

УДК 543.423:543.08

СПЕКТРОМЕТР «ПАВЛИН» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АТОМИЗАЦИЕЙ В ПЛАМЕНИ

© А. Н. Путьмаков, И. А. Зарубин, И. Д. Бурумов, Д. О. Селюнин¹*Статья поступила 10 октября 2014 г.*

Описан светосильный спектрометр с трехщелевой горелкой, обеспечивающей повышенную температуру пламени, который позволяет проводить одновременное определение щелочных и щелочноземельных элементов с концентрацией до 1 мкг/л. Верхняя граница определяемых концентраций, при которой горелка не засоряется, превышает 10 г/л.

Ключевые слова: фотометрия пламени; атомно-эмиссионный спектральный анализ; спектрометр; определение элементного состава; щелочные и щелочноземельные металлы; горелка.

Температура пламени позволяет использовать его для определения лишь легкоатомизируемых щелочных и щелочноземельных элементов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных. Другим важным достоинством пламени как источника атомизации является высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений. Благодаря указанным особенностям на ряде предприятий атомной промышленности определение низких содержаний щелочных и щелочноземельных элементов проводят методом атомно-эмиссионной спектрометрии с атомизацией в пламени с помощью спектрометров, оснащенных анализаторами МАЭС [1]. Пределы обнаружения щелочных элементов (Na, K) находятся на уровне ppb (10^{-9}), для щелочноземельных элементов пределы выше. С другой стороны, существует задача анализа концентрированных технологических растворов, в которых содержатся процентные доли определяемых элементов (например, лития). Количество возбужденных атомов определяется температурой пламени. Например, теоретически для натрия при повышении температуры пламени с 2000 до 2500 °С количество возбужденных атомов увеличивается на порядок величины, что существенно улучшает чувствительность метода. В свою очередь, температура пламени зависит от используемых горючего газа и окислителя, а также от типа горелки. На практике широкое распространение получило пламя ацетилен-воздух, имеющее температуру 2200 °С. Следует отметить, что существуют и более высокотемпературные пламена [2], однако их применение ограничивает либо ядовитость используемых газов, либо взрывоопасность из-за высокой скорости горения.

Использование трехщелевой горелки, в которой пламя над центральной щелью имеет более высокую

температуру благодаря наличию двух внешних слоев пламени, позволяет снизить пределы обнаружения за счет повышенной температуры пламени, а также анализировать более высокосолеватые растворы с концентрацией твердого вещества до 1 % без засорения [3].

Использование светосильных спектрометров обеспечивает регистрацию слабых сигналов в пламени, где количество возбужденных атомов элементов мало, поэтому возможность спектральных наложений на аналитические линии незначительна даже при использовании спектрометра с разрешением 1 нм. Это позволяет применять спектрометры с низким спектральным разрешением.

Таким образом, целью данной работы является информирование специалистов о разработке нового пламенного спектрометра, способного определять низкие содержания элементов и анализировать высококонцентрированные растворы.

Внешний вид пламенного спектрометра показан на рис. 1. Проба через капилляр 1 втягивается пневматическим распылителем 2 в распылительную камеру с горючим газом и окислителем 3. Из камеры аэрозоль попадает в горелку и на выходе поджигается с помощью системы поджига 5 от раскаленной спирали. Излучение с помощью осветительной системы вводится в многоканальный спектрометр «Колибри-2» [4]. Расход ацетилена регулируется с помощью многооборотного регулятора 4, расход воздуха задается расходомером-регулятором 7. Блок автоматики управляет доступом горючего газа в распылительную камеру. Поджиг пламени происходит только при достаточных давлении и расходе воздуха в тракте при заполненном гидрозатворе 6, а также в отсутствие утечки горючего газа. В случае аварийного угасания пламени блок автоматики отключает подачу газа.

Для более полного сбора излучения пламени перед горелкой установлено вогнутое зеркало, направляющее излучение в осветительную систему. Для регистрации излучения выбран многоканальный спек-

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru



Рис. 1. Пламенный спектрометр «Павлин»: 1 — капилляр; 2 — распылитель; 3 — подвод горючего газа и окислителя; 4 — многооборотный регулятор расхода ацетилена; 5 — рычаг электро-механического поджига; 6 — гидрозатвор

тросметр «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 390 – 860 нм и спектральным разрешением 0,8 нм. В этот диапазон попадает большинство аналитических линий щелочных и щелочноземельных элементов, однако при необходимости диапазон регистрируемых длин волн может быть изменен выбором спектрометра «Колибри-2» с необходимой дифракционной решеткой из табл. 1.

Процессом регистрации спектра управляет программа «Атом» [5]. Время экспозиции линейки фотодиодов в спектрометре изменяется в широких пределах — от 8 до 1000 мс. Спектрометр позволяет одновременно определять несколько элементов с учетом изменений спектрального фона. Многократная регистрация спектра с накоплением сигнала увеличивает динамический диапазон пропорционально квадратному корню из количества таких накоплений. Так, при времени экспозиции 20 мс и общем времени регистрации 2000 мс уровень шума в спектре уменьшается в 10 раз, т.е. на порядок улучшается возможность регистрации слабых сигналов.

Горелка является одним из основных узлов спектрометра, и от степени ее эффективности зависит эффективность всего прибора, т.е. его чувствительность и возможность проведения с его помощью анализа высокосолевого растворов. Поэтому горелка, изготов-

ленная из химически стойкой нержавеющей стали, является трехщелевой. Ширина щелей задается сменными шлифованными пластинами, что позволяет изменять рабочий расход воздушно-газовой смеси. Для анализа используется излучение над центральной щелью горелки, так как пламя над ней имеет наибольшую температуру за счет его внешних слоев, которые замедляют охлаждение центрального факела. Кроме того, изоляция центрального пламени от окружающего воздуха значительно замедляет скорость образования нагара вокруг центральной щели, что способствует повышению воспроизводимости результатов анализа.

В приборе использован концентрический распылитель из нержавеющей стали, схожий по конструкции с распылителем Майнхарда. Расход пробы 1,5 мл/мин соответствует так называемой «свободной подаче» [6], когда проба засасывается благодаря пониженному давлению на выходе распылителя. Однако при таком способе расход зависит от вязкости, определяющей составом пробы. Чтобы исключить эту зависимость, используют дополнительные насосы, закачивающие пробу в распылитель. Обычно это перистальтические насосы, основной недостаток которых — пульсации в скорости поступления пробы. Применение насоса с шаговым приводом устраняет этот недостаток.

Эксперименты по исследованию зависимости аналитического сигнала от скорости подачи пробы показали, что при уменьшении скорости подачи в три раза интенсивность регистрируемых линий снижается лишь на 15 %. Эффект от принудительной подачи виден на рис. 2, на котором показана зависимость интенсивности линии кальция от скорости подачи пробы. Принудительная подача позволяет, не ухудшая пределов обнаружения (так как интенсивность линий снижается не существенно), снизить расход пробы в два-три раза. Возможной причиной того, что интенсивность линий уменьшается незначительно, является более эффективная работа распылителя, т.е. при уменьшении расхода пробы и сохранении расхода воздуха на выходе распылителя аэрозоль более мелкодисперсный и большая его часть попадает в пламя.

Круг задач, решаемых с помощью разработанного прибора, достаточно широк. Например, при производстве металлического лития и его солей с помощью спектрометра «Павлин» определяют литий в технологических растворах, в которых его содержание мо-

Таблица 1. Линейка малогабаритных многоканальных спектрометров «Колибри-2»

Дифракционная решетка (плоская, нарезная):						
частота штрихов, штр/мм	300	400	600	1200	1500	1800
направление угла блеска, нм	315	270	500	250	530	600
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 1100	190 – 940	390 – 860	190 – 430	440 – 600	470 – 590
Спектральное разрешение, нм	1	0,7	0,4	0,25	0,2	0,1

Примечание. Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра) — 10^4 , минимальное время экспозиции — 8 мс.

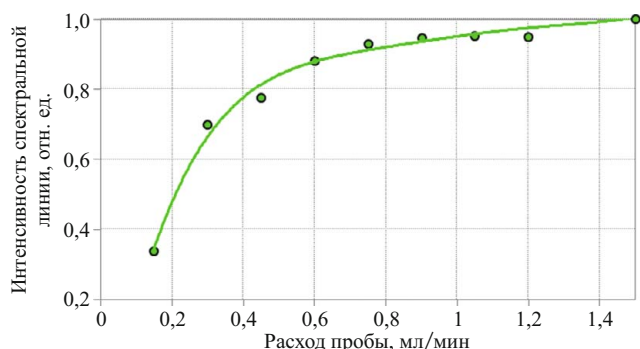


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии кальция от скорости подачи пробы

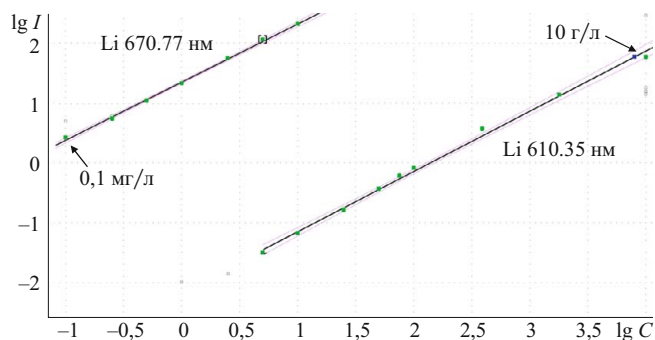


Рис. 3. Градуировочные графики для определения лития

жет варьироваться от 10^{-9} до процентных долей. Возможность определения в таком широком диапазоне достигается за счет применения многоканального спектрометра с большим динамическим диапазоном «Колибри-2» и использования нескольких аналитических линий лития разной чувствительности (460,29; 610,35; 670,77 и 812,65 нм). На рис. 3 показаны два градуировочных графика для определения лития, построенные для линий 670,77 и 610,35 нм.

Левый градуировочный график построен для диапазона концентраций 0,1 – 10 мг/л (наклон графика $43,6^\circ$), правый график — для диапазона 5 мг/л – 10 г/л (наклон — $45,3^\circ$); условия измерения: базовая экспозиция — 50 мс; полное время измерения 3 с.

Одновременно в растворах лития определяют примеси натрия, калия и кальция с минимальными концентрациями 1 мкг/л (Na, K) и 10 мкг/л (Ca). Для примера на рис. 4 приведены градуировочный график для определения кальция и его аналитическая линия при концентрации 10 мкг/л.

Интенсивность фона вблизи спектральной линии кальция 422,6728 нм, приведенной на рис. 4, а, в 18 раз превышает интенсивность самой линии. ОСКО пяти измерений для концентрации 10 мкг/л — 17 %, для 200 мкг/л — 4 %, для более высоких концентраций — менее 1 %.

Таким образом, разработанный пламенный спектрометр «Павлин» обладает рядом отличительных

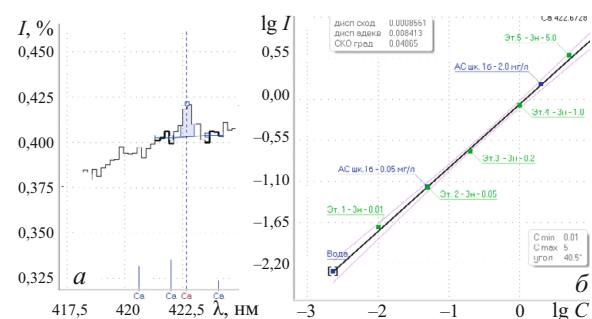


Рис. 4. Участок спектра с линией кальция при его концентрации 0,01 мг/л (а) и градуировочный график для определения кальция (б) при расходе пробы 0,5 мл/мин

особенностей: низким расходом пробы, обеспечиваемым принудительной подачей с помощью шагового привода, исключаящего пульсации в расходе пробы; низким расходом ацетилена за счет использования трехщелевой горелки, допускающей уменьшение центральной щели без опасности ее засорения; возможностью одновременного определения нескольких элементов благодаря регистрации спектрального диапазона 390 – 860 нм многоканальным спектрометром; высокой воспроизводимостью определения за счет учета дрейфа спектрального фона. Спектрометр «Павлин» позволяет проводить одновременное определение щелочных и щелочноземельных элементов с концентрацией до 1 мкг/л. Верхняя граница опреде-

Таблица 2. Основные параметры спектрометра «Павлин»

Воздушно-ацетиленовая горелка	Трехщелевая с возможностью изменения ширины щелей
Рабочий спектральный диапазон, нм	390 – 860
Количество измерительных каналов	2612
Спектральное разрешение, нм	0,8
Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	0,001 – 10 ⁴
Расход пробы, мл/мин	0,5 – 1,5
Расход ацетилена, л/мин	0,3 – 1
Управление	Компьютерное, ручное
Сеть питания, В	220
Потребляемая мощность, не более, Вт	100
Габариты, мм	500 × 400 × 400
Вес, кг	20

ляемых концентраций, при которой горелка не засоряется, превышает 10 г/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Матвеева А. Г., Гапеева С. И.** Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 91 – 94.
2. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: 2009. — 784 с.
3. **Прайс В.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Мир, 1976. — 358 с.
4. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.** Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
5. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 73.
6. **Томпсон М., Уолш Д. Н.** Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ. — М.: Недра, 1988. — 288 с.