

УДК 533.72 533.735 535.243

Исследования двухстадийного спирально-тигельного атомизатора

Р.И. Назмиев, И.В. Цивильский, А.И. Шпилев, К.Ю. Нагулин, А.Х. Гильмутдинов

Аннотация

Разработана полная компьютерная модель двухстадийного атомизатора для аналитической спектрометрии, состоящего из графитового тигельного испарителя и спирального атомизатора. Модель основана на численном решении уравнений Навье-Стокса и молекулярной кинетики и корректно учитывает нагрев атомизатора электрическим током, газовую динамику, нестационарные процессы теплообмена, а также испарение и конденсацию атомов исследуемого вещества. С использованием разработанного макета спирально-тигельного атомизатора проведена экспериментальная апробация модели. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными эксперимента.

Ключевые слова

вычислительная газовая динамика; терморазложение веществ; атомно-абсорбционная спектроскопия; электротермическая атомизация

Контроль элементного, а в последние годы и вещественного состава веществ и материалов (speciation) является ключевым практически во всех аспектах человеческой деятельности. Наиболее распространенным методом элементного анализа на сегодняшний день является аналитическая атомная спектрометрия. 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, т.е. включают в себя стадию атомизации. Одним из наиболее

популярных способов перевода является электротермическое испарение/атомизация в графитовых атомизаторах. Электротермические атомизаторы серийно выпускаются всеми ведущими фирмами аналитического приборостроения (PerkinElmer, Varian, Thermo, Shimadzu и др.) и в настоящее время по всему миру эксплуатируется несколько десятков тысяч таких систем практически во всех лабораториях, связанных с элементным анализом. Работа всех серийных моделей основана на простой одностадийной схеме: «испарение → атомизация», когда атомизация вещества происходит непосредственно над поверхностью испарения в трубке, тигле, спирали и др. Несмотря на широкую распространенность подобной схемы, она не позволяет полностью контролировать процесс поступления испаряемого вещества в газовую фазу. Поэтому при испарении проб сложного состава ее основа (так называемая матрица) начинает оказывать неконтролируемое влияние на результаты анализа. В таких случаях применяют предварительную химическую пробоподготовку, зачастую длительную и сложную, в ходе которой, путем химического или термического разложения, упрощается состав анализируемого вещества. На стадии пробоподготовки возможны как потери анализируемого элемента, так и загрязнение им извне. Все это дало стимул к созданию более сложных, двухстадийных систем атомизации, в которых процессы испарения анализируемого вещества и его атомизации разделены в пространстве и времени. В настоящее время известен ряд таких систем в виде «танDEMов»: стержня и трубки [1], двух трубок [2], двух тиглей [3], а также систем атомизации с вторичной поверхности, к которым относятся различного рода вставки в ЭТ трубчатые атомизаторы [4, 5] и атомизатор с отдельно нагреваемыми половинами [6, 7]. Несмотря на то, что лабораторные образцы этих систем показали хорошие аналитические результаты, сложность практической реализации препятствует их коммерческому применению. В [8] предложен способ ЭТ атомизации вещества на основе спирально-тигельного атомизатора, объединяющий простоту практической реализации одностадийных и аналитические преимущества двухстадийных систем.

Корректная работа ЭТ атомизатора зависит от целого ряда физико-химических процессов, происходящих как в газовой фазе, так и на поверхности атомизатора. При оптимизации такой системы приходится варьировать большое число взаимосвязанных параметров, отвечающих за газодинамические характеристики испарителя и атомизатора и также учитывать процессы переноса вещества и энергии, химические превращения пробы, геометрические размеры и взаимное расположение частей системы. Все это при эмпирическом подходе сильно затрудняет процесс оптимизации. С развитием вычислительных средств и соответствующего программного обеспечения появилась

возможность проведения компьютерной оптимизации моделей сложных термодинамических систем. Успешный опыт, полученный нами ранее при создании «виртуального» трубчатого графитового атоизатора с поперечным нагревом [9] и «виртуальной» плазменной горелки [10, 11] дает уверенность в правильности выбранного подхода.

Целью работы является разработка и экспериментальная апробация точной цифровой копии двухстадийного спирально-тигельного атоизатора (СТА), позволяющей путем численных экспериментов проводить оптимизацию аналитических характеристик этой системы. Модель должна корректно учитывать пространственную геометрию всех элементов СТА и их взаимное расположение, температурную и газовую динамику, а также основные физико-химические процессы, протекающие при испарении анализируемого вещества в тигле, переносе полученных паров к спирали и на стадии атоизации.

Исследовался СТА [8], в котором для испарения анализируемого вещества используется графитовый тигель цилиндрической формы, а функцию вторичной поверхности, на которой происходит конденсация паров определяемого элемента и последующая их атоизация, выполняет вольфрамовая спираль (рис.1). Спираль длиной 3.9 мм и радиусом 0.73 мм состоит из 10 витков вольфрамовой проволоки толщиной 0.2 мм. Диаметр и высота графитового испарителя составляют 4.5 мм и 6 мм соответственно. В тигельном испарителе происходит сушка исходной пробы и пиролиз, при котором матрица пробы частично разрушается с сохранением атомов определяемого элемента. Для предохранения графитовых стенок испарителя от окисления, процесс проводится в атмосфере инертного газа (Ar). Объемный расход аргона через систему варьируется в диапазоне 0.1–1 л/мин с целью поиска оптимальных условий испарения/конденсации. Выше над испарителем располагается вольфрамовая спираль атоизатора, и тигель нагревается электрическим током от регулируемого источника (12 В, 0 – 200 А) до температуры испарения определяемого элемента. Полученные пары диффундируют к «холодной» спирали атоизатора и конденсируются на ее поверхности (рис.1 а)). 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 атоизации. В дальнейшем атоизация сконденсированных паров со спирали осуществляется при подаче на спираль электрического тока (в диапазоне 1–3 А), мощность которого регулируется в

соответствии с требуемой скоростью нагрева, а пространство внутри спирали просвечивается пучком монохроматического излучения (рис.1 б)).

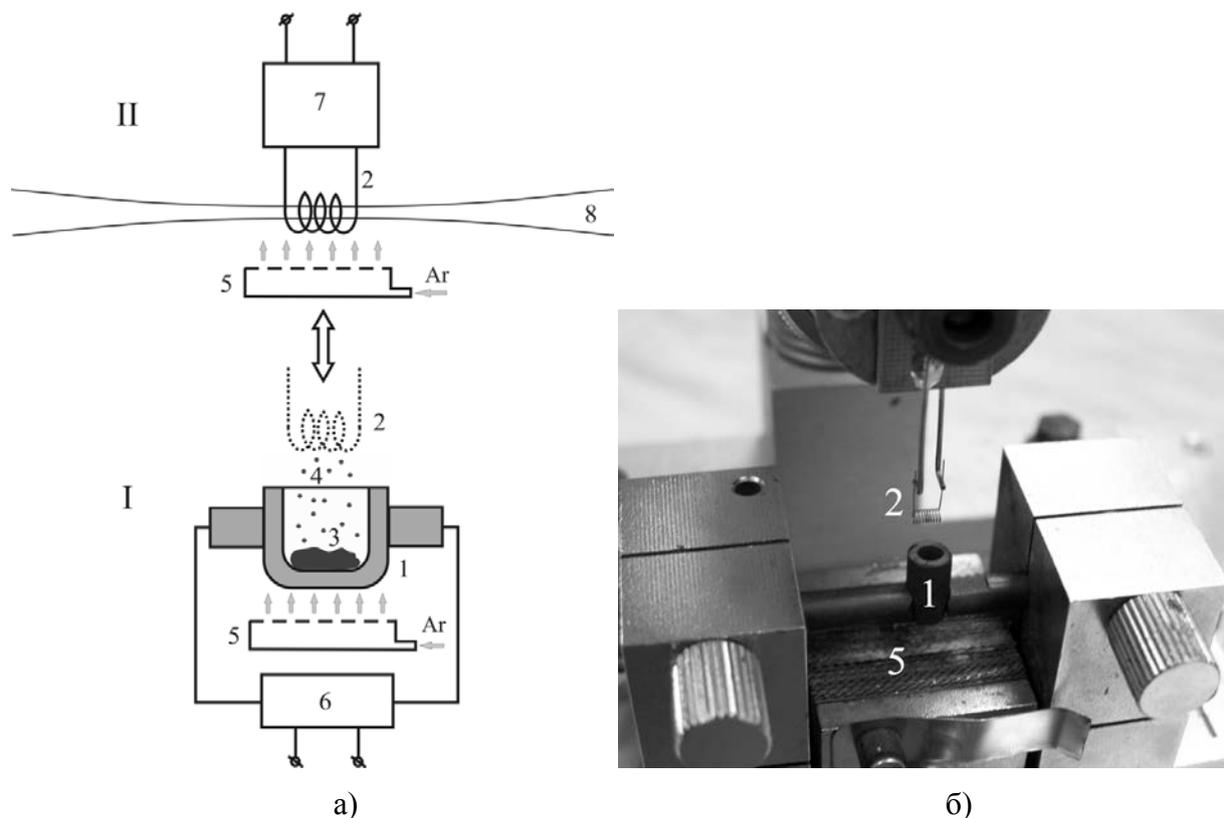


Рис.1. а) Принцип работы двухстадийного СТА; б) практическая реализация СТА;

1 - тигельный испаритель; 2 – спиральный атолизатор; 3 - анализируемое вещество и 4 – его пары; 5 – система обдувом защитным газом; 6 – источник питания испарителя; 7 источник питания атолизатора; 8 – пучок просвечивающего излучения; I – стадия испарения – конденсации; II – стадия переиспарения-атолизации

Экспериментальные исследования пространственно-временного распределения атомов, молекул и конденсированных частиц испаряемого вещества в газовой фазе СТА проводили методом теневой спектральной визуализации (ТСВ), сущность и практическая реализация которого подробно описана в [12]. В качестве источника излучения на резонансной длине волны меди 324.7 нм применяли лампу с полым катодом на Cu (Lumina, ПеркинЭлмер, США).

Компьютерная модель СТА основана на решении полной системы уравнений Навье-Стокса и учитывает все геометрические особенности системы и все протекающие в ней физические процессы (естественная и вынужденная конвекция, все виды теплообмена, сила тяжести, вязкость и др.). При моделировании СТА и его окружение разбивается на пространственную сетку из 1,5 млн. ячеек в форме параллелограммов, что является

оптимальным как в плане времени сходимости решения, так и требуемой точности дискретизации.

Процесс моделирования можно разбить на три основных этапа: 1) анализ газовой динамики; 2) учет присутствия атомов исследуемого вещества и их динамику (испарение/атомизация); 3) расчет ожидаемого сигнала атомной абсорбции (в зависимости от концентрации атомных паров в аналитической области).

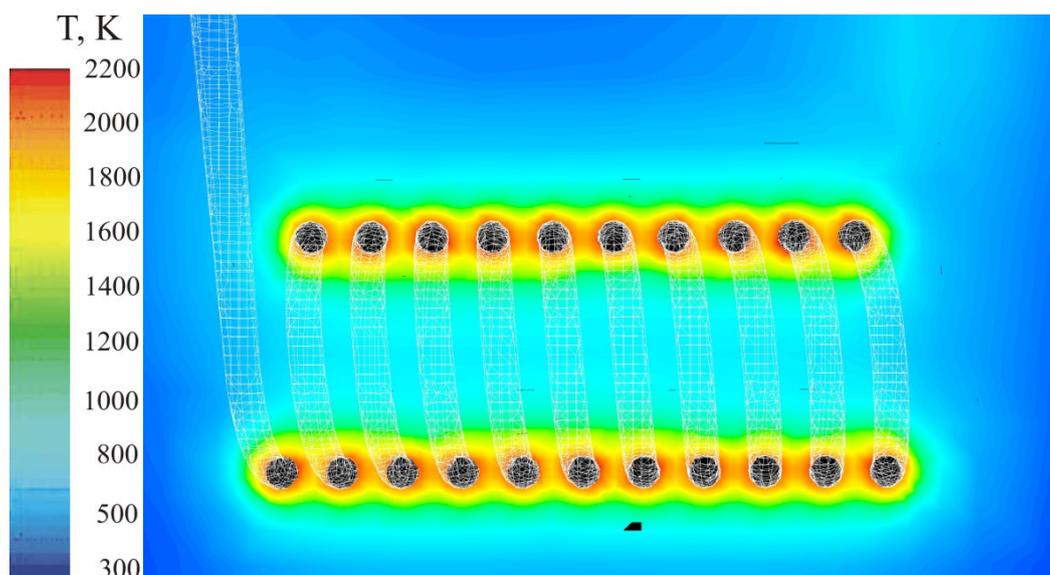


Рис.2.Пространственные профили температуры в окрестности спирали в газовой фазе спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К.

На первом этапе рассмотрим нагрев спирального атомизатора в атмосфере аргона. Рис.2 представляет пространственное распределение температуры газовой фазы вблизи спирали спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К. Из рисунка видно, что температура Ar резко убывает при удалении от поверхности спирали, что способствует локализации атомизированной пробы в аналитическом промежутке внутри спирали. Полученные расчетные значения распределения температуры газовой фазы хорошо согласуются с данными эксперимента, приведенными в [13]. Кроме температуры существенное влияние на процесс переиспарения атомов с поверхности спирали оказывают газовые потоки, обтекающие внешнюю ее поверхность. Обдув инертным газом необходим для защиты спирали от окисления, однако, поток аргона может приводить к охлаждению спирали или к конвективному выносу части атомов за пределы аналитического промежутка. Если охлаждение еще можно скорректировать путем подачи дополнительной электрической мощности на спираль, то вынос атомов критичен для аналитических характеристик прибора.

Численное моделирование взаимодействия спирали с набегающим ламинарным потоком аргона показало, что при скоростях обдува спирали, меняющихся в достаточно широком диапазоне (до сантиметров в секунду), скорости газа внутри нее (в аналитической области) не превышают нескольких миллиметров в секунду. При расстоянии между витками спирали 0.15 мм начинают сильно сказываться эффекты вязкости газа, поэтому взаимодействие набегающего потока со спиралью аналогично обтеканию сплошного цилиндра. На основании полученных результатов можно сделать заключение, что конвективным выносом атомов из аналитической зоны можно пренебречь.

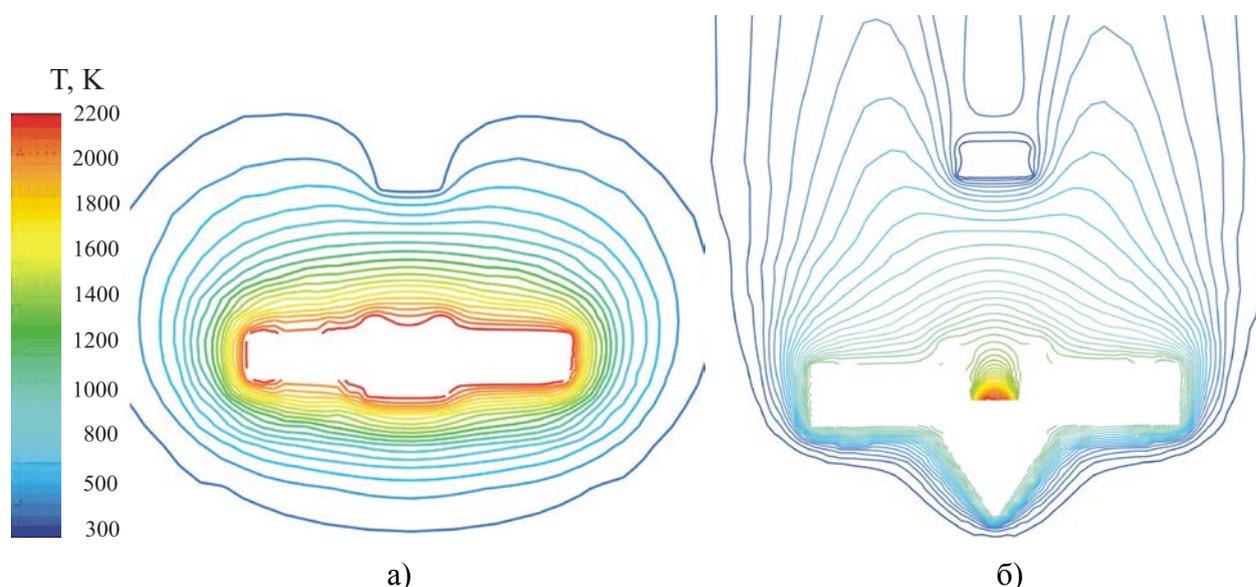


Рис.3. Пространственное распределение температуры в газовой фазе в окрестности тигельного испарителя с плоским (а)) и конусовидным (б)) дном.

На втором этапе рассмотрим результаты моделирования процесса испарения и транспорта полученного аэрозоля до поверхности конденсации. Поскольку температурная и газовая динамика системы испаритель-спираль атомизатора сильно зависит от аэродинамических характеристик чашки испарителя, обтекаемой потоком аргона, мы рассмотрим два варианта формы тигля – цилиндр с плоским и конусовидным дном. На рис. 3 представлено распределения температуры в газовой фазе вблизи поверхности тигельного испарителя с плоским (а)) и конусовидным (б)) дном. Ось спирали параллельна плоскости рисунка. Изолинии температуры принадлежат вертикальной плоскости, проходящей через ось тигля испарителя. За счет экранирования потока аргона графитовыми контактами и плоским дном тигля (рис. 3 а)), в исследуемой плоскости изолинии температуры газовой фазы повторяют форму нагретой поверхности. Для тигля с улучшенной аэродинамикой

(рис. 3 б)), потоки аргона, обтекающие испаритель, сильно искажают форму изолиний температуры в окрестности спирали атомизатора. Более подробно структура газовых потоков на стадии испарения в системе плоскодонный графитовый тигель - спиральный атомизатор и их взаимодействие со спиралью представлена в двух взаимно перпендикулярных плоскостях на рис.4. Температура испарения составляла 2000 К. На рис. 4 видно, что поток Ar расщепляется на две быстрые струи, обтекающие чашку испарителя. Как следствие, область над испарителем и спираль характеризуются весьма небольшими скоростями газовых потоков. В результате, при цилиндрической конструкции чашки испарителя с плоским дном, в газовой фазе в окрестности спирали создается поперечный градиент давления, направленный из центральной области с малой скоростью в крайние быстрые потоки. Такой градиент давления может негативно сказаться на эффективности переноса атомов от тигля до спирали, когда часть атомов анализируемого вещества попадет в огибающие спираль газные потоки и не сконденсируется на поверхности спирали.

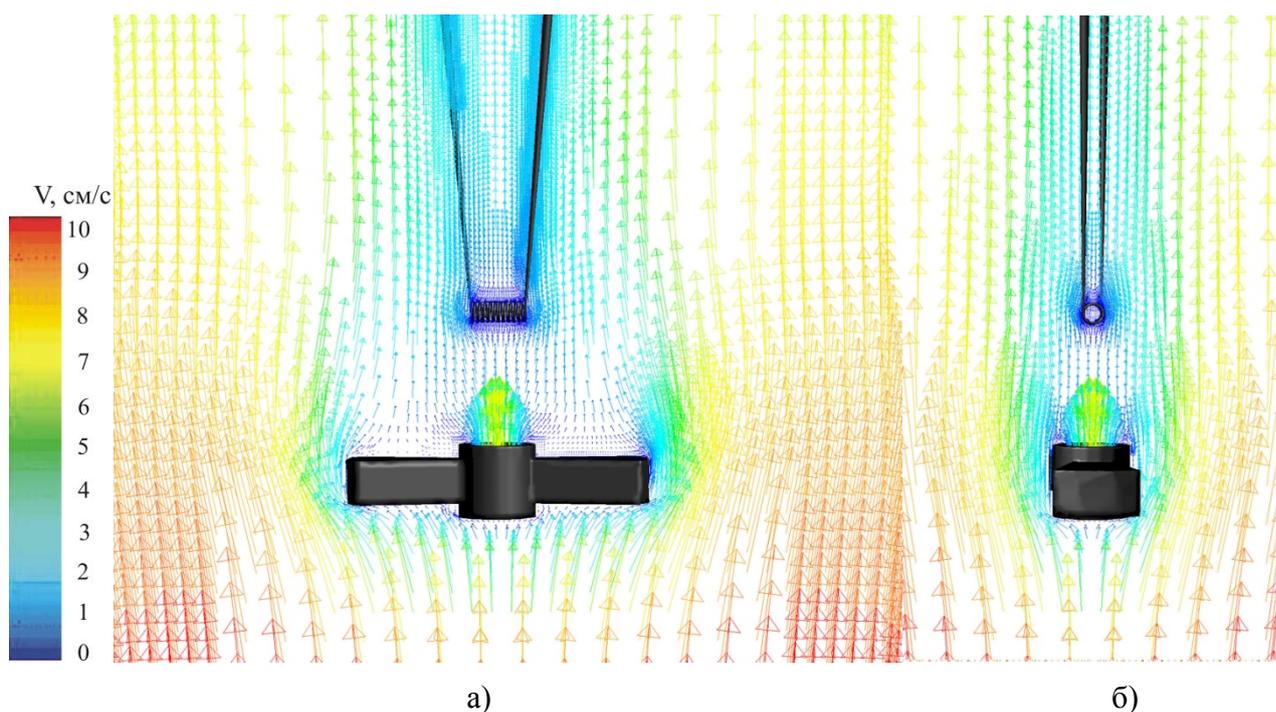


Рис. 4. Сечение пространственного распределения скоростей потока аргона (м/с) в окрестности СТА с плоским дном в осевом (а) и поперечном (б) направлении; Температура испарителя $T=2000$ К, спирали $T=300$ К

Применение тигля с улучшенной аэродинамикой (конусовидным дном) в существенной степени корректирует структуру газовых потоков, обтекающих спираль

атомизатора (рис.5). На рис. 5. б) видно, что для случая конусовидного тигля вблизи спирали наблюдается более однородный поток защитного газа.

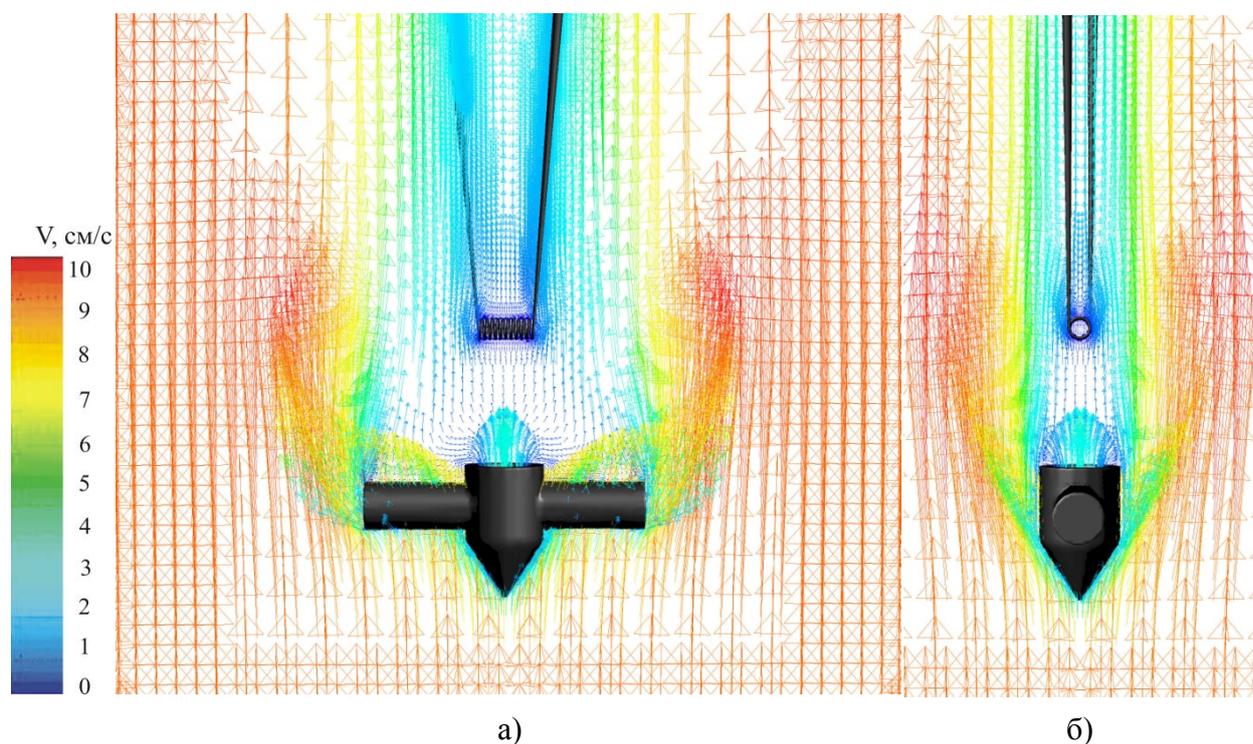


Рис. 5.Сечение пространственного распределения скоростей потока аргона (м/с) в окрестности СТА с коническим дном в осевом (а)) и поперечном (б)) направлении; Температура испарителя $T=2000$ К, спирали $T=300$ К

Рассмотрим теперь полный цикл (испарение – транспорт – конденсация) переноса вещества из испарителя на поверхность спирального атомизатора. На рис.6 приведены результаты численных экспериментов, в ходе которых рассчитывалось испарение меди при температуре 2000 К из графитового тигля с плоским (а)) и конусовидным (б)) дном. Испаряющиеся из чашки с плоским дном частицы начинают двигаться вдоль градиента давлений, и частично втягиваются в быстрые боковые течения аргона, огибая спираль без касания ее поверхности. При этом эффективность переноса испаряемого вещества на поверхность спирали снижается и в лучшем случае не превышает 75%. Подобная картина наблюдается в достаточно широком диапазоне расстояний между чашечкой испарителя и спиралью. Применение чашки с конусовидным дном (рис.6. б)) делает поток вблизи спирали более однородным и существенно повышает плотность облака частиц в окрестности спирали по сравнению со случаем, показанным на рис.6. а). Расчеты показывают, что оптимизация структуры газовых потоков повышает степень конденсации атомов исследуемого вещества на поверхность спирали атомизатора до 90%.

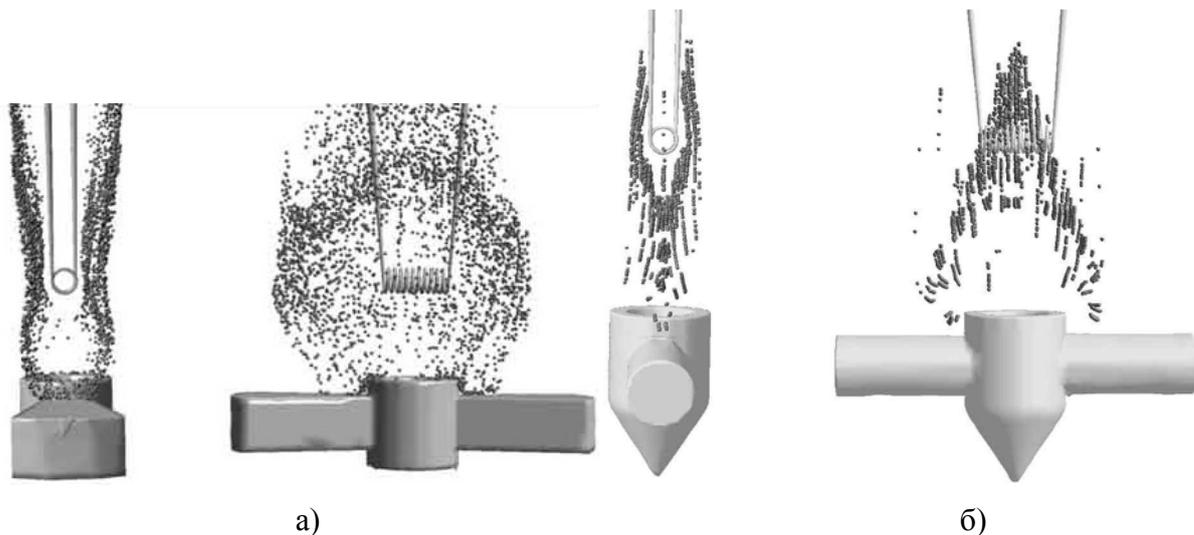


Рис.6. Пространственные распределения частиц Cu над графитовым тиглем с плоским (а)) и коническим (б)) дном в поперечном и продольном сечениях. Момент времени 3 с после начала испарения. Температура тигля 2000К.

Завершающим этапом работы системы СТА является стадия атомизации, когда спираль нагревается протекающим через нее электрическим током и атомы анализируемого вещества испаряются в ее внутреннюю полость. Возникающее при этом облако атомов детектируется оптической системой спектрофотометра по резонансному поглощению просвечивающего излучения. Регистрируемая оптическая плотность облака атомов пропорциональна их концентрации в газовой фазе.

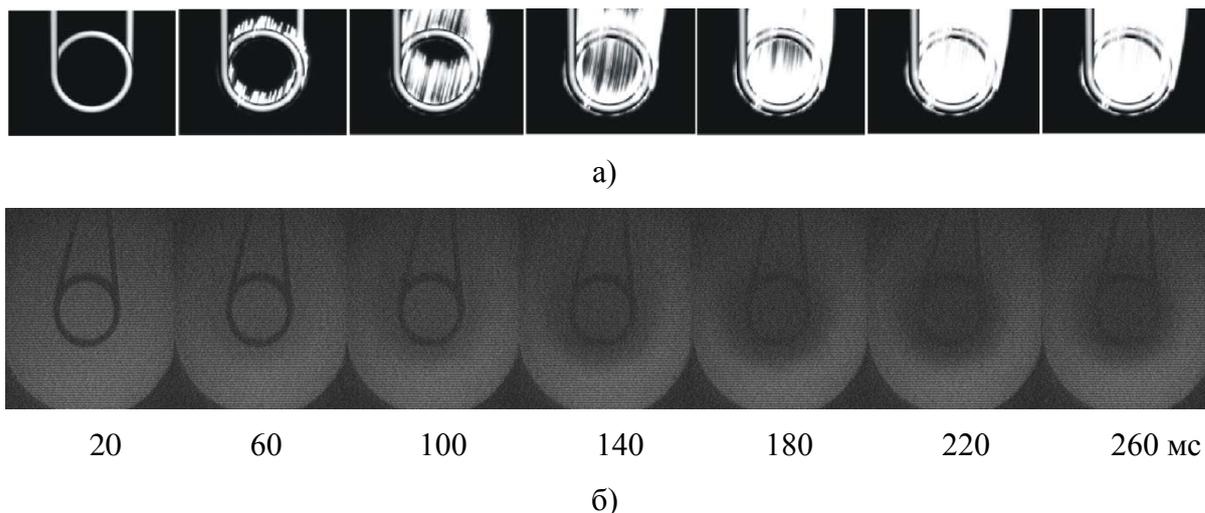


Рис.7. Пространственное распределение атомов анализируемого вещества (Cu) в поперечном сечении спирали при ее нагреве до 2000К; а) рассчитанные значения; б) зарегистрированные методом ТСВ;

На рис.7 представлены рассчитанное (а)) и зарегистрированное методом ТСВ (б)) пространственное распределение оптической плотности в поперечном сечении спирали атомизатора при атомизации 15 нг Си при 2000К.

На основе численного решения уравнений Навье-Стокса и молекулярной кинетики разработана полная компьютерная модель двухстадийного атомизатора для аналитической спектроскопии, корректно учитывающая нагрев атомизатора электрическим током, газовую динамику, нестационарные процессы теплообмена, а также испарение и конденсацию атомов исследуемого вещества. Рассчитана динамика газовых потоков в окрестности тигельного испарителя и нагретой спирали атомизатора. Установлено, что обтекающие вольфрамовую спираль потоки Ag совершают колебания с амплитудой около пяти градусов и периодом порядка двух секунд. Абсолютная величина скоростей газа внутри спирали на порядок меньше, чем в окружающем ее пространстве. Показано, что аэродинамика формы тигля испарителя существенно влияет на структуру газовых потоков не только вблизи самого тигля, но и у спирали атомизатора. Применение испарителя с коническим дном уменьшает расходимость потока Ag вблизи спирали и, как следствие, повышает эффективность переноса атомов определяемого элемента из испарителя в атомизатор. Рассчитано пространственно-временное распределение температуры на поверхности и в газовой фазе спирального атомизатора. Проведен расчет оптической плотности атомных паров меди на ее резонансной линии в поперечном сечении спирального атомизатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и АН РТ, проект № 12-02-97050-р_поволжье_a/2012

Библиографический список

1. Львов, Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ [Text] / Б.В. Львов // М.: Наука, - 1966. - 274 С.
2. Grinshtein, I.L. 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 [Text] / I.L.Grinshtein, Y.A.Vil'pan, L.A.Vasilieva, V.A.Kopeikin // Spectrochim. Acta Part B. - 1999. - Vol. 54. - P.745–752.

3. Орешкин, В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение следов металлов (Ag, Bi, In, Cd, Pb и Tl) в природных водах с применением двухкамерного атомизатора порошков [Text] / В.Н. Орешкин, Г.И. Цизин, Г.Л. Внуковская // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49. №6. - С. 755-759.
4. Holcombe, J.A. Graphite Furnace Modification for Second Surface Atomization [Text] / J.A. Holcombe, M.T. Sheehan // Appl. Spectrosc. - 1982. - V.36. - P.631-636.
5. Захаров, Ю.А. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина // Пат. РФ №2274848. - 2004.
6. Gilmutdinov, A.Kh. Electrothermal atomization means for analytical spectrometry / A.Kh. Gilmutdinov // United States Pat. №5981912. - 1999.
7. Нагулин, К.Ю. Двухстадийный атомизатор для электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Динамика пространственных распределений температуры [Text] / К.Ю. Нагулин, А.Х. Гильмутдинов, Л.А. Гришин // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т.58. - С.439-446.
8. Гильмутдинов, А.Х. Способ элементного анализа вещества и устройство, его реализующее / А.Х. Гильмутдинов, К.Ю. Нагулин // Патент России. №2370755. - 2007.
9. Araslanov, Sh.F. 3D Numerical Simulation of Gas Flows in Transversely Heated Graphite Tube Atomizers [Text] / Sh.F. Araslanov, A.Kh. Gilmutdinov, M. Sperling // CD-proceedings of European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering, Barcelona, ECCOMAS. - 2000, - P.20.
10. Нагулин, К.Ю. Диагностический комплекс для исследования спектральных и газодинамических характеристик индуктивно-связанной плазмы [Text] / К.Ю. Нагулин, Р.А. Ибрагимов, И.В. Цивильский, А.Х. Гильмутдинов // Оптический журнал. - 2012. - Т.79, №4. - С.33-41.
11. Нагулин, К.Ю. Пространственно-временная структура газовых потоков и температурных полей в индуктивно-связанной плазме [Text] / К.Ю. Нагулин, Р.А. Ибрагимов, И.В. Цивильский, А.Х. Гильмутдинов // Оптический журнал. - 2012. - Т.79, №4. - С.42-49.
12. А.Х. Гильмутдинов Спектральная визуализация-метод исследования динамики формирования и диссипации газофазных наноструктур [Text] / А.Х. Гильмутдинов, К.Ю. Нагулин, А.В. Волошин // Нанотехника. - 2012. №1 (29) - С. 95-103

13. Queiroz, Z. Surface and gas phase temperatures of a tungsten coil atomizer [Text] / Z. Queiroz, P. Oliveira, J. Nobrega, C. Silva, I. Rufini, S. Sousa, F. Krug // Spectrochimica Acta Part B. - 2002. - V. 57. - P. 1789–1799.

Сведения об авторах

НАЗМИЕВ Рустем Ильдарович, аспирант Казанского (Приволжского) федерального университета

Ул. Кремлевская, 18; г. Казань, Республика Татарстан, 420008;
тел.: (843) 233-72-20; e-mail: NazmievR@yandex.ru

ЦИВИЛЬСКИЙ Илья Владимирович, аспирант Казанского (Приволжского) федерального университета

Ул. Кремлевская, 18; г. Казань, Республика Татарстан, 420008;
тел.: (843) 233-72-20; e-mail: icivv@mail.ru

ШПИЛЕВ Алексей Иванович, студент Казанского (Приволжского) федерального университета

Ул. Кремлевская, 18; г. Казань, Республика Татарстан, 420008;
тел.: (843) 233-72-20; e-mail: shpilevaleksei@yandex.ru

НАГУЛИН Константин Юрьевич, доцент Казанского (Приволжского) федерального университета, к.ф.-м.н..

Ул. Кремлевская, 18; г. Казань, Республика Татарстан, 420008;
тел.: (843) 233-72-20; e-mail: knagulin@mail.ru

ГИЛЬМУТДИНОВ Альберт Харисович, исполняющий обязанности ректора Казанского Национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева –КАИ, д.ф.-м.н., профессор.

Ул. К.Маркса, 10; г. Казань, Республика Татарстан, 420111;
тел.: (843) 231-01-06; e-mail: Albert.Gilmutdinov@kstu-kai.ru