

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДВУСТАДИЙНОМ АТОМИЗАТОРЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2012 г. К. Ю. Нагулин, канд. физ.-мат. наук; И. В. Цивильский; Р. И. Назмиев; А. Х. Гильмутдинов, доктор физ.-мат. наук

ФГАОУВПО “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, г. Казань  
E-mail: Knagulin@mail.ru

На основе численного решения уравнений Навье–Стокса и молекулярной кинетики разработана полная компьютерная модель двухстадийного атомизатора для аналитической спектрометрии, состоящего из графитового тигельного испарителя и спирального атомизатора. Модель корректно учитывает нагрев атомизатора электрическим током, газовую динамику, нестационарные процессы теплообмена, а также испарение и конденсацию атомов исследуемого вещества. Проведена экспериментальная апробация разработанной модели. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными эксперимента.

**Ключевые слова:** вычислительная газовая динамика, терморазложение веществ, атомно-абсорбционная спектроскопия, электротермическая атомизация.

Коды OCIS: 020.1335, 300.1030, 300.6210.

Поступила в редакцию 24.07.2012.

## Введение

Электротермическая (ЭТ) атомизация, как способ перевода вещества из конденсированного состояния в атомный пар, нашла широкое применение не только в атомно-абсорбционной спектрометрии, но и в эмиссионном, масс-спектрометрическом и флуоресцентном вариантах спектрального анализа. Можно с уверенностью утверждать, что проблема ЭТ атомизации является одной из ключевых для атомной спектроскопии в целом. Если такие составляющие атомно-абсорбционного спектрофотометра как осветительная система, монохроматор и система регистрации доведены практически до совершенства, то атомизатор обладает возможностями для дальнейшего развития и улучшения аналитических характеристик атомной спектрометрии.

В большинстве коммерческих одностадийных атомизаторов процессы испарения анализируемого вещества и его атомизация проводятся одновременно в одном и том же объеме (трубке, тигле, спирали и др.). При анализе несложных по составу веществ такой способ атомизации обеспечивает корректные аналитические результаты. В пробе 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 “тандемов”: стержня и трубки [1], двух трубок [2], двух тиглей [3], а также систем атомизации с вторичной поверхностью, к которым относятся различного рода вставки в ЭТ трубчатые атомизаторы [4, 5] и атомизатор с раздельно 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 атомиза-

тора, 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 атомизатора с поперечным нагревом [9] и “виртуальной” плазменной горелки [10], дает уверенность в правильности выбранного подхода.

Целью работы является разработка точной цифровой копии двухстадийного спирально-тигельного атомизатора (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 атомизации.

### Модель двухстадийного спирально-тигельного атомизатора

В качестве объекта моделирования был выбран СТА [8], в котором для испарения анализируемого вещества используется графитовый тигель цилиндрической формы, а функцию вторичной поверхности, на которой происходят конденсация паров определяемого элемента и последующая их атомизация, 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 испари-

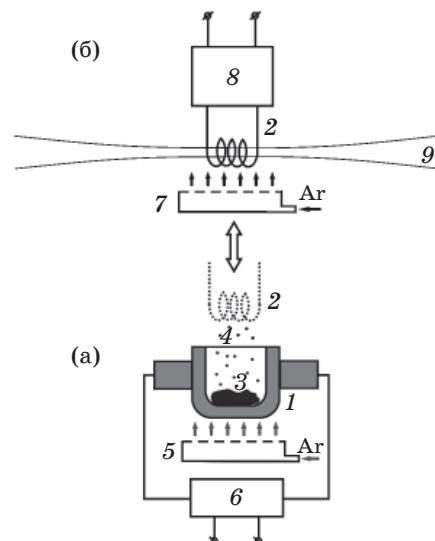


Рис. 1. Схема двухстадийного атомизатора. а – стадия испарения, б – стадия атомизации. 1 – тигельный ЭТ испаритель, 2 – вольфрамовый спиральный атомизатор, 3 – анализируемое вещество, 4 – его пары, 5 – система обдува испарителя Ar, 6 – источник питания испарителя, 7 – система обдува атомизатора Ar, 8 – источник питания атомизатора, 9 – пучок просвечивающего излучения спектрометра.

теля 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 атомизатора, и тигель нагревается электрическим током от регулируемого источника (12 В, 0–200 А) до температуры испарения определяемого элемента. Полученные пары диффундируют к “холодной” спирали атомизатора и конденсируются на ее поверхности (рис. 1а). 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

ние вещества матрицы, что также снижает его влияние на последующую стадию атомизации. В дальнейшем атомизация анализируемого вещества со спиралю осуществляется при подаче на спираль электрического тока (в диапазоне 1–3 А), мощность которого регулируется в соответствии с требуемой скоростью нагрева, а пространство внутри спиралю просвечивается пучком монохроматического излучения (рис. 1б).

При моделировании СТА и его окружение разбиваются на пространственную сетку из 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).

### Газовая динамика и нагрев

Учет газовой динамики крайне важен в расчете систем с быстро меняющимися нестационарными параметрами. В нашем случае резкий нагрев тигля и спиралю до 2000 К приводит к значительным возмущениям вертикального потока аргона и к сильным восходящим конвективным потокам газа, что в свою очередь оказывается на скорости поступления атомов вещества в аналитический промежуток. Также конвекция повышает теплообмен на границе “газ–твердое тело”.

Решение газодинамической задачи основано на системе уравнений Навье–Стокса:

$$\begin{cases} \partial \rho / \partial t + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \\ \partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = [-\operatorname{grad}(p) + \mathbf{F}] / \rho, \\ \partial \varepsilon / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \varepsilon = [-\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) + Q + (\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div}(W)] / \rho, \\ p = \rho R T, \\ \varepsilon = \varepsilon_{\text{act}} + \varepsilon_{\text{noact}} = (\gamma_{\text{act}} - 1)^{-1} k / m \cdot T + \varepsilon_{\text{noact}}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность газа,  $\mathbf{v}$  – векторное поле скоростей газа,  $p$  – давление,  $T$  – абсолютная температура,  $\mathbf{F}$  – векторное поле внешних сил, действующих на систему (в частности, сила тяжести, приводящая к конвекции);  $Q$  – объ-

емный источник нагрева,  $W$  – мощность источников излучения,  $\varepsilon$  – внутренняя энергия газа, зависящая от числа активных степеней свободы (поступательных и вращательных).

В последнем уравнении системы (1)  $\gamma_{\text{act}} = c_{p_{\text{act}}} / c_{V_{\text{act}}}$  – постоянная адиабаты, а  $\varepsilon_{\text{noact}}(T)$  определяется следующими граничными условиями:

$$d\varepsilon_{\text{noact}} / dT = c_{V_{\text{noact}}}(T), \quad \varepsilon_{\text{noact}}(T \rightarrow 0) = 0.$$

Исходные уравнения системы (1) дискретизируются и в дальнейшем решаются методом контрольных объемов [11, 12] в программном комплексе FLUENT®.

Нагрев спиралю осуществляется за счет выделения джоулева тепла при протекании по ней электрического тока –

$$Q = \rho_V (2\pi r n + S_T) / (\pi r_0^2) \int_0^{t_{\text{ev}}} I^2 dt, \quad (2)$$

где  $\rho_V$  – удельное сопротивление вольфрама,  $S_T$  – шаг спиралю,  $r$  – радиус витков спиралю,  $r_0$  – радиус проволоки,  $t_{\text{ev}}$  – время испарения.

### Кинетика атомов пробы

Скорость конденсации атомов пробы на “холодную” (при комнатной температуре) вольфрамовую спираль рассчитывается на основе кинетической теории газов, поскольку она определяется числом молекул в газовой фазе, сталкивающихся с поверхностью конденсированного вещества (единицей площади):

$$j = c_{\text{eq}} \bar{u} / 4, \quad (3)$$

где  $c_{\text{eq}}$  – равновесная концентрация атомов (молекул) в единице объема,  $\bar{u}$  – средняя скорость молекул с молярной массой  $M$ ,

$$\bar{u} = [8RT / (\pi M)]^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

$c_{\text{eq}}$  выражаем через равновесное давление:

$$c_{\text{eq}} = N_A p_{\text{eq}} / (RT). \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в (3), получаем соотношение Герца–Ленгмюра для испарения в вакууме

$$j = N_A p_{\text{eq}} (2\pi M R T)^{-1/2}. \quad (6)$$

В присутствии Ar скорость испарения ограничена диффузией молекул вещества из приповерхностного слоя пробы. Толщина этого слоя пропорциональна средней длине свобод-

ного пробега, а концентрация молекул в нем соответствует термодинамически равновесной величине. Из первого закона Фика для диффузии и уравнения Менделеева–Клапейрона получаем соотношение для плотности потока молекул:

$$j = c_{\text{eq}} D / x = N_A D p_{\text{eq}} / (x R) T^{-1}. \quad (7)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии,  $x$  – расстояние от поверхности испарения до области с пре-небрежимо малой концентрацией атомов.

Расчет распределения температуры внутри сконденсированной на спирали пробы в инертной атмосфере Ar и водяного пара проводим путем разбиения пробы на горизонтальные слои. Тогда для любого  $i$ -го слоя образца уравнение баланса между энергией, идущей на разложение, излучение и теплопроводность газа, и потоком энергии за счет радиации и переноса тепла от соседних  $(i-1)$ -го и  $(i+1)$ -го слоев выражается в виде:

$$\begin{aligned} & C \left( T_{i+1}^4 - 2T_i^4 + T_{i-1}^4 \right) + \\ & + (D_W P_W + D_a P_a) T_i^{-1/2} (T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}) = \\ & = 2A P_W^{-1} T_i^{-1/2} \left[ \left( 0,25 P_W^2 + B \exp[E/T_i] \right)^{1/2} - 0,5 P_W \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$\begin{aligned} A &= \gamma \Delta_r H_T^\circ (2\pi M_P R)^{-1/2}, \\ B &= \exp[\Delta S_T^\circ / R], \quad C = \epsilon \sigma, \\ D_W &= \gamma C_{vw} (2\pi M_W R)^{-1/2}, \\ D_a &= \gamma C_{va} (2\pi M_a R)^{-1/2}, \\ E &= -\Delta_r H_T^\circ / R, \quad \Delta S_T^\circ, \quad \text{и} \quad \Delta_r H_T^\circ \end{aligned}$$

– соответственно энтропия и энталпия реакции разложения,  $P_W$  и  $P_a$  – избыточные парциальные давления пара воды и воздуха,  $M_P$ ,  $M_W$ ,  $M_a$  – молярные массы испаренного вещества, воды и воздуха;  $C_{vw}$  и  $C_{va}$  – молярные коэффициенты теплосодержания воды и воздуха,  $\epsilon$  – излучательная способность,  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана.

Для центрального ( $i = 0$ ) слоя справедливы следующие граничные условия:  $T_{i+1} = T_{i-1}$  для нечетного числа слоев ( $n_i = 2n + 1$ ) и  $T_i = T_{i-1}$  для четного ( $n_i = 2n$ ). Задавая температуру наиболее холодного слоя ( $T_0$ ) в соответствии с этими соотношениями, определяем температуру соседнего слоя. По данной рекуррентной формуле рассчитываем температуру остальных слоев, учитывая, что температура ( $n + 1$ )-го

слоя равна температуре спирали. Чтобы добиться точного совпадения, варьируем  $T_0$  при условии постоянства остальных параметров.

Чтобы учесть влияние температурной неоднородности пробы на кинетические параметры, введем величину

$$n_e = \left( T_n^{-1/2} \exp[B/T_n] \right)^{-1} \sum_{i=0}^n T_i^{-1/2} \exp[B/T_i], \quad (9)$$

равную числу слоев пробы, распадающихся с той же скоростью, что и поверхностный слой. Расчеты показывают, что  $n_e$  быстро уменьшается с увеличением температуры поверхности спирали и определяется только температурой (в приближении большого числа слоев).

Далее учитываем поправки к кинетическим параметрам  $J$  и  $E$ , которые будут определяться разницей температур спирали  $T_s$ , и образца  $T_{\text{smp}}$ , а также  $n_e$ :

$$J_{\text{new}} = \left( P(T_s) n / P(T_{\text{smp}}) n_e \right) J_{\text{old}}, \quad (10)$$

$$E_{\text{new}} = E_{\text{old}} + R \ln[n_e' / n_e''] / (T_s'^{-1} - T_s''^{-1}). \quad (11)$$

Одним или двумя штрихами отмечены параметры для меньшей и большей из температур, а подстрочным индексом “old” – исходные значения кинетических параметров.

Уравнения (10) и (11) определяют функцию поступления вещества в аналитический промежуток спирального атомизатора. Дальнейшее перемещение атомов рассчитывается с учетом полей скоростей газа, полученных из решения системы (1).

В процессе моделирования вычислялись траектории не отдельных атомов, а их групп, что впоследствии облегчило визуализацию решения.

### Расчет атомной абсорбции

Для описания поглощения излучения атомами исследуемого вещества используют абсорбцию  $A_{\text{at}}$ , прямо пропорциональную средней концентрацией  $C$  атомов определяемого элемента в пробе и длине  $l$  поглощающего объема:

$$A_{\text{at}} = \ln[I_0 / I] = k_0(v) C l, \quad (12)$$

где  $I_0$ ,  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно.

Коэффициент  $k_0(v)$  поглощения в центре спектральной линии с допплеровским уширением  $\Delta v_D$  и концентрация  $C$  связаны соотношением

$$k_0(v) = 2\sqrt{\pi \ln 2} e^2 N f / (m C \Delta v_D), \quad (13)$$

где  $N$  – число поглощающих атомов,  $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона,  $f$  – сила осциллятора спектрального перехода.

С учетом применимости основного уравнения идеального газа к насыщенному пару находим связь между давлением пара и коэффициентом поглощения в центре допплеровской линии:

$$P = \left( n m v_0 \sqrt{2R} / e^2 f \sqrt{\pi \mu} \right) k_0(v) T^{3/2} \approx (14) \\ \approx (k_0(v) T^{3/2}),$$

где  $\mu$  – молекулярный вес,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура поглощающего слоя газа,  $v_0$  – частота, на которую приходится центр линии.

Интегрируя число атомов  $N_{at}$  по всем ячейкам сетки в пределах профиля вертикально расположенной входной щели спектрального прибора, получаем

$$N_{at} = \int_V c_{at, cell} dV, \quad (15)$$

где  $c_{at, cell}$  – концентрация атомов определяемого элемента в элементарной ячейке сетки.

Учитывая (14) и (15), получаем окончательное выражение для расчета атомной абсорбции –

$$A_{at} = \ln(I_0/I) = k_0(v) C = k_0(v) N_{at} / V, \quad (16)$$

где  $V = S_{slit} l_{sp}$  – объем пучка просвечивающего излучения,  $S_{slit}$  – площадь щели,  $l_{sp}$  – длина аналитического промежутка спирали.

## Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования пространственно-временного распределения атомов, молекул и конденсированных частиц испаряемого вещества в газовой фазе СТА проводили методом теневой спектральной визуализации (TCB), сущность и практическая реализация которого подробно описана в [13]. В качестве источника излучения на резонансной длине волны меди 324,7 нм применяли лампу с полым катодом на Cu (Lumina, ПеркинЭлмер, США).

## Результаты и обсуждение

Рассмотрим динамику газовых потоков и температурные поля в окрестности нагретой спирали атомизатора. В ходе вычислительных экспериментов установлено, что направления векторов скоростей Ar при обтекании вольфрамовой спирали совершают колебания с амплитудой около  $5^\circ$  и периодом порядка 2 с. Данный эффект наблюдается при всех режимах работы СТА (как при испарении пробы, так и при ее атомизации) и, вероятнее всего, обусловлен геометрией спирали: пограничные слои газа стремятся следовать наклону витков спирали, отклоняясь от вертикали, но им в этом препятствуют либо строго вертикальный обдув аргоном (в режиме конденсации), либо восходящие конвективные потоки, которые также ортогональны горизонтальной оси спирали. В результате происходят разделение и срыв вертикального потока аргона, носящий периодический характер. На рис. 2. это выражается

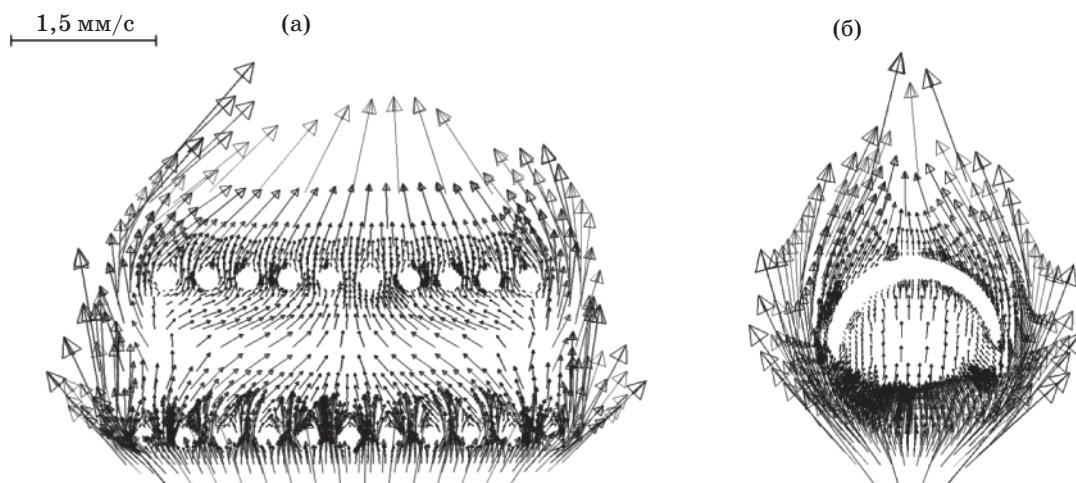


Рис. 2. Векторы скоростей Ar в окрестности спирали в продольном (а) и поперечном (б) сечениях спустя 1 с после ее нагрева до 2400 К. Продув Ar остановлен. В левом верхнем углу указан масштаб векторов скоростей.

в несимметричности скоростей по бокам спирального атомизатора (в обоих сечениях). Установлено, что при скоростях обдува спиралей, 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 спиралей 0,15 мм начинают сильно сказываться эффекты вязкости газа, поэтому взаимодействие набегающего потока со спиралью аналогично обтеканию сплошного цилиндра.

На рис. 3 представлены пространственные распределения температур газовой фазы вблизи спиралей спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К. Видно, что температура Ar резко убывает при удалении от поверхности спиралей. Полученные расчетные значения распределения температуры газовой фазы хорошо согласуются с данными эксперимента, приведенными в [14]. Такие сильные температурные градиенты в тысячи градусов способствуют локализации атомизированной пробы в аналитическом промежутке.

Рассмотрим теперь процесс испарения – конденсации. На рис. 4 проиллюстрированы векторы скоростей газа в поперечном сечении системы испаритель-спираль для тигля с плоским (а) и коническим (б) дном. Ось спиралей перпендикулярна плоскости рисунка. Из рис. 4а видно, что струя Ar расщепляется на два быстрых потока, обтекая чашку испарителя. Поэтому область над испарителем и в окрестности спиралей характеризуются пониженными скоростями. В результате при цилиндрической конструкции чашки испарителя с плоским дном в газовой фазе создается поперечный градиент давления, направленный из центральной области с малой скоростью в крайние быстрые потоки. Испаряющиеся из чашки частицы начинают двигаться вдоль градиента давлений и увлекаются быстрыми боковыми потоками аргона, огибая спираль. Улучшить аэродинамические характеристики системы можно, применив испаритель с коническим дном (рис. 4б), что позволяет уменьшить искажение восходящего потока Ar испарителем и, как следствие, повысить эффективность доставки атомов анализируемого элемента к спирале атомизатора.

Динамика процесса испарения частиц анализируемого вещества для чашки испарителя с плоским (а) и коническим дном (б) представлена на рис. 5. Видно, что изменение формы



Рис. 3. Профили температур в окрестности спиралей в газовой фазе спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К.

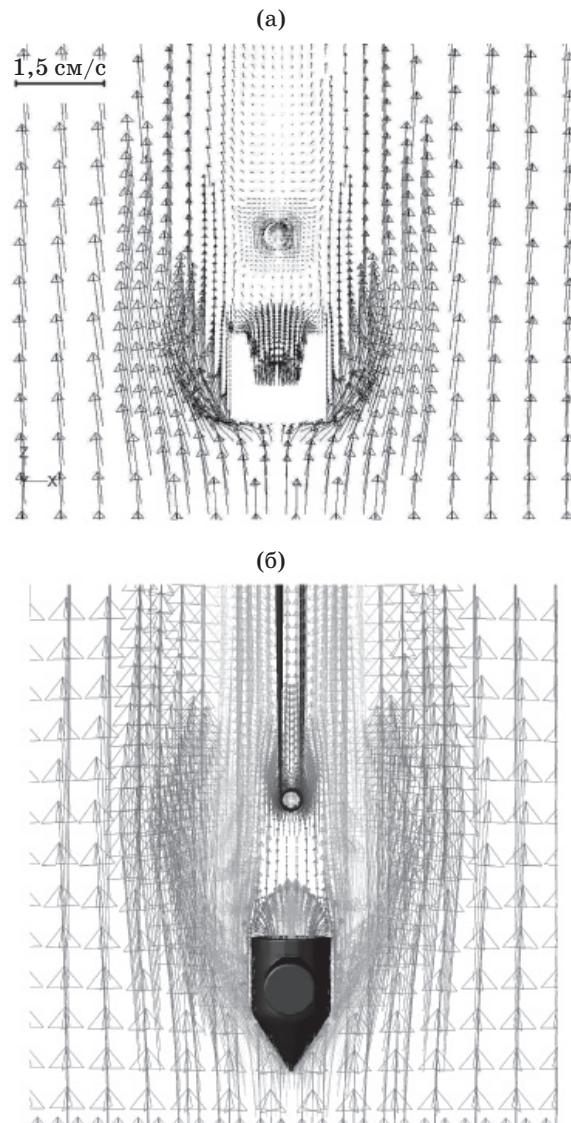
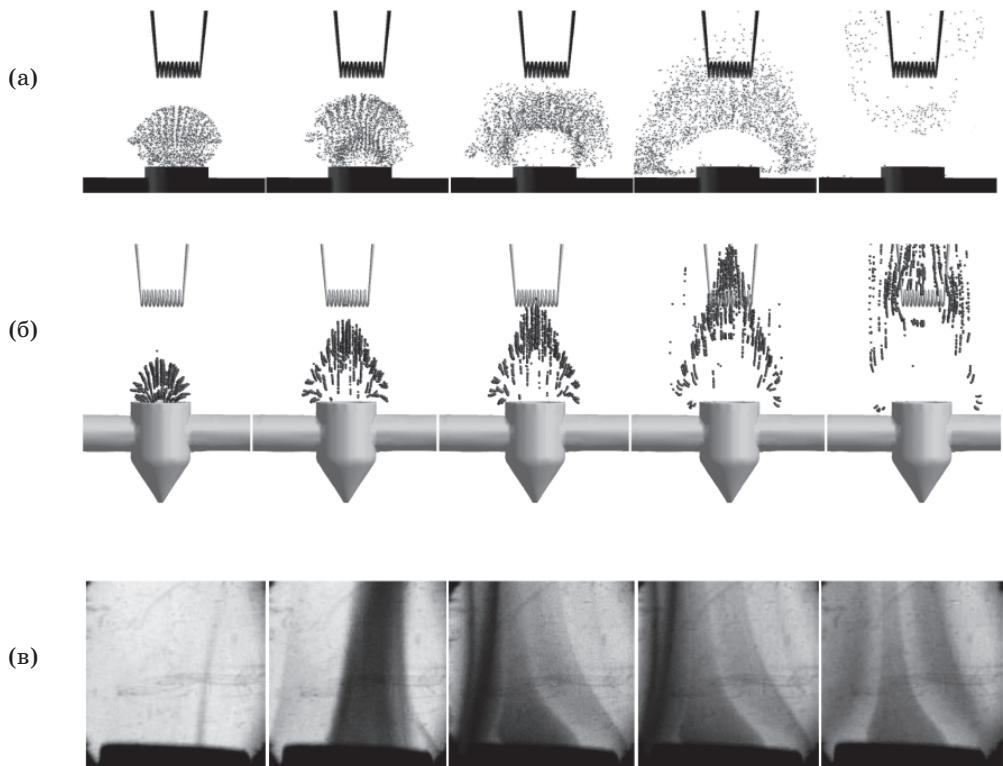


Рис. 4. Структура газовых потоков (скорость Ar, м/с) в режиме испарения вблизи тигельного испарителя ( $T = 2000$  К) и холодной спиралей ( $T = 300$  К) в момент времени  $t = 3$  с после начала нагрева графитового тигля с плоским (а) и коническим (б) дном.



**Рис. 5.** Рассчитанная динамика пространственных распределений атомов пробы в процессе испарения для тигля с плоским (а) и коническим (б) дном. Продольное сечение. Длительность каждого кадра 0,2 с. (в) – ТСВ процесса испарения 10 мкг  $K_2SO_4$  из чашки с коническим дном, зарегистрированная на резонансной линии Cu 324,7 нм.

дна графитового тигля существенно меняет структуру газовых потоков, обтекающих его, и, как следствие, пространственную структуру облака паров исследуемого вещества. Для случая тигля с плоским дном (рис. 5а) пары пробы распространяются к спирали атомизатора в виде сильно расширяющегося облака грибовидной формы. В результате лишь небольшая часть частиц достигает спирали и конденсируется на ней. Для испарителя с коническим дном (рис. 5б) поток защитного газа возмущается незначительно, формируя конусовидное облако частиц с существенно меньшей пространственной расходимостью. Как следствие, основная масса паров вещества достигает спирали атомизатора и конденсируется на ней.

Проверить корректность результатов моделирования газовой динамики и пространственного распределения частиц испаряемого вещества в газовой фазе СТА можно с помощью метода теневой спектральной визуализации, прекрасно зарекомендовавшего себя при исследовании различных систем для ЭТ атомизации [13]. Поскольку при расчетах учитывалось

движение групп атомов, то для корректности сопоставления результатов в качестве объекта визуализации была взята навеска 10 мкг сульфата калия, создающего плотное и хорошо заметное облако молекул и конденсированных частиц. На рис. 5в представлено пространственно-временное распределение оптической плотности паров  $K_2SO_4$  над чашкой испарителя, зарегистрированное на резонансной линии Cu 324,7 нм. Полученные распределения оптической плотности над испарителем хорошо согласуются с рассчитанными ранее потоками газа и частиц пробы в окрестности испарителя. На рис. 5в видно, что пространственная структура поглощающих слоев повторяет форму газового потока, обтекающего тигель с коническим дном. Само облако паров сульфата калия и продуктов его термического разложения имеет сложную структуру – внутреннюю конусовидную часть и внешний слой, разделенные промежутком, в котором поглощение практически отсутствует. Внешний слой появляется только при достижении тиглем стационарной температуры. Его природа, вероятно, связана

с конденсацией паров на начальном этапе испарения на внешней поверхности тигля, имеющей меньшую, чем его внутренняя полость, температуру. Как показывают 2-й и 3-й кадры на рис. 5б, часть паров имеет траекторию движения по направлению к внешней поверхности тигля, где и происходит их конденсация. По мере прогрева тигля сконденсированное ранее вещество вновь испаряется и формирует внешний поглощающий слой.

При моделировании атомизации со спиралью расчет траекторий также проводился для групп атомов, а не отдельных частиц. Исходное распределение атомов по поверхности близко к равномерному, и в рамках данного исследования мы также объединили атомные слои на поверхности вольфрамового атомизатора в группы точечных источников, испускающие атомы со скоростью, задаваемой соотношением (10). Группы атомов в основном движутся вертикально, даже в отсутствие обдува аргоном, причем чем больше концентрация атомов, тем меньше отклонение потока атомов от вертикали. Это обусловлено инертностью более крупных групп атомов по отношению к небольшим группам, в которые объединены атомы при расчете небольших концентраций. Сравнительный анализ показал, что вклад конвекции в траектории движения атомов в десятки раз превышает диффузию. Очевидно, это обусловлено сильными температурными градиентами, вызывающими восходящие вертикальные потоки Ar.

На рис. 6а показаны результаты численного моделирования пространственного распределения плотности паров Cu в поперечном сечении спирали при ее максимальном нагреве на стадии атомизации до 2400 К. Интервал между кадрами составляет 0,1 с. Видно, что траектория движения паров меди не является строго вертикальной – со временем векторы скорости частиц испытывают колебания, вызванные обтеканием витков спирали набегающим потоком аргона. Основной вклад в заполнение внутренней полости атомизатора парами анализируемого вещества вносят нижняя и боковые части витков, тогда как вблизи верхней части спирали образуется минимум плотности паров. Поскольку традиционные спектрофотометры своей входной щелью моно- или полихроматора из общего объема атомизатора вырезают только узкую полоску вдоль вертикального диаметра спирали, то на основе данных, представленных на рис. 6а, был проведен расчет

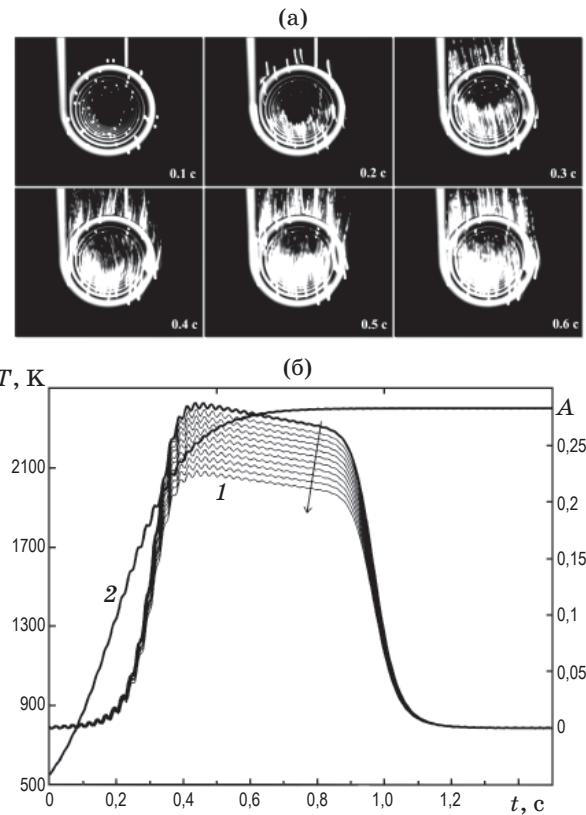


Рис. 6. а – рассчитанная динамика пространственных распределений атомов меди в процессе атомизации 2,5 нг Cu в поперечном сечении спирального атомизатора; б – расчетные значения атомной абсорбции Cu (семейство кривых 1) в различных точках вдоль вертикального диаметра атомизатора. Кривая 2 – зависимость температуры спирали от времени. Регистрация проводилась на резонансной линии Cu 324,7 нм при максимальном нагреве до 2400 К. Стрелкой показано направление от нижней к верхней части витков спирали.

пространственно интегрированного импульса атомного поглощения Cu (семейство кривых 1, рис. 6б). Кривая 2 на рис. 6б представляет динамику средней температуры спирали атомизатора в процессе ее нагрева до 2400 К. За счет малой массы спиральный атомизатор нагревается со скоростью порядка 4000 К/с и формирует резко (за 0,1 с) нарастающий импульс атомной абсорбции. Семейство абсорбционных кривых 1 (рис. 6б), вычисленных на разной высоте вдоль вертикального диаметра спирали, иллюстрирует степень пространственной неоднородности плотности атомного пара вдоль вертикального сечения. Как было показано ранее [15, 16], для оптических систем спектрометров с пространственно-интегрирующим фото приемником пространственная неоднородность

поглощающего слоя в зоне атомизатора приводит к ошибке измерения оптической плотности и, как следствие, к аналитической ошибке измерения концентрации определяемого элемента. Неоднородности оптической плотности паров на стадии нарастания абсорбционного сигнала связаны с расположением источника атомов преимущественно в нижней части спирали. Быстро заполнив внутреннюю полость спирали, атомы меди диффундируют через межвитковые промежутки в окружающее пространство, образуя в газовой фазе в аналитической области атомизатора облако атомов меди с пространственной неоднородностью 15–20% с максимумом вблизи нижней части витков, где концентрация конденсированного вещества была больше. Наблюдаемые на рис. 6б незначительные осцилляции сигнала атомной абсорбции связаны с учетом в модели локального охлаждения спирали атомизатора при испарении сконденсированного на ней исследуемого вещества. Сравнение расчетов с экспериментальными измерениями сигнала атомной абсорбции [17] показали хорошее совпадение модели с экспериментом.

## Заключение

На основе численного решения уравнений Навье–Стокса и молекулярной кинетики разработана полная компьютерная модель двухстадийного атомизатора для аналитической спектрометрии, 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 Ar совершают колебания с амплитудой около 5° и периодом порядка 2 с. 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 Ar 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.

Разработанная компьютерная модель СТА путем вычислительных экспериментов может реализовать наиболее трудоемкую предварительную оптимизацию подобной аналитической системы. Аналогичная экспериментальная процедура оптимизации требует проведения более 60 измерений [18], что, несомненно, является более затратным как по времени, так и по средствам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-01002-а и № 09-022-99014\_офи.)

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 274 с.
2. 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. P. 745–752.
3. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение следов металлов (Ag, Bi, In, Cd, Pb и Tl) в природных водах с применением двухкамерного атомизатора порошков // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 6. С. 755–759.
4. Holcombe J.A., Sheehan M.T. Graphite Furnace Modification for Second Surface Atomization // Appl. Spectrosc. 1982. V. 36. P. 631–636.
5. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б. Способ спектрального анализа // Патент России № 2274848. 2004.
6. Gilmurtdinov A.Kh. Electrothermal atomization means for analytical spectrometry // United States Patent № 5981912. 1999.

7. 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. С. 439–446.
  8. Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю. Способ элементного анализа вещества и устройство, его реализующее // Патент России № 2370755. 2007.
  9. Araslanov Sh.F., Gilmutdinov A.Kh., Sperling M. 3D Numerical Simulation of Gas Flows in Transversely Heated Graphite Tube Atomizers // CD-proceedings of European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering. Barcelona, ECCOMAS 2000. P. 20.
  10. Gilmutdinov A., Araslanov Sh., Ibragimov R., Staroverov A., Salakhov M. Fundamental description of spectroanalytical inductively coupled plasmas // 3-d Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry. Loen, Norway, 2006. P. 17.
  11. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные методы решения задач газовой динамики. М.: Наука, 1980. 351 с.
  12. Флетчер К. Вычислительные методы в механике жидкости. В 2х томах. М.: Мир, 1991. Т. 1. 505 с.
  13. Гильмутдинов А.Х., Волошин А.В., Нагулин К.Ю. Атомно-абсорбционная спектрометрия с пространственным разрешением // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 339–353.
  14. Queiroz Z., Oliveira P., Nobrega J., Silva C., Rufini I., Sousa S., Krug F. Surface and gas phase temperatures of a tungsten coil atomizer // Spectrochimica Acta Part B. 2002. V. 57. P. 1789–1799.
  15. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х. Система регистрации с пространственным разрешением для атомно-абсорбционных спектрофотометров // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 7. С. 99–105.
  16. Gilmutdinov A.Kh., Nagulin K.Yu., Sperling M. Spatially resolved atomic absorption analysis // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V.15. P.1375-1382.
  17. Hou X., Levine K.E., Salido A., Jones B.T., Ezer M., Elwood S., Simeonsson J.B. Tungsten coil devices in atomic spectrometry: absorption, fluorescence and emission // Analytical Science. 2001. V. 17. P. 175–180.
  18. Donati G.L., Gonzales M.H., Nobrega J.A., Jones B.T. Multi-wavelength determination of cobalt by tungsten coil atomic emission spectrometry // Analytical Letters. 2010. V. 43. P. 1723–1733.
-