ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 533.913

РАЗРАБОТКА МАЛОГАБАРИТНОГО ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗАТОРА С ПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

© 2007 г. **А. В. Савушкин***, канд. техн. наук; **В. Н. Гусев****; **М. А. Карташева*****; **О. Н. Кононова*****; **М. Н. Малешин*****, канд. физ.-мат. наук

* НПК "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

** ПО "Маяк", Озерск Челябинской области

*** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: sav@soi.spb.ru

В публикации сообщается об устройстве компактного пламенного эмиссионного анализатора, предназначенного для определения содержания щелочных металлов в водных растворах различной кислотности и вязкости в стационарных и полевых условиях. Оценены некоторые технические характеристики макета анализатора.

Коды OCIS: 300.2140, 300.0300.

Поступила в редакцию 20.03.2007.

1. Введение

Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии (фотометрия пламени) [1] применим для анализа множества материалов, включая биологические среды и ткани, вещества растительного происхождения, стекла, цементы, природные воды и др. Наиболее часто им пользуются для определения присутствия щелочных металлов. Благодаря скорости проведения анализа, относительной дешевизне и малому влиянию помех вследствие легколетучести этих металлов и сравнительно низкой температуры газовоздушного пламени, при которой легко возбуждаются только щелочные элементы, пламенно-эмиссионная спектроскопия стала главным методом определения их присутствия.

В методе пламенно-эмиссионной спектроскопии водный раствор неорганических солей впрыскивается с помощью распылителя в пламя горелки, при этом значительная часть компонентов металлического характера восстанавливается до атомарного состояния, в гораздо меньшей степени попутно образуются и одноатомные ионы. Таким образом, внутри пламени образуется плазма. Температура пламени достаточна для возбуждения эмиссионных спектров различных элементов. Излучение регистрируется спектральными приборами с фотоэлектрическими приемниками различного типа. Положение соответствующих спектральных линий дает информацию о качественном составе пробы, их интенсивность – о количественном.

Представляемый авторами статьи макет компактного эмиссионного анализатора с пламенной атомизацией предназначен для экспрессного определения концентрации щелочных металлов в водных растворах различной кислотности и вязкости как в стационарных, так и в полевых условиях. В качестве атомизатора для работы в полевых условиях используются миниатюрные горелки промышленного производства (время стабильной автономной работы горелки до 40 мин), а для работы в стационарных условиях – в режиме подачи рабочего газа от баллона. Для улучшения работы прибора в стационарных условиях конструкция этой горелки усовершенствована применительно к пламенной эмиссионной спектроскопии. Горючий газ – пропан, бутан или их смесь, окислитель – воздух. Материал горелки рассчитан на работу с сильнокислыми растворами окислительного характера и практически не имеет эффекта "памяти". Раствор пробы впрыскивается в пламя распылителем Бабингтона в едином кварцевом блоке. Для распыления пробы можно использовать как аргон, так и сжатый воздух.

Для регистрации излучения в ходе разработки были использованы два прибора:

спектрометр (монохроматор) с фотоэлектрической регистрацией – для изучения работы атомизаторов на первой стадии работы;

малогабаритный спектрометр с полихроматором с двумя ПЗС-линейками для регистрации в диапазоне 560–860 нм. Предполагается, что впоследствии этот прибор войдет в состав разрабатываемого анализатора.

2. Описание макета пламенного эмиссионного анализатора

2.1. Конструкция атомизатора

В состав макета входит пламенный атомизатор. Первым был исследован атомизатор на основе серийно выпускаемой малогабаритной газовой горелки – "карандаш" (Pencil Torch), применяемой для пайки. Эта горелка может функционировать как в автономном режиме с зарядкой от стандартного баллончика с бутаном, так и в режиме подачи горючего газа (пропана) от пятилитрового баллона с пропаном.

Для оптимизации работы горелки в режиме подачи рабочего газа от баллона в ее конструкцию были внесены изменения, позволяющие получить более устойчивое горение пламени при распылении жидких проб и возможность длительной эксплуатации горелки в контакте с агрессивными растворами. Изменения конструкции заключались в следующем:

• для увеличения срока службы при работе с агрессивными растворами горелка изготовлена из нержавеющей стали. Окончательный выбор материала горелки будет сделан после испытаний макета прибора в производственных условиях с реальными растворами;

• тонкая диафрагма (толщина 100 мкм) с отверстием $d \approx 50$ мкм для подачи рабочего газа в сопло горелки заменена втулкой из нержавеющей стали с отверстием такого же размера. Отверстие выполнено на лазерной установке. Однако при работе с подачей газа от баллона выяснилось, что для стабильной работы горелки и для понижения пределов определения натрия необходимо применять втулку с двумя отверстиями по 50 мкм каждое, или с тремя $d \approx 30$ мкм. На рис. 1 приведен сборочный чертеж горелки-атомизатора для работы в режиме подачи горючего газа от баллона.

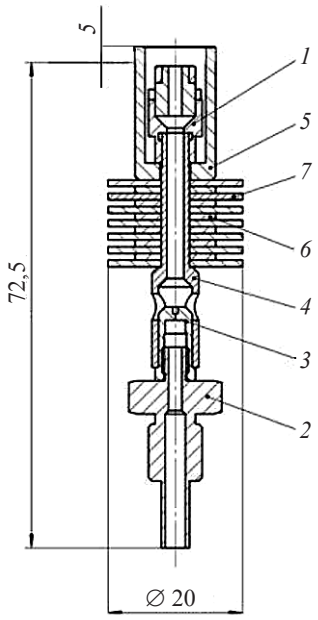


Рис. 1. Сборочный чертеж горелки (материал – нержавеющая сталь). *1* – рассекатель, *2* – штуцер, *3* – насадка, *4* – смеситель, *5* – стаканчик, *6* – шайба, *7* – радиатор.

2.2. Система ввода пробы в атомизатор

Для подачи пробы в горелку применен распылитель Бабингтона в едином блоке с распылительной камерой с двойной трубой (камера Скотта). Использование такой системы распыления диктуется малыми размерами пламени горелки. Обычно эта система применяется для генерации аэрозоля при вводе жидкой пробы в индуктивно связанную плазму. На выходе получается аэрозоль с размером капель 8–10 мкм. Использование распылителя данного типа позволило существенно снизить расходы распыляющего газа (с 6 до 0,7 л/мин) и пробы (с 6–10 до 1–2 мл/мин) по сравнению с распылителями, использующимися в приборах пламенной фотометрии. При таких низких расходах пробы и распыляющего газа не возникает сильной перегрузки плазмы пламени раствором пробы и обеспечивается устойчивое горение пламени при подаче аэрозоля. Это создает возможность анализировать растворы с высоким солевым содержанием и относительно высокой вязкостью (например, анализ плазмы крови возможен без предварительного разбавления).

От распылительной камеры аэрозоль исследуемого раствора подается в потоке распыляющего газа через кварцевую трубку в отверстие для подсоса воздуха горелки, обеспечивающего окисление горючего газа. Если распыление осуществляется аргоном, то в плазму пламени вместе с аэрозолем и аргоном подается наружный воздух, без которого не может работать горелка. Представляется возможным распыление пробы сухим чистым воздухом из баллона, что позволит отказаться от подсоса неочищенного наружного воздуха.

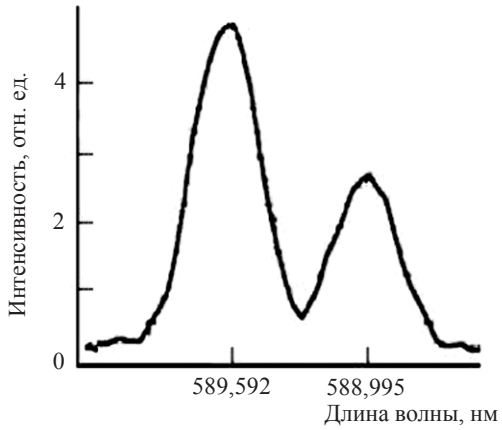


Рис. 2. Спектр натрия (10 мкг/мл в дистиллированной воде). Иллюстрация разрешения полихроматора.

2.3. Конструкция малогабаритного спектрометра

Излучение регистрировалось, как упомянуто выше, с помощью

спектрометра с фотоэлектрической регистрацией – эмиссионного анализатора JY 38P, в котором на месте стандартного источника возбуждения спектров – индуктивно связанной плазмы – была помещена малогабаритная газовая горелка. Свободно разрешаемый спектральный интервал монохроматора 0,03 нм;

спектрометра с полихроматором с двумя ПЗС-линейками, который в дальнейшем предполагается использовать при создании анализатора. Свободно разрешаемый спектральный интервал полихроматора – 1 нм. Спектрометр с полихроматором предназначен для определения щелочных металлов в жидких пробах. Возможно определение одновременно нескольких элементов.

Остановимся на конструкции полихроматора. Полихроматор построен по оптической схеме Пашена–Рунге. Он включает в себя узел входной щели (ширина щели постоянная, равная 50 мкм), узел крепления дифракционной решетки с вогнутой стигматической дифракционной решеткой радиусом кривизны 250 мм и плотностью штрихов 900 мм$^{-1}$ и узел крепления двух ПЗС-линеек фирмы Тошиба с юстировочными подвижками. Входная щель, дифракционная решетка и приемники излучения расположены на окружности Роуланда, угол падения составляет 28°, углы дифракции находятся в пределах от 3,48° до 17,30° для длин волн от 560 до 860 нм. С целью увеличения светосилы прибора решетка нарезана с оптимальной кривизной штрихов, позволившей минимизировать астигматизм изображения входной щели. Полихроматор уверенно разрешает дублет натрия 589,0 и 589,6 нм (рис. 2).

3. Результаты исследования работы макета

Для исследования работы макета пламенного эмиссионного анализатора использовались модельные растворы хлорида натрия с концентрацией по натрию от 0,5 до 100 мкг/мл, приготовленные с матрицей и без нее. Состав матрицы имитирует некий технологический раствор (указан в подписи к рисунку 4). Все растворы приготовлены на дистиллированной воде.

При испытаниях как в автономном режиме, так и в стационарном с подачей рабочего газа от баллона была исследована работа горелки-атомизатора типа “карандаш”. Исследовалась также и работа усовершенствованной модификации такой горелки в режиме подачи рабочего газа от баллона. Избыточное давление газа на входе в горелку составляло 1 атм.

Распыление жидкой пробы проводилось аргоном высокой чистоты (расход аргона в пределах от 0,7 до 1 л/мин), регистрация спектров велась как монохроматором JY 38P, так и полихроматором.

На рис. 3 приведена линия натрия 588,995 нм, зарегистрированная монохроматором JY 38P. Концентрация по натрию в растворах находилась в диапазоне от 1 до 100 мкг/мл. Горелка-атомизатор типа “карандаш” работала в автономном режиме. Время работы без дозарядки горючим газом в данном эксперименте составляло 35 мин.

На рис. 4 приведен пример спектра натрия, полученного при работе горелки-атомизатора типа

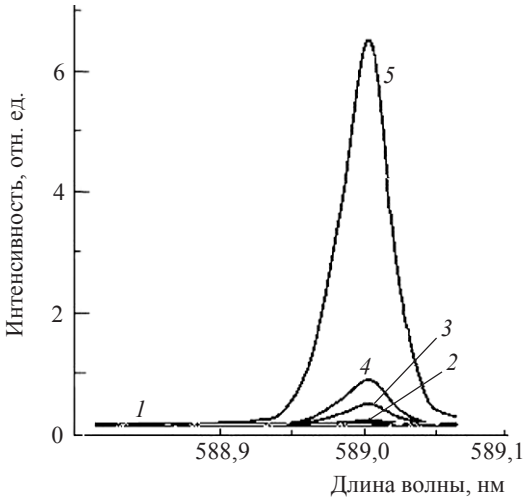


Рис. 3. Линия натрия 588,995 нм. *1* – дистиллированная вода, *2–5* – растворы с различной концентрацией натрия: *2* – 1, *3* – 5, *4* – 10, *5* – 100 мкг/мл. Растворы без матрицы.

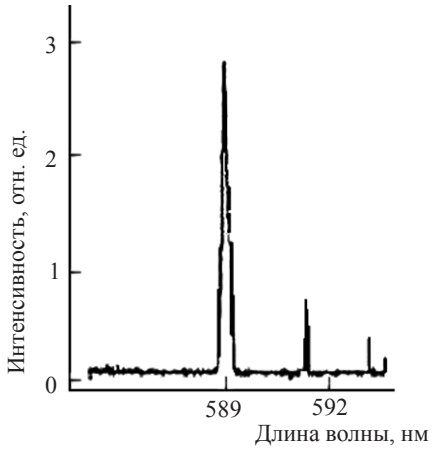


Рис. 4. Спектр натрия, полученный на спектрометре с полихроматором. Концентрация раствора по натрию – 2 мкг/мл. Состав матрицы: 10^3 мкг/мл HNO_3, 100 мкг/мл Al^{3+}, 200 мкг/мл P^{5+}.



Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания натрия в растворе с матрицей.

"карандаш" от баллона с горючим газом и зарегистрированного спектрометром с полихроматором при вводе в пламя модельного раствора с сильнокислой матрицей. Рисунок воспроизводит запись регистрирующей системы спектрометра.

На рис. 5 приведен градуировочный график для определения содержания натрия в модельном растворе с матрицей, полученный на макете пламенного эмиссионного анализатора со спектрометром. На этом графике сигнал для нулевой концентрации определяемого элемента (Na) в растворе соответствует сигналу, получаемому при распылении в пламя горелки холостого раствора, содержащего матрицу.

По предварительным оценкам работы макета, предел обнаружения натрия не выше 0,2 мкг/мл, а рабочий диапазон – 1,0–100 мкг/мл, что не хуже соответствующих характеристик современных пламенных фотометров для натрия. По результатам испытаний макета анализатора, нижний предел определения натрия в водных растворах с матрицей составляет 0,1–0,5 мкг/мл.

Память системы определяется в основном длиной и материалом тракта ввода пробы и составом проб. В нашем эксперименте, где исследовался раствор с сильнокислой, весьма концентрированной матрицей, она составляла около 2 мин.

4. Заключение

Проведенные исследования малогабаритного атомизатора для пламенного эмиссионного анализатора щелочных металлов в жидких пробах на примере растворов солей натрия позволяют сделать следующие выводы.

1. Серийно выпускаемая газовая горелка типа "Pencil Torch" может быть использована в качестве атомизатора для пламенного эмиссионного анализатора. В этом качестве она может функционировать как автономно, так и при подаче горючего газа от баллона.

2. Усовершенствованная конструкция горелки типа "Pencil Torch" для целей пламенной эмиссионной спектроскопии позволяет получить более устойчивое горение пламени при распылении жидких проб и дает возможность длительной эксплуатации горелки в контакте с агрессивными растворами.

3. Применение распылителя Бабингтона в едином блоке с распылительной камерой с двойной трубой (камера Скотта) при использовании в качестве атомизатора малогабаритной горелки с малым размером пламени позволяет существенно снизить расходы распыляющего газа и пробы.

4. Разработанные атомизатор с системой подачи пробы и спектрометр с полихроматором могут быть использованы для создания малогабаритного пламенного эмиссионного анализатора для одновременного экспрессного определения нескольких щелочных металлов.

5. Аналитические характеристики создаваемого анализатора могут превосходить характеристики, указанные для серийно выпускаемых пламенных фотометров, а также полученные авторами в ходе работы над макетом, за счет

- использования светосильного полихроматора,
- распыления пробы чистым сухим воздухом или смесью аргона с чистым сухим воздухом (при отсутствии подсоса наружного воздуха),
- использования для градуировки анализатора растворов на дважды перегнанной или деионизованной воде и особо чистых химических реактивов или стандартных образцов.

6. По предварительным оценкам габариты создаваемого пламенного эмиссионного анализатора мо-

гут составить 350×150×100 мм, масса при автономной работе 5 кг.

Авторы статьи выражают благодарность Крылову Б.Е. за ценные замечания при обсуждении результатов работы, Гаврилову А.А. – за помощь в настройке и отладке системы регистрации, Буряченку В.А. – за изготовление необходимых механических узлов макета.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зильберштейн Х.И.* Спектральный анализ чистых веществ. СПб.: Химия, 1994.