

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ НАГРЕВА ГРАФИТОВОЙ КЮВЕТЫ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМИЗАТОРЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА

Никита Анатольевич Колосов

Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20; Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; студент НГТУ, инженер-оптик ИАиЭ СО РАН, техник ООО «ВМК-Оптоэлектроника», тел. (923) 248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

Светлана Сергеевна Болдова

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; инженер-электроник, тел. (953) 792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

Павел Владимирович Ващенко

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; программист, тел. (906) 907-26-69, e-mail: vaschenko@vmk.ru

Работа посвящена оценке изменения коэффициента черноты и сопротивления графитовых кювет в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра по мере их износа. Совместное изменение этих параметров оказывает влияние на нагрев атомизатора, и, следовательно, на сигналы поглощения элементов таблицы Менделеева.

Контроль нагрева атомизатора осуществляется путем обратной связи по температуре, измеряемой с помощью яркостного пирометра, показания которого зависят от степени черноты графитовой кюветы. Оценка изменения коэффициента черноты проводилась с помощью измерения температуры кюветы спектральным пирометром, измерения которого не зависят от коэффициента черноты контролируемого объекта. Электрическое сопротивление, влияющее на скорость нагрева кюветы, рассчитывалось после измерения напряжения и тока, между контактами атомизатора.

По результатам работы можно говорить, что основной вклад в изменение параметров нагрева графитовых кювет по мере их износа вносит меняющийся коэффициент черноты.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), многоэлементный анализ, электротермический атомизатор, графитовая кювета, коэффициент черноты, электрическое сопротивление

METHODS FOR HEATING CONTROL OF GRAPHITE TUBE IN ELECTROTHERMAL ATOMIZER OF ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETER

Nikita A. Kolosov

Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospect, Novosibirsk, 630073, Russia; Institute of Automation and Electrometry SB RAS, LLC “VMK-Optoelektronika”, 1, Akademik Koptuyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia; student, optical engineer, technician, phone: (923) 248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

Svetlana S. Boldova

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptuyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia; LLC “VMK-Optoelektronika”, 1, Akademik Koptuyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, electronic engineer, phone: (953) 792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

Pavel V. Vaschenko

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptuyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia; LLC “VMK-Optoelektronika”, 1, Akademik Koptuyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, programmer, phone: (906)907-26-69, e-mail: vaschenko@vmk.ru

The research is devoted to the assessment of changes in the degree of blackness (emittance) and electrical resistance of graphite tubes in the electrothermal atomizer of an atomic absorption spectrometer as they wear out. A joint change of these parameters effects on the heating of the atomizer, and, consequently, on the absorption signals of the elements of the periodic table.

The heating of the atomizer is controlled by feedback on the temperature, measured using a brightness pyrometer, the measurements of which depend on degree of blackness of the graphite cuvette. Evaluation of the change in the emissivity was carried out by measuring the temperature of the cuvette with a spectral pyrometer, the measurements of which are independent of the emissivity of the controlled object. The electrical resistance, which effects on the heating rate of the cuvette, was calculated after measuring the current and voltage between the contacts of the atomizer.

According to the results of the research, we can say that the main contribution to the change in the heating parameters of graphite tubes as they wear out is made by the varying emissivity.

Keywords: atomic absorption spectrometry (AAS), multielement analysis, electrothermal atomizer, graphite cuvette (tube), emissivity (the degree of blackness), electrical resistance

Введение

Контроль нагрева электротермического атомизатора (ЭТА) на всех этапах выполнения температурно-временной программы является очень важной составляющей при проведении атомно-абсорбционного (АА) анализа. Выбор оптимальной программы нагрева обеспечивает лучшие пределы обнаружения, сходимость и правильность результатов анализа при максимальном снижении помех от матрицы пробы и сопутствующих компонентов [1-2]. В связи с этим, чрезвычайно важно не только правильно подобрать параметры каждой стадии температурно-временной программы, но и контролировать соответствие требуемых и реально достигаемых температур.

При этом, одной из наиболее существенных проблем, влияющих на параметры нагрева электротермического атомизатора, остается неконтролируемое изменение таких характеристик графитовой кюветы как коэффициент черноты поверхности и электрическое сопротивление. Совместное изменение этих двух параметров по мере старения кюветы и разрушения ее пиролитического покрытия может приводить к изменению скорости нагрева и конечной температуры атомизатора во время анализа.

Целью данной работы является оценка изменения коэффициента черноты и сопротивления графитовых кювет в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра по мере их старения, а также влияние этих параметров на аналитические сигналы поглощения определяемых элементов.

Методы и материалы.

Описание конструкции и принцип работы электротермического атомизатора

В разработанных нашей лабораторией прототипах атомно-абсорбционных спектрометров [3-5] «Гранд-ААС» (рабочий спектральный диапазон: 190-780 нм, спектральное разрешение: 0,01-0,03 нм) и «Колибри-ААС» (рабочий спектральный диапазон: 190-360 нм, спектральное разрешение: 0,1 нм) используется электротермический атомизатор продольного нагрева (рис. 1) с графитовыми кюветами, на которые нанесено пиролитическое покрытие [1, 6-9].

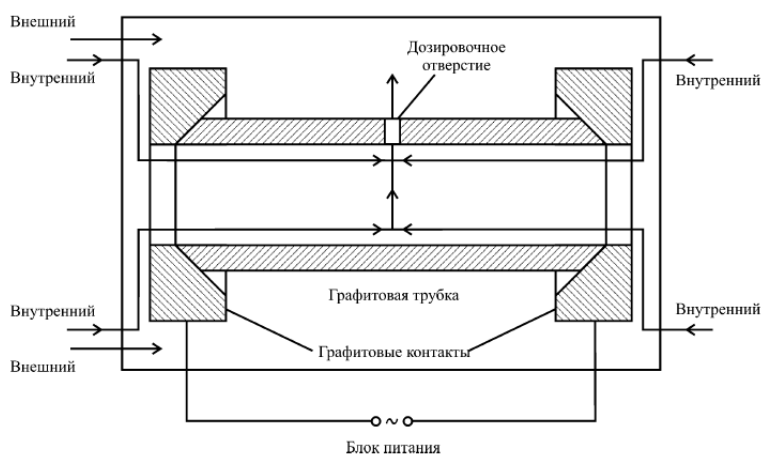


Рис. 1. Схематичный вид электротермического атомизатора с внешним и внутренним потоками защитного газа

Нагрев кюветы осуществляется до температур 50 – 2700^oC за счет пропускания через нее электрического тока. Источник питания представляет собой блок конденсаторов общей емкостью 1000 Ф и напряжением между обкладками 30 В. Управление нагревом осуществляется посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ). Для защиты графита от окисления при высоких температурах внешняя и внутренняя стенки обдуваются высокочистым аргоном.

Контроль нагрева осуществляется посредством обратной связи с помощью оптического пирометра на основе фотодиода. Однако чувствительность фотодиода не позволяет ему регистрировать излучение тел, нагретых до температур ниже 300^oC. Поэтому для температур ниже порога чувствительности фотодиода производится калибровка атомизатора в зависимости от подаваемой на него мощности, которая регулируется с помощью ШИМ.

Используемые измерители температуры

Одноканальный яркостной пирометр «Термоконт-ТН5С1М»

Для калибровки фотодиода, используемого в качестве пирометра обратной связи атомизатора, использовался стационарный яркостной пирометр «Термо-

конт-ТН5С1М» [10-12]. Диапазон измеряемых температур 410-2800 °С. Пределы допускаемой приведенной основной погрешности пирометра - $\pm 1\%$ от результата измерений. Период регистрации температуры - 30 мс.

Спектральный пирометр на основе малогабаритного спектрометра «Коллибри-2» [13-15] с БЛПП-2000

Важным преимуществом спектральных пирометров перед яркостными является отсутствие зависимости измеряемой температуры от коэффициента черноты объекта [16-19]. Реализация такого пирометра подробно рассмотрена в статье [20].

Спектральный пирометр производил измерение температуры внешней стенки графитовой кюветы. Диапазон измерения температур 1200-3000 °С. Запись спектров излучения осуществлялась в ПО «Атом», после чего данные в бинарном виде экспортировались в модуль для расчета температуры «Pyrometer» (рис. 2), написанный на языке Python.

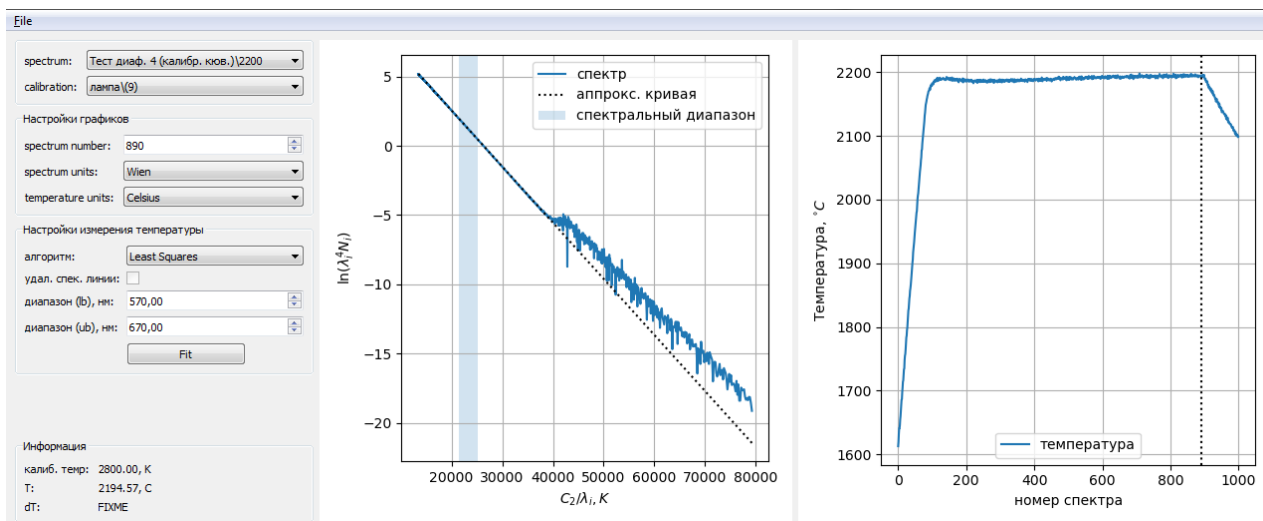


Рис. 2. Внешний вид окна модуля «Pyrometer»

Результаты и их обсуждение

Отличия в результатах измерения температур спектральным пирометром и одноканальным яркостным пирометром «Термоконт-ТН5С1М»

На начальном этапе работы было оценено отклонение результатов измерения температур спектральным пирометром от результатов измерения яркостным пирометром «Термоконт-ТН5С1М» при измерении температуры калибровочной кюветы. Для диапазона температур 1200-2700 °С отклонение не превышает 2%, что хорошо согласуется с данными, представленными в статье [20]. Поэтому в дальнейшем показания спектрального пирометра считаются равными реальной температуре объекта измерения.

Оценка изменения коэффициента черноты у кювет разной степени износа

В ходе эксперимента использовался набор из трех графитовых кювет различной степени износа. Для калибровки встроенного яркостного пирометра обратной связи использовалась «калибровочная» кювета, которая после небольшого числа обжигов утрачивает металлический блеск пиролитического покрытия, и в дальнейшем ее цвет значительно не меняется. Предполагается, что кюветы в таком состоянии имеют коэффициент черноты близкий к 0,98.

Для оценки характеристик нагрева графитовых кювет использовался спектральный пирометр, показания которого не зависят от коэффициента черноты, в отличие от яркостного пирометра. Нагрев до заданных температур осуществлялся с использованием обратной связи. Таким образом, пирометр обратной связи для всех кювет поддерживал одинаковую температуру.

В ходе эксперимента было выяснено, что по мере старения графитовых кювет существенно уменьшается величина максимально достигаемой температуры, что может быть связано только с изменением коэффициента черноты. Увеличивающийся коэффициент черноты ведет к увеличению светимости кюветы, что регистрируется яркостным пирометром обратной связи, после чего происходит уменьшение подводимой к атомизатору мощности и, как следствие, снижение его реальной температуры. Оценить взаимосвязь степени износа кюветы и изменения максимально достигаемой температуры можно по табл. 1.

Таблица 1

Изменение реальной температуры в зависимости от степени износа кювет

Заданная температура, °С	Кювета	Температура, измеренная спектральным пирометром, °С	Отклонение от значений новой кюветы, %
1500	Новая	1581	-
	Калибровочная	1522	4
	Старая	1469	7
2000	Новая	2089	-
	Калибровочная	2005	4
	Старая	1925	8
2500	Новая	2591	-
	Калибровочная	2494	4
	Старая	2364	9
2700	Новая	2769	-
	Калибровочная	2690	3
	Старая	2525	9

Видно, что разность реальных температур новых и сильно изношенных кювет может достигать 9%.

Оценка изменения сопротивления графитовых кювет

Во время штатной работы атомизатора электрическое сопротивление графитовой кюветы влияет на температуру при нагреве в диапазоне 25-400^oC (до включения обратной связи) и скорость ее нагрева в диапазоне 400-2700^oC (после включения обратной связи).

Для измерения сопротивления кюветы во время нагрева требовалось измерить ток через кювету и напряжение на контактах. Ток измерялся с помощью датчика, закрепленного на силовом проводе. Напряжение с датчика и с графитовых контактов фиксировалось цифровым осциллографом Tektronix TDS3014.

Ограничения датчика не позволили использовать ШИМ для нагрева до требуемых температур, поэтому мощность регулировали напряжением заряда конденсаторов. Для нагрева до температур 2000-2100^oC за 5 с требовалось напряжение 11 В.

Значения сопротивления (табл. 2) и реальной температуры (табл. 3) для кювет различной степени износа усреднялись в небольшом интервале времени нагрева, соответствующем максимальным значениям температуры (3,3 – 3,5 с).

Таблица 2

Расчетные значения и относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) электрического сопротивления для кювет разной степени износа

№ кюветы	Сопротивление, мОм	Среднее значение сопротивления, мОм	СКО сопротивления, мОм	ОСКО сопротивления, %
1	25,026	24,829	0,677	2,73%
2	23,805			
3	25,690			
4	24,793			

Таблица 3

Значения реальной температуры и их ОСКО для кювет разной степени износа

№ кюветы	Температура, измеренная спектральным пирометром, ^o C	Среднее значение температуры, ^o C	СКО температуры, ^o C	ОСКО температуры, %
1	2065	2079	22	1,1%
2	2102			
3	2050			
4	2099			

Отсюда видно, что изменение сопротивления кювет в пределах 3% влечет за собой относительное изменение реальных температур ок. 1% (на уровне погрешности измерения спектрального пирометра).

Особый интерес представляло изменение сопротивления новых кювет при их первых отжигах (рис. 3). ОСКО сопротивлений (табл. 4) и реальных температур (табл. 5) для трех новых кювет после их 10 отжигов так же усреднялись в интервале 3,8 – 4 с.

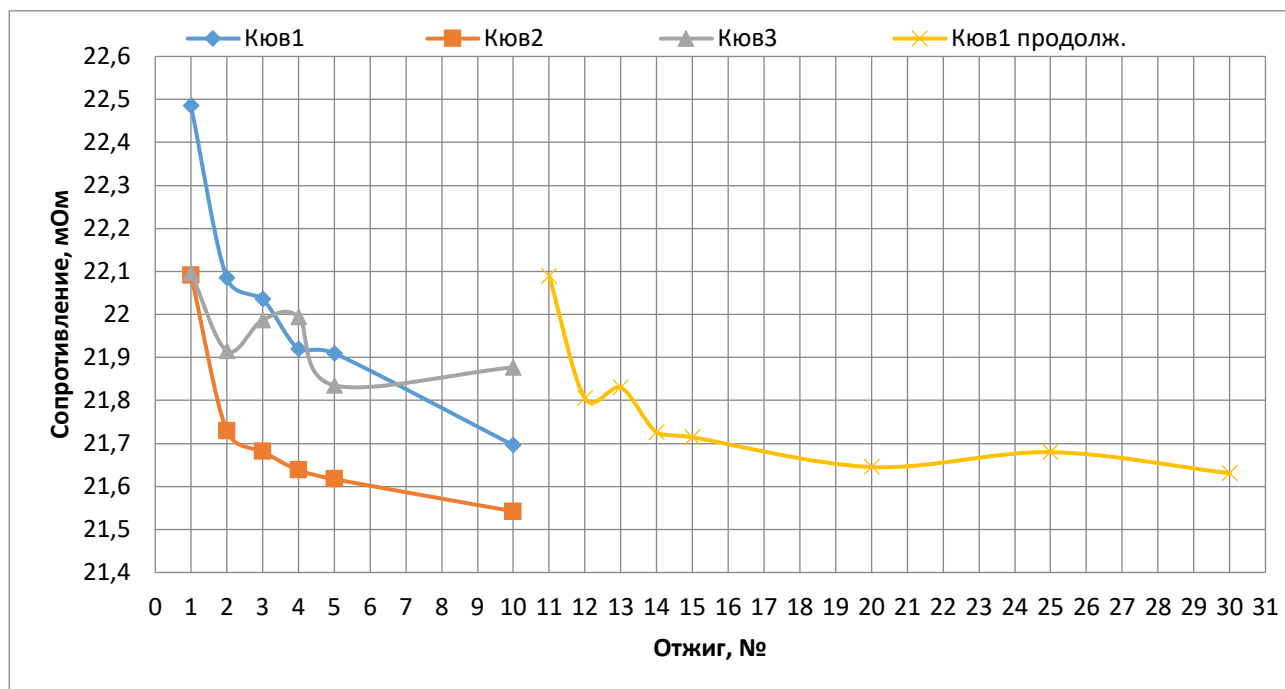


Рис. 3. Изменение сопротивления по мере отжига трех новых кювет

Таблица 4

Расчетные значения и ОСКО электрического сопротивления новых кювет

№ кюветы	Сопротивление, мОм	Среднее значение сопротивления, мОм	СКО сопротивления, мОм	ОСКО сопротивления, %
1	21,696	21,696	0,186	0,86%
2	21,542			
3	21,877			

Таблица 5

Значения реальной температуры и их ОСКО для новых кювет

№ кюветы	Температура, измеренная спектральным пирометром, °С	Среднее значение температуры, °С	СКО температуры, °С	ОСКО температуры, %
1	2115,8	2104,7	13,9	0,7%
2	2096,5			
3	2101,8			

Из приведенных данных видно, что электрическое сопротивление новых кювет заметно изменяется между первым и вторым отжигами, после чего меняется слабо, хотя и сохраняет в течение некоторого числа отжигов тенденцию к снижению. Заметное уменьшение сопротивления между первым и последующими отжигами объясняется тем, что вследствие первого нагрева кюветы после ее установки в атомизатор, ее температурного расширения при нагревании и последующего охлаждения и сжатия, происходит улучшение электрического контакта (уменьшение сопротивления) между кюветой и токопроводящими частями атомизатора. Это подтверждается рис. 3, где для одной из кювет (*Кювет 1 продолж.*) было произведено ее извлечение и повторная установка в атомизатор с увеличением числа отжигов до 30.

Приблизительно до 15-го отжига у новых кювет наблюдается уменьшение сопротивления, что может быть объяснено либо улучшением электрического контакта между кюветами и токоподводящими частями атомизатора, либо некоторым уплотнением (уменьшением пористости) структуры графита под действием электрического тока, высоких температур и давления со стороны пневматического зажима кюветы атомизатора.

Сравнение ОСКО сопротивления и температуры изношенных и новых кювет показало, что отличие сопротивления между ними вызывает изменение реальных температур в пределах погрешности измерения спектрального пирометра. Исходя из этого, увеличение электрического сопротивления по мере старения графитовых кювет за счет разрушения их пиролитического покрытия, образования на их поверхности пористых участков и раковин, может заметно сказаться на их реальных температурах только при очень большой степени износа (на практике такие кюветы используются редко).

Заключение

Разница реальных температур при нагреве новых и изношенных кювет может достигать 9%, что может быть объяснено только отличием в их коэффициенте черноты. В связи с этим не рекомендуется использование одной и той же калибровки яркостного пирометра обратной связи для работы с новыми и изношенными графитовыми кюветами, поскольку могут быть не обеспечены высокие показатели правильности и воспроизводимости АА измерений.

Электрическое сопротивление по мере износа кювет изменяется на величину до 3%, что влечет за собой изменение реальных температур атомизатора (при отсутствии обратной связи по яркостному пирометру) в пределах 1,5%. При наличии обратной связи изменение сопротивления может влиять на скорость нагрева графитовых кювет, однако точная оценка величины этого влияния требует проведения дополнительных измерений.

Показано, что при первых трех отжигам после установки кюветы в атомизатор наблюдается уменьшение его электрического сопротивления на величину ок. 2%. Ввиду чего, для обеспечения лучшей сходимости, необходимо перед нача-

лом серии АА измерений произвести 2-3 холостых отжига кюветы, если перед этим она извлекалась из атомизатора.

Поскольку в течение 10 первых отжигов новых кювет наблюдается снижение их электрического сопротивления на величину до 4%, для обеспечения лучшей сходимости АА измерений, при установке новой кюветы в атомизатор необходимо произвести предварительный обжиг, состоящий из не менее чем 10 циклов нагрева до температур стадии атомизации.

ОСКО сопротивления и реальных температур для новых кювет составляет <1%, следовательно, отклонение температур и сопротивлений новых и изношенных кювет не связано с изначальным разбросом параметров кювет, а обусловлено непосредственно процессами износа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – Москва: Техносфера, 2009. – 784 с.
2. Brown A. A. Atomic absorption with electrothermal atomization. – Philips Scientific, 1989. – 67 p.
3. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Бейзель Н. Ф., Гуськова Е. А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // Заводская лаборатория. – Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 148–153.
4. Болдова С. С., Лабусов В. А., Кацков Д. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Халфин А. С. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: материалы 15 междунар. симп., Академгородок, Новосибирск, 16–18 авг. 2016 г. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. – С. 166–170. – ISBN 978-5-7692-1509-4.
5. Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. – Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 153–157.
6. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – Москва: «Наука», 1966. – 392 с.
7. Кацков Д. А. Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22, № 4. – С. 350–442.
8. Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette // Spectrochim. Acta. Part B. – 1967. – V. 23, № 4. – P. 215–226.
9. Островский В. С., Виргильев Ю. С., Костиков В. И., Шипков Н. Н. Искусственный графит. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
10. Фрунзе Александр Вилленович. Методология повышения точности бесконтактных приборов теплового контроля веществ, материалов и изделий: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.11.13 / Фрунзе Александр Вилленович; [Место защиты: ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет], 2017.
11. Автономная некоммерческая организация по исследованию, разработке и внедрению научно-технических приборов «Термоконт» (АНО НТП «Термоконт»). [Электронный ресурс]: <https://www.pyrometer.ru/> (дата обращения: 11.05.2021).
12. Фрунзе А. А. Новые пирометры ТЕРМОКОНТ для измерения температуры металлов на основе фотодиодов / А. А. Фрунзе, А. В. Фрунзе // Датчики и системы. – 2014. – № 3. – С. 59–61.

13. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Зарубин И. А., Селюнин Д. О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. – Диагностика материалов. – Специальный выпуск. – 2007. – Т. 73. – С. 35–39.
14. Лабусов В. А., Зарубин И. А., Саушкин М. С., Селюнин Д. О. Малогабаритный спектрометр с низким уровнем фонового излучения // Труды IX Международной конференции «Прикладная оптика-2010», Санкт-Петербург, Россия, 18–22 октября 2010. – Т. 1 (1). – С. 188–190.
15. Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. – Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 1-II. – С. 86–89.
16. Магунов А. Н. Спектральная пирометрия // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 4. – С. 5–28.
17. Магунов А. Н. Измерение температуры объектов с неизвестной излучательной способностью методом спектральной пирометрии // Научное приборостроение. – 2010. – Т. 20, № 3. – С. 22–26.
18. Копьев В. А., Косый И. А., Магунов А. Н., Тарасова Н. М. Термометрия по распределению интенсивности в спектре теплового излучения // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – № 3. – С. 1–4.
19. Рибо Г. Оптическая пирометрия. – М.-Л.: ГТТИ, 1934.
20. Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Высокоскоростной спектральный пирометр на основе спектрометра «Колибри-2» // Материалы XVI Межд. симпоз. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 14–16 августа 2018 г. – С. 186–189.

© Н. А. Колосов, С. С. Болдова, П. В. Ващенко, 2021