

## 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 атолизатора для аналитической спектроскопии, состоящего из графитового тигельного испарителя и спирального атолизатора. Модель корректно учитывает нагрев атолизатора 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 спектроскопии, 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 атолизатор обладает возможностями для дальнейшего развития и улучшения аналитических характеристик атомной спектроскопии.

В большинстве коммерческих одностадийных атолизаторов 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 “танDEMов”: 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 атолизаторы [4, 5] и атолизатор 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 атолиза-

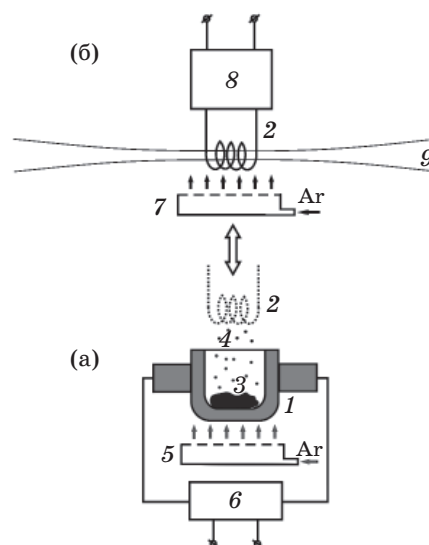
тора, объединяющий простоту практической реализации одностадийных и аналитические преимущества двухстадийных систем.

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 происходят 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 разруше-

ние вещества матрицы, что также снижает его влияние на последующую стадию атомизации. В дальнейшем атомизация анализируемого вещества 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. 16).

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 спирали до 2000 К приводит к значительным возмущениям вертикального потока аргона и к сильным восходящим конвективным потокам газа, что в свою очередь сказывается 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:

$$\begin{cases} \partial \rho / \partial t + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \\ \partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = [-\operatorname{grad}(p) + \mathbf{F}] / \rho, \\ \partial \varepsilon / \partial t + (\mathbf{v} \nabla) \varepsilon = [-\operatorname{div}(p \mathbf{v}) + Q + (\mathbf{F} \mathbf{v}) - \operatorname{div}(W)] / \rho, \end{cases} \quad (1)$$

$$p = \rho R T,$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{act}} + \varepsilon_{\text{noact}} = (\gamma_{\text{act}} - 1)^{-1} k / m \cdot T + \varepsilon_{\text{noact}},$$

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 спирали 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 спирали,  $r$  – радиус витков спирали,  $r_0$  – 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 пренебрежимо 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:

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

Здесь

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

– соответственно энтропия и энтальпия 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,  $\varepsilon$  – 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  $n_e$ :

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

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

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 доплеровским уширением  $\Delta v_D$  и концентрация  $C$  связаны соотношением



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

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 доплеровской линии:

$$P = (nm\nu_0 \sqrt{2R} / e^2 f \sqrt{\pi \mu}) k_0(\nu) T^{3/2} \approx (k_0(\nu) T^{3/2}), \quad (14)$$

где  $\mu$  – молекулярный вес,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура поглощающего слоя газа,  $\nu_0$  – 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 –

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

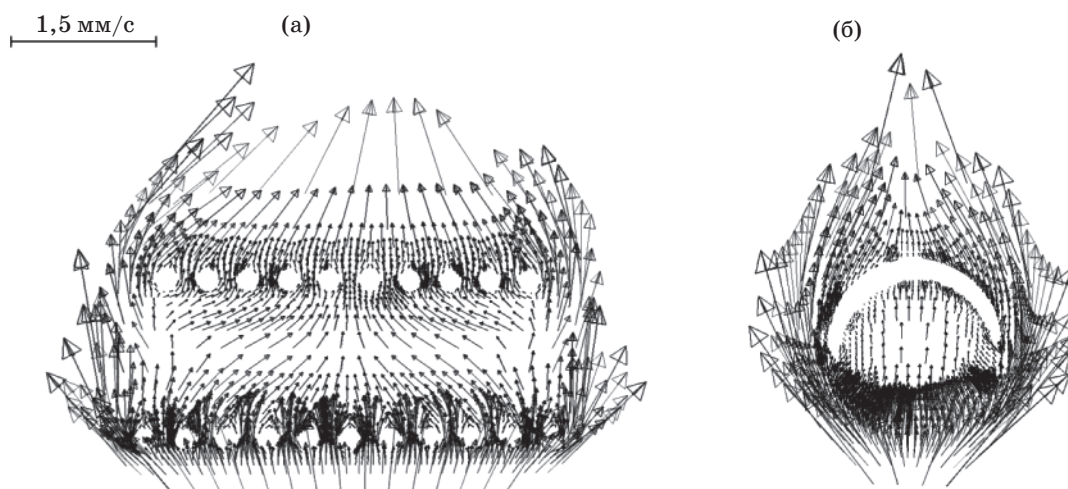
где  $V = S_{slit} l_{sp}$  – объем пучка просвечивающего излучения,  $S_{slit}$  – площадь щели,  $l_{sp}$  – длина аналитического промежутка спирали.

## Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования пространственно-временного распределения атомов, молекул и конденсированных частиц испаряемого вещества в газовой фазе СТА проводили методом теневой спектральной визуализации (ТСВ), 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, несущий 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 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 рис. 3 представлены пространственные распределения температур газовой фазы вблизи спирали спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К. Видно, что температура Ar резко убывает при удалении от поверхности спирали. 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 спирали 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 спирали 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 спирали 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

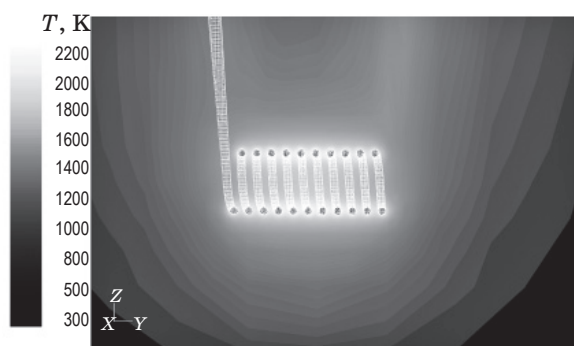


Рис. 3. Профили температур в окрестности спирали в газовой фазе спустя 1 с после начала ее нагрева до 2400 К.

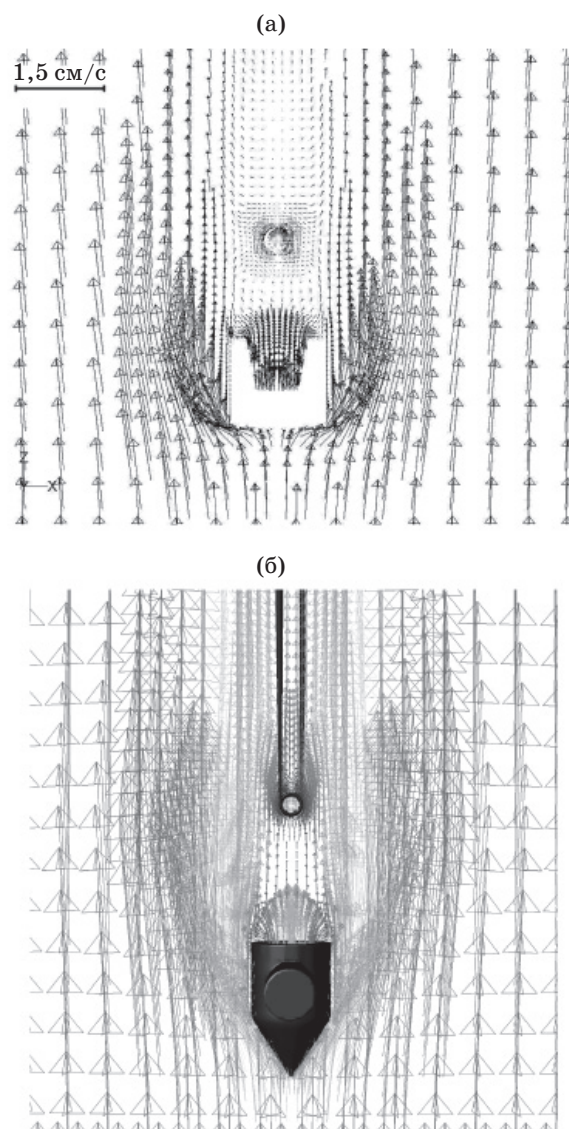
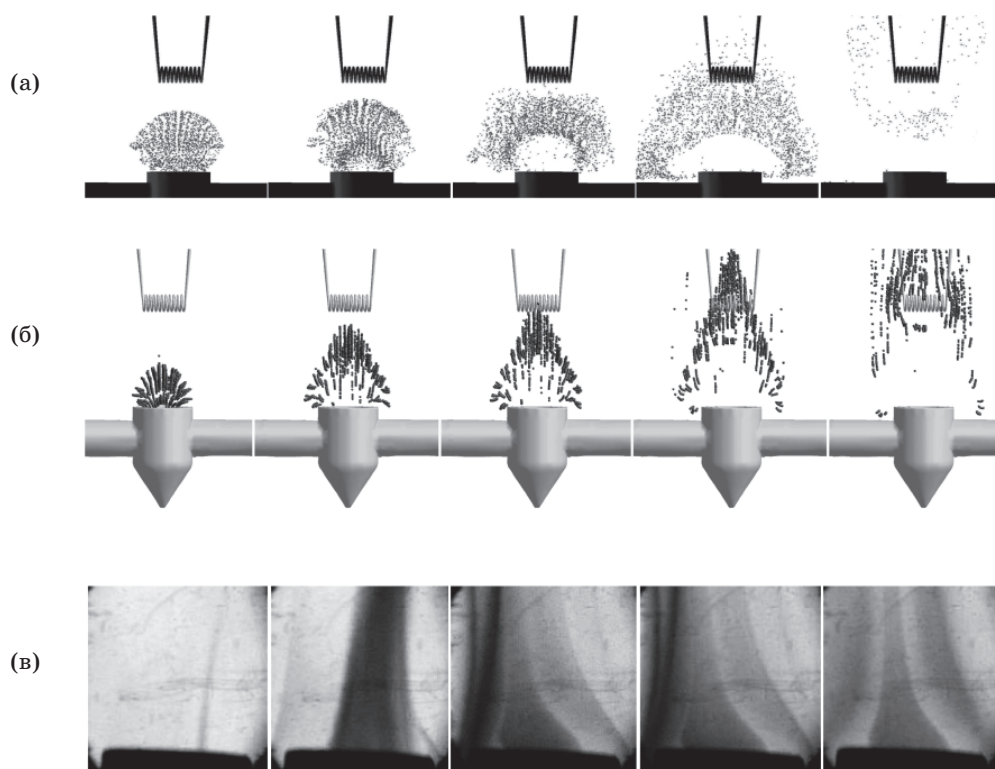


Рис. 4. Структура газовых потоков (скорость Ar, м/с) в режиме испарения вблизи тигельного испарителя ( $T = 2000$  К) и холодной спирали ( $T = 300$  К) в момент времени  $t = 3$  с после начала нагрева графитового тигля с плоским (а) и коническим (б) дном.



**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  $Cu\ 324,7\text{ нм}$ .

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

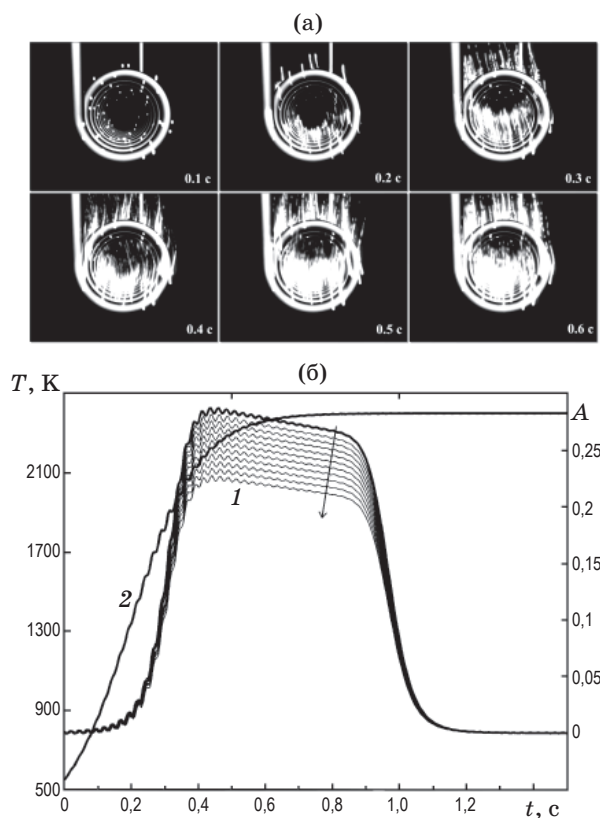
движение групп атомов, то для корректности сопоставления результатов в качестве объекта визуализации была взята навеска 10 мкг сульфата калия, создающего плотное и хорошо заметное облако молекул и конденсированных частиц. На рис. 5в представлено пространственно-временное распределение оптической плотности паров  $K_2SO_4$  над чашкой испарителя, зарегистрированное на резонансной линии  $Cu\ 324,7\text{ нм}$ . 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 сконденсировавшееся ранее вещество вновь испаряется и формирует внешний поглощающий слой.

При моделировании атомизации со спирали 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 фотоприемником 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 сконденсировавшегося 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 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  $5^\circ$  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 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.

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 № 09-022-99014р\_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. Gilmudinov A.Kh. Electrothermal atomization means for analytical spectrometry // United States Patent № 5981912. 1999.

7. *Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А.* Двухстадийный атоизатор для электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. 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., Gilmudinov 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. *Gilmudinov 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 спектроскопия 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. *Gilmudinov 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.
-