пробы в газовую фазу с нижней стенки атомизатора и их конденсации на более холодной верхней стенке. Над пиком испарения – конденсации на рис. 5 приведен один кадр теневой спектральной визуализации, характеризующий данный процесс – облако атомов Cd распространяется от места дозирования испаряемой пробы к верхней стенке графитовой трубки. Полностью последовательность, визуализирующая процесс испарения – конденсации, приведена на рис. 6, а. Временной интервал между представленными кадрами составил 100 мс. На втором кадре рис. 6, а отчетливо виден процесс поступления паров из источника атомов – левой стенки нижней части трубки, куда была дозирована анализируемая проба. Третий и четвертый кадры демонстрируют максимум пика испарения, когда атомы легколетучего Cd заполняют внутреннее пространство ТХР. Отсутствие теневого изображения атомов Cd в верхней половине графитовой трубки объясняется интенсивными конденсационными процессами как на поверхности, так и в газовой фазе, протекающими вблизи верхней стенки ТХР. По мере завершения процесса испарения исследуемого вещества с нижней стенки трубки плотность паров атомов Cd начинает уменьшаться, сохраняясь лишь в нижней части ТХР. Второй импульс формируется при последующем одновременном нагреве верхней и нижней стенок трубки до температуры атомизации и обусловлен переиспарением в газовую фазу ранее сконденсировавшихся паров пробы. При этом поступление атомов Cd происходит практически со всей поверхности ТХР, что обеспечивает формирование в поперечном сечении

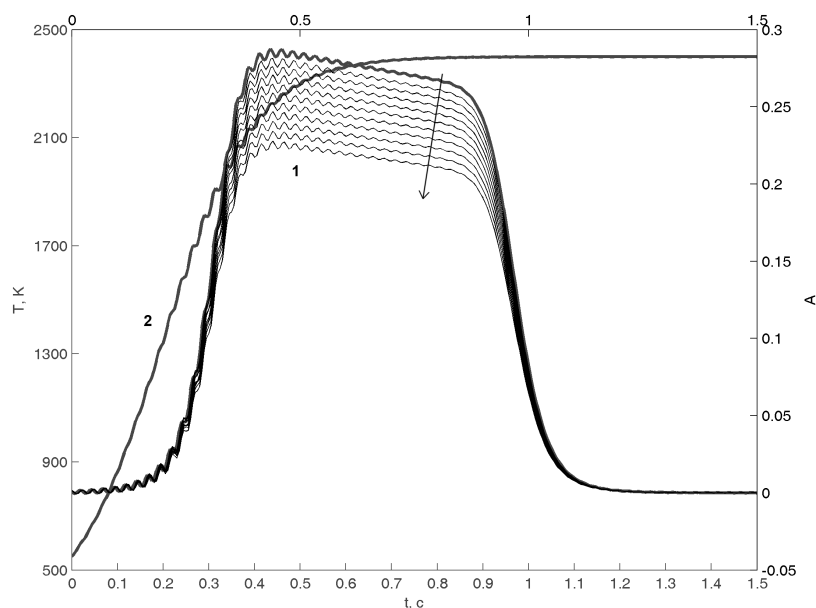


Рис. 7. Расчетные значения атомной абсорбции Cu (семейство кривых 1) в различных точках вдоль вертикального диаметра спирали атомизатора пространственно разделенного ТХР. Регистрация проводилась на резонансной линии Cu 324.7 нм при нагреве спирали ВСА до 2400 К. Стрелкой показано направление от нижней к верхней части витков спирали. Кривая 2 представляет динамику нагрева спирали атомизатора

испарителя практически однородного пространственного распределения поглощающих слоев. Кадры ТСВ, соответствующие началу переиспарения Cd с верхней стенки (фронт второго пика) и однородного заполнения поглощающими атомами поперечного сечения трубки (максимум и спад второго пика), приведены на рис. 5. На рис. 6, б представлена полная визуализация процессов переиспарения – атомизации. Поскольку нижняя стенка трубки была уже нагрета на предыдущей стадии аналитического цикла, то поступление атомов Cd начинается с нижней стенки (рис. 6, б, кадры 1, 2). После нагрева конденсационной поверхности ТХР до температуры испарения Cd начинается поступление его паров и с верхней стенки трубки, формируя на кадрах 3–6 практически однородное пространственное распределение оптической плотности. Как было показано в [21], пространственная неоднородность распределения атомов в поперечном сечении атомизатора приводит к погрешностям измерения оптической плотности, что, в свою очередь, вызывает аналитические ошибки. Использование ТХР для атомизации исследуемого вещества позволяет избежать подобных ошибок, что существенно улучшает метрологические характеристики аналитической спектроскопии.

Ниже представлены результаты моделирования процесса формирования сигнала атомной абсорбции в пространственно разделенном ТХР. На рис. 7 показаны результаты расчета импульса атомного поглощения Cu (семейство кривых 1) на резонансной линии 324.7 нм при нагреве спирали ВСА до 2400 К. Кривая 2 представляет динамику нагрева спирали атомизатора. Расчет абсорбции атомов Cu проводился в пределах профиля входной щели монохроматора спектрометра, расположенной вдоль вертикального диаметра спирали с учетом доплеровского уширения линии поглощения атомов Cu. Сопоставляя результаты расчета (рис. 7) и типичный сигнал атомной абсорбции (рис. 5), видим, что в модели недостаточно

точно учитываются диффузионные потери атомов из зоны просвечивающего пучка, что отражается на слишком «затянута» спаде импульса атомной абсорбции на рис. 7. Тем не менее на рис. 7 можно отметить ряд характерных для ВСА особенностей сигнала атомной абсорбции. В отличие от графитовой трубки, обладающей большей массой и, следовательно, большей тепловой инерцией, спиральный атомизатор нагревается с большей скоростью (порядка 4000 К/с) и формирует резко (за 0.1 с) нарастающий импульс атомной абсорбции с незначительными градиентами оптической плотности вдоль диаметра спирали на фронте сигнала. Заполнив внутреннюю полость спирали, атомы Си диффундируют через межвитковые промежутки в окружающее пространство, образуя в газовой фазе ТХР облако атомов Си с пространственной неоднородностью 15–20% с максимумом вблизи нижней части витков, где концентрация конденсированного вещества была больше. Наблюдаемые на рис. 7 незначительные осцилляции сигнала атомной абсорбции связаны с учетом моделью охлаждения спирали атомизатора при испарении сконденсировавшегося на ней исследуемого вещества. Представленные на рис. 7 результаты моделирования не учитывают действие конвективных потоков аргона во внутренней полости спирали, которые будут сглаживать градиенты концентрации. Таким образом, за счет малого внутреннего диаметра спирали (1.4 мм) влияние этих пространственных неоднородностей на аналитический сигнал незначительно.

Заключение

В работе описана новая система атомизации вещества для аналитической атомной спектроскопии. Рассмотрены различные варианты практической реализации двухстадийного термохимического реактора: пространственно интегрированный (на базе графитового электротермического атомизатора с поперечным нагревом типа ТНГА) и пространственно разделенный (на базе тигельного испарителя и вольфрамового спирального атомизатора).

Основные характеристики двухстадийного цикла «испарение–конденсация–атомизация»: температура поверхности ТХР и распределение в его газовой фазе атомов определяемого элемента – исследованы с временным, спектральным и пространственным разрешением. Установлено, что для пространственно интегрированного ТХР в течение первой секунды нагрева реализуются температурные градиенты между верхней и нижней стенками трубки, достигающие 2000 °С.

Методом теневой спектральной визуализации показано, что применение двухстадийного цикла атомизации позволяет управлять диффузионными процессами переноса атомов анализируемого вещества на стадии испарения и повышает однородность их пространственного распределения в объеме термохимического реактора на стадии атомизации.

Методами численного моделирования рассчитано пространственное распределение температуры спирали и газовой фазы ВСА. Установлено, что температура в газовой фазе ВСА убывает при удалении от поверхности спирали. При нагреве ВСА до 2000 °С разница температур между осевой и пристеночной областью спирали составляет 700 ÷ 800 °С. Конвективные потоки и радиационный нагрев газа выравнивают эту разницу температур.

С пространственным разрешением вдоль вертикального диаметра спирали ВСА проведен расчет динамики сигнала атомной абсорбции атомов Си на резонансной линии 324.7 нм при нагреве атомизатора до 2400 К. Показано, что нагрев атомизатора происходит с большей скоростью (порядка 4000 К/с) и сопровождается формированием резко (за 0.1 с) нарастающего импульса атомной абсорбции с незначительными градиентами оптической плотности вдоль диаметра спирали

на фронте сигнала. Плато сигнала атомной абсорбции характеризуется пространственной неоднородностью 15–20% с максимумом вблизи нижней части витков, где концентрация конденсированного вещества была наибольшей. За счет малости внутреннего диаметра спирали эти пространственные неоднородности не оказывают существенного влияния на аналитический сигнал.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и АН РТ (проекты № 09-03-01002-а, 09-03-99014-р_офи), а также ИВФ РТ и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 5020р/7405).

Summary

A.Kh. Gilmutdinov, K.Yu. Nagulin, I.V. Tsvil'skii. Atomization of Substances in a Double-Stage Thermo-Chemical Reactor for Analytical Spectrometry.

A novel system of atomization of substances for analytical atomic spectrometry is developed. Two different versions for practical realization of a double-stage thermo-chemical reactor (TCR) (spatially integrated and spatially separated) are considered. Main aspects of the "evaporation–condensation–atomization" cycle including TCR surface temperature and the distribution of analyte atoms within the gas phase are investigated with temporal, spectral, and spatial resolution. By the shadow spectral imaging technique, it is ascertained that the use of a double-stage atomization cycle makes it possible to control the diffusion processes of analyte atoms transfer at the evaporation step and also improves the uniformity of their spatial distribution in the whole volume of a thermo-chemical reactor at the atomization step.

Key words: evaporation, condensation, atomization, thermo-chemical reactor, spatially, temporally and spectrally resolved detection.

Литература

1. *Holcombe J.A., Gilmutdinov A.Kh.* Fundamental Chemical and Physical Processes in Electrothermal Atomizers // Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry / Edited by K.W. Jackson. – Chichester: John Wiley & Sons LTD, 1999. – P. 31–141.
2. *Welz B., Sperling M.* Atomic Absorption Spectrometry. – Weinheim: Wiley-VCH, 1997. – 949 p.
3. *L'vov B.V., Frech W.* Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry–I. End-heated tubes // Spectrochim. Acta Part B. – 1993. – V. 48, No 3. – P. 425–433.
4. *Frech W., L'vov B.W.* Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry–II. Side-heated tubes // Spectrochim. Acta Part B. – 1993. – V. 48, No 11. – P. 1371–1379.
5. *Gilmutdinov A.Kh., Voloshin A.V., Zakharov Yu.A.* Shadow spectral imaging of absorbing layers in a transversely heated graphite atomizer. Part 1. Analyte atoms // Spectrochim. Acta Part B. – 2005. – V. 60, No 4. – P. 511–518.
6. *Gilmutdinov A.Kh., Voloshin A.V., Zakharov Yu.A.* Shadow spectral imaging of absorbing layers in a transversely heated graphite atomizer. Part 2. Molecules and condensed-phase species // Spectrochim. Acta Part B. – 2005. – V. 60, No 11. – P. 1423–1431.
7. *Holcombe J.A., Sheehan M.T.* Graphite Furnace Modification for Second Surface Atomization // Appl. Spectrosc. – 1982. – V. 36, No 6. – P. 631–636.

8. *Rettberg T.M., Holcombe J.A.* A temperature controlled, tantalum second surface for graphite furnace atomization // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1984. – V. 39, No 2–3. – P. 249–260.
9. *Rettberg T.M., Holcombe J.A.* Interference minimization using second surface atomizer for furnace atomic absorption // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1986. – V. 41, No 4. – P. 377–389.
10. Пат. № 2274848 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина. – № 2004130371/28; заявл. 08.10.2004; опубл. 20.04.2006. Бюл. № 11. – 6 с.
11. US Patent No 5981912. Electrothermal atomization means for analytical spectrometry / A.Kh. Gilmutdinov, M. Sperling, B. Welz. – No US/09/151571; Filing Date 11 Sep 1998; Date Issued 09 Nov 1999.
12. *Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А.* Двухстадийный атомизатор для электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Динамика пространственных распределений температуры // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58, № 4. – С. 439–446.
13. *Grinshtein I.L., Vil'pan Y.A., Vasilieva L.A., Kopeikin V.A.* Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using a two-step atomizer with vaporizer purging // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1999. – V. 54, No 5. – P.745–752.
14. *Grinshtein I.L., Vil'pan Y.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A.* Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2001. – V. 56, No 3. – P. 261–274.
15. Пат. № 2370755 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 21/74. Способ элементного анализа вещества и устройство, его реализующее / А.Х. Гильмутдинов, К.Ю. Нагулин. – № 2007123138; заявл. 15.08.07, опубл. 20.02.09. Бюл. № 29. – 10 с.
16. *Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х.* Система регистрации с пространственным разрешением для атомно-абсорбционных спектрофотометров // *Оптич. журн.* – 1999. – Т. 66, № 7. – С. 99–105.
17. *Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В.* Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. I. Теневая спектральная визуализация атомов Ag // *Журн. аналит. химии.* – 1993. – Т. 48. – С. 28–45.
18. *Гильмутдинов А.Х., Волошин А.В., Нагулин К.Ю.* Атомно-абсорбционная спектрометрия с пространственным разрешением // *Усп. химии.* – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 339–353.
19. *Holcombe J.A., Rayson G.D., Akerlind N.Jr.* Time and Spatial Absorbance Profiles Within a Graphite Furnace Atomizer // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1982. – V. 37, No 4. – P. 319–330.
20. *Mc Nally J., Holcombe J.A.* Topology and Vaporization Characteristics of Pd, Co, Mn, In and Al on a Graphite Surface Using Electrothermal Atomic Absorption // *Anal. Chem.* – 1991. – V. 63, No 18. – P. 1918–1926.
21. *Gilmutdinov A.Kh., Nagulin K.Yu., Sperling M.* Spatially resolved atomic absorption analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000.– V. 15, No 10. – P. 1375–1382.

Поступила в редакцию
31.05.10

Гильмутдинов Альберт Харисович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Albert.Gilmutdinov@ksu.ru*

Нагулин Константин Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *knagulin@mail.ru*

Цивильский Илья Владимирович – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *icivv@mail.ru*