

Журавлев А.С., Черненко А.С., Захария А.Н., Калинин В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
E-mail: aleksandr_juravl@rambler.ru

Определение температурных режимов нагрева графитовых элементов в ЭТ-атомизаторе

Исследована экспериментально и моделирована динамика нагрева графитовой печи, платформы Львова и графитовой “втулки-фильтра”, используемых при программированном нагреве проб в ЭТ-атомизаторах. Сравнение с импульсами абсорбции свинца и кадмия показало, что ее начало связано с достижением определенной температуры поверхности, на которую нанесена проба, независимо от используемого элемента: печи либо “втулки-фильтра”.

Обращает на себя внимание разнообразие используемых операционных параметров программированного нагрева ЭТ–атомизаторов при испарении Pb, Cd и Ni с поверхности графитовой трубчатой печи и платформы Львова.

Выбор оптимальных параметров нагрева достаточно разнообразен и зависит от конструкционных особенностей атомизаторов, а также от способов испарения анализируемых образцов [1-6]. Авторами работ [7, 8] были проведены ряд экспериментов, и выполнены расчёты по обоснованию и оптимизации температурных условий нагрева атомизатора в индивидуальных условиях. Однако на сегодняшний день выбор температурного режима отечественного атомизатора графитовая “втулка-фильтр” еще не обоснован.

Таким образом, цель данной работы заключается в обосновании и изучении условий программированного нагрева системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр” отечественного производства в конкретных условиях.

Эксперимент.

Для получения экспериментальных зависимостей скоростей разогрева атомизатора при невысоких температурах для системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр” (рис.1) использовали термопару ПП-10 со свободными концами с диаметром королька $d \approx 1$ мм.

Выше 1600 К для измерения температуры использовали метод яркостной пирометрии на длине волны 650 нм. Для коэффициента спектральной излучательной способности графита использовали значение $\epsilon(650 \text{ нм}) = 0.8$.

Геометрические параметры и массы изучаемых элементов представлены в табл.1. Печь помещается внутрь массивного толстого графитового цилиндрического зажима с внутренним диаметром $d_0 = 9.75$ мм, так что они образуют концентрические цилиндры (касаются между собой лишь в основаниях печи). По внешней части печи продувается аргон комнатной температуры, с общим объемным расходом $V_t = 40$ л/час. Внутри печи аргон неподвижный. За время проведения экспериментов температура стенок зажима практически не меня-

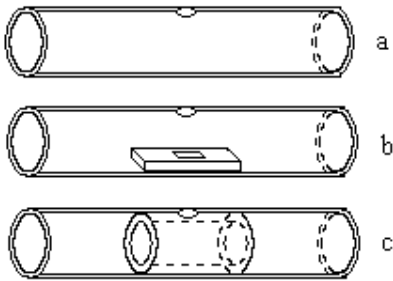


Рис.1 Различные способы нагрева пробы для испарения:
 а) графитовая печь;
 б) графитовая платформа Львова в полости печи;
 в) графитовая втулка внутри печи.

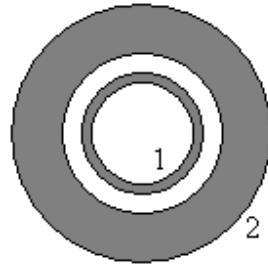


Рис. 2 Расположение печи (1) относительно массивного графитового зажима (2).

Таблица 1. Параметры изучаемых элементов.

| | Графитовая печь | Графитовая платформа | Графитовая втулка |
|----------------------------|---|-------------------------------------|--|
| | | | |
| Масса, г | $m_1 = 0.993$ | $m_2 = 0.096$ | $m_3 = 0.170$ |
| Геометрические размеры, мм | $L_1 = 28.0,$ $d_1 = 7.8, d_2 = 6.0$ | $L_2 = 15.0,$ $a = 4.0, b = 1.0$ | $L_3 = 11.0, d_2 = 6.0,$ $d_3 = 4.0, d_4 = 5.0$ |

Таблица 2. Максимальная температура (K) элементов в зависимости от тока.

| I, A | 57 | 80 | 103 | 132 | 154 | 182 | 220 |
|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Печь | 895 | 1130 | 1320 | 1520 | 1770 | 2020 | 2380 |
| Платформа | 875 | 1085 | 1250 | 1470 | 1725 | — | — |
| Втулка | 825 | 990 | 1175 | 1425 | 1635 | — | — |

лась. Поэтому температуру зажима можем считать постоянной.

Сила тока нагрева измерялась с помощью токоизмерительных клещей. Измерения температур при заданном режиме нагрева печи показали, что установившиеся температуры печи, подложки и втулки существенно различаются (табл. 2).

Физико-математическое моделирование.

1) Нагрев печи. С помощью термомпары измеряли температуру внутренней стенки печи (рис. 3). Для теоретического обоснования нагрева печи воспользуемся следующей моделью. Температура печи T_{w1} изменяется вследствие джоулевого нагрева электрическим током \dot{Q}_{j1} , теплообмена с аргоном молекулярно-конвективным путем на внешней \dot{Q}_{g1} и внутренней \dot{Q}_{g2} стенках графитовой печи, а также теплообмена излучением со стенками графитового зажима \dot{Q}_{w1} . Таким образом, изменение температуры печи представим в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w1}}{dt} = \dot{Q}_{j1} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{w1}, \quad T_{w1}(t=0) = T_b, \quad (1)$$

где T_b – начальная температура стенки, К, c – удельная теплоемкость графита:

$$c = c_{\max} (1 - \exp(-0.0016 \cdot T)), \quad c_{\max} = 2230 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Мощность нагрева током определяется законом Джоуля-Ленца:

$$\dot{Q}_{j1} = \frac{4I^2 \rho L_1}{\pi(d_1^2 - d_2^2)}, \quad \rho = \rho_0 (1 + \gamma(T - 273)),$$

где I – сила тока, А; ρ – удельное сопротивление материала печи (графита), Ом·м, $\rho_0 = 786 \cdot 10^{-8}$ Ом·м – удельное сопротивление графита при 273 К, $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ – температурный коэффициент.

Тепловой поток от нагретой печи T_{w1} к более холодному потоку аргона T_g , который обдувает внешнюю сторону печи, и к неподвижному аргону внутри печи определим согласно закону Ньютона-Рихмана:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{g1} &= \alpha_1 S_1 (T_{w1} - T_g), \quad \dot{Q}_{g2} = \alpha_2 S_2 (T_{w1} - T_g) \\ \alpha_1 &= \frac{\lambda_g \text{Nu}_1}{d_1}, \quad \alpha_2 = \frac{\lambda_g \text{Nu}_2}{d_2}, \quad S_1 = \pi d_1 L_1, \quad S_2 = \pi d_2 L_1, \end{aligned}$$

где α_1, α_2 – средний коэффициент теплообмена печи с аргоном через внешнюю S_1 и внутреннюю S_2 поверхность, соответственно, Вт/(м²К); λ_g – теплопроводность обдувающего газа, Вт/(м·К).

Незначительность естественной конвекции внутри печи позволяет считать $\text{Nu}_2 = 0.5$. При определении числа Нуссельта Nu_1 , зависящего от числа Рейнольдса, предполагалось, что общий поток равномерно распределяется во внешней области по отношению к графитовой печи. В результате, скорость по-

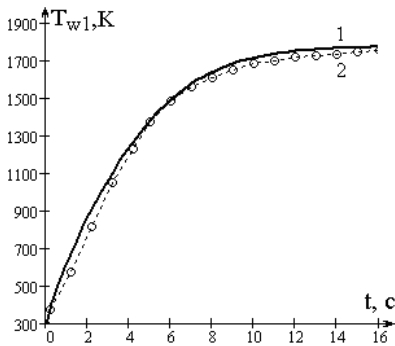


Рис.3. Зависимости температуры печи T_{w1} от времени при режиме нагрева ($I = 144 \text{ A}$).
1) расчет температуры печи по (1);
2) экспериментальные данные.

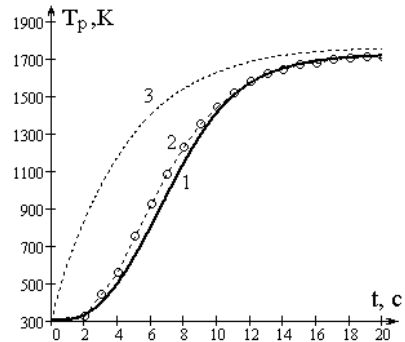


Рис.4. Зависимости температуры подложки T_p от времени при режиме нагрева ($I = 144 \text{ A}$).
1) расчет температуры подложки T_p по (3),
2) экспериментальные данные по температуре платформы Львова,
3) расчет температуры печи T_{w2} по (2).

тока считается одинаковой и равной $u = \frac{4V_i}{\pi(d_0^2 - d_1^2)} = 0.5 \text{ м/с}$. Число Рейнольдса $Re < 1000$ и Pr – критерий Прандтля (для аргона 0.7). Таким образом,

$$Nu_1 = 4.36 \left(1 + 0.032 \frac{2d_1}{L} Re Pr^{5/6} \right)^{2/5}, \quad Re = \frac{ud_1}{\nu_g}.$$

Теплопроводность λ_g и кинематическая вязкость ν_g аргона рассчитываются по формулам:

$$\lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_{w1} + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{0.75}, \quad \nu_g = \nu_{g0} \left(\frac{T_{w1} + T_g}{2 \cdot 300} \right)^{1.75},$$

$$\lambda_{g0} = 17.7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м·К)}, \quad \nu_{g0} = 22.9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Теплообмен излучением между нагретой печью T_{w1} и зажимом печи T_{w0} определяется законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана

$$\dot{Q}_{w1} = \varepsilon \sigma S_1 (T_{w1}^4 - T_{w0}^4),$$

где $\varepsilon = 0.8$ – коэффициент интегральной излучательной способности графита, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – коэффициент Стефана-Больцмана.

Численные расчеты по модели (1) удовлетворительно описывают экспериментальные результаты при нагреве печи (рис. 3). Следует также отметить, что при температурах печи выше 1500 К роль теплообмена с аргоном составляет менее 10% всех теплотерь печи. Основную роль, естественно, играет излучение.

б) Нагрев платформы Львова (подложки). Температуру поверхности дозирочной полости платформы Львова измеряли с помощью термопары (рис.4). По визуальным наблюдениям температура платформы в начальный момент времени возрастала значительно медленней, чем печи.

Температура подложки T_p описывается в работе [7]. Недостатком такого подхода является использование приближенной аппроксимации временной зависимости температуры печи с подстановкой максимальной температуры печи.

Температура печи определяется процессами джоулевого нагрева Q_{j1} , молекулярно-конвективного теплообмена с аргоном на поверхности внутренней Q_{g2} и внешней Q_{g1} стенок графитовой печи, теплообмена излучением со стенками зажима печи Q_{w1} и с платформой Q_{w2} . Таким образом, уравнение для температуры печи запишем в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w2}}{dt} = \dot{Q}_{j1} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{g2} - \dot{Q}_{w1} - \dot{Q}_{w2}, \quad T_{w2}(t=0) = T_b. \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{w2} = \varepsilon \sigma S_p (T_{w2}^4 - T_p^4).$$

Именно за счет теплового потока излучением от печи к подложке \dot{Q}_{w2} осуществляется нагрев платформы T_p при наличии молекулярно-конвективной теплоотдачи к холодному аргону (T_g) Q_{gp} :

$$cm_2 \frac{dT_p}{dt} = \dot{Q}_{w2} - \dot{Q}_{gp}, \quad T_p(t=0) = T_b, \quad (3)$$

$$\dot{Q}_{gp} = \alpha_p S_p (T_p - T_g), \quad \alpha_p = \frac{\lambda_g \text{Nu}_p}{a}, \quad S_p = 2(ab + aL_2 + bL_2),$$

где S_p – площадь боковой поверхности платформы, T_g – температура аргона, T_{w2} – температура стенки печи, T_p – температура подложки (платформы).

Критерий Нуссельта для теплообмена платформы при естественной конвекции определяется через критерии Грасгофа Gr и Прандтля Pr:

$$\text{Nu}_p = 0.54(\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0.25}, \quad \text{Gr} = \frac{1}{273} \frac{gb^3(T_p - T_g)}{v_g^2},$$

где g – ускорение свободного падения.

Расчёты показали, что теплообмен платформы с аргоном играет незначительную роль.

Результаты расчетов по модели (2) и (3) удовлетворительно описывают экспериментальную зависимость температуры платформы от времени (рис.4).

в) Нагрев втулки. Температуру внутренней стороны втулки измеряли термопарой (рис.6). Предположим, что температуры внешней и внутренней поверхности втулки равны.

Изучение нагрева “втулки-фильтра” проведено в работе [8], где использовалась графитовая “втулка-фильтр”, плотно прилегающая к внутренней поверхности печи по всей длине. Однако в нашем случае графитовая “втулка-фильтр” расположена лишь в центральной части печи.

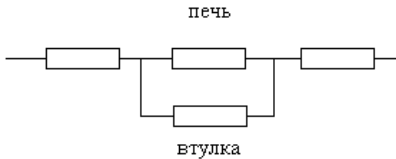


Рис.5. Электрическая схема печь-втулка.

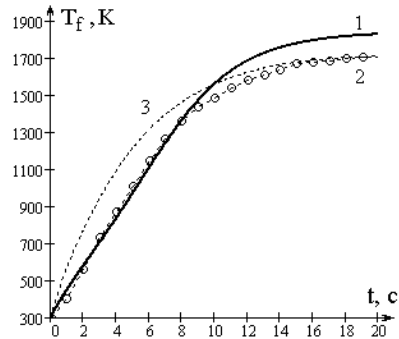


Рис.6. Зависимости температуры "втулки-фильтра" T_f от времени при режиме нагрева $I = 144$ А.

- 1) расчет температуры "втулки-фильтра" по (5),
- 2) экспериментальные данные по температуре "втулки-фильтра",
- 3) расчет температуры T_{w3} печи по (4).

Втулка, соединенная с печью, при пропускании электрического тока представляет собой параллельное сопротивление к части печи (рис. 5).

Мощности нагрева электрическим током печки и втулки, соответственно, определяются:

$$\dot{Q}_{j3} = \frac{4I^2\rho(L_1 - L_3)}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} + \frac{4I^2\rho L_3}{\pi} \left[\frac{1}{d_1^2 - d_2^2} \cdot \left(1 + \frac{d_4^2 - d_3^2}{d_1^2 - d_2^2} \right)^{-2} \right],$$

$$\dot{Q}_{if} = \frac{4I^2\rho L_3}{\pi} \left[\frac{1}{d_4^2 - d_3^2} \cdot \left(1 + \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_4^2 - d_3^2} \right)^{-2} \right].$$

Температура печи изменяется в результате: нагрева электрическим током \dot{Q}_{j3} , молекулярно-конвективного теплообмена с аргоном на внутренней (не закрытой втулкой) \dot{Q}_{g3} и внешней стенках графитовой печи \dot{Q}_{g1} , теплообмена излучением со стенками графитового зажима \dot{Q}_{w1} и с втулкой \dot{Q}_{w3} . Таким образом, изменение температуры печи представим в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w3}}{dt} = \dot{Q}_{j3} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{g3} - \dot{Q}_{w1} - \dot{Q}_{w3}, \quad T_{w3}(t=0) = T_b, \quad (4)$$

$$\dot{Q}_{w3} = (S_{v1} + 2S_{v2})\varepsilon\sigma(T_{w3}^4 - T_f^4), \quad \dot{Q}_{g3} = \alpha_2 S_3 (T_{w1} - T_g),$$

$$S_3 = \pi d_2 (L_1 - L_3), \quad S_{v1} = \pi d_3 L_3, \quad S_{v2} = \frac{\pi}{4} (d_2^2 - d_3^2).$$

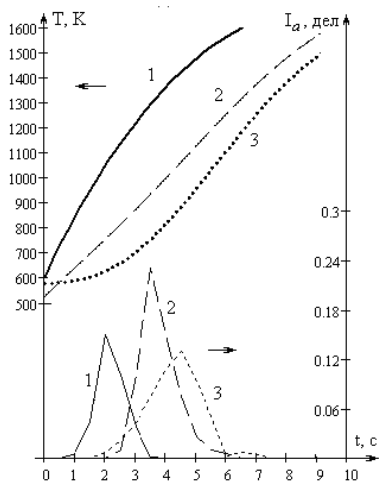


Рис. 7. Расчетные термограммы и экспериментальные импульсы абсорбции кадмия Cd при нагреве $I = 144 \text{ A}$ ($T_w = 293 \text{ K}$)

- 1) печь ($T_b = T_g = 600 \text{ K}$);
- 2) втулка ($T_b = T_g = 580 \text{ K}$),
- 3) платформа ($T_b = T_g = 525 \text{ K}$).

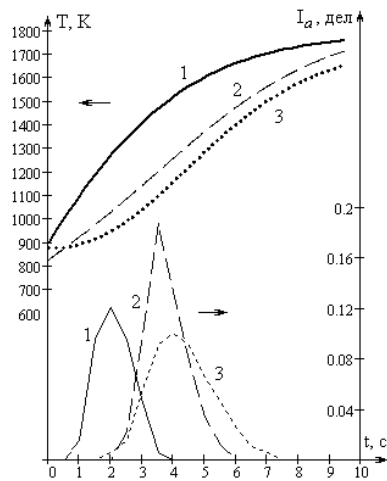


Рис. 8. Расчетные термограммы и экспериментальные импульсы абсорбции свинца Pb при нагреве $I = 144 \text{ A}$ ($T_w = 293 \text{ K}$)

- 1) печь ($T_b = T_g = 900 \text{ K}$);
- 2) втулка ($T_b = T_g = 875 \text{ K}$),
- 3) платформа ($T_b = T_g = 825 \text{ K}$).

Здесь S_3 – площадь внутренней поверхности печи, не контактирующей с втулкой, S_{v1} – площадь внешней боковой поверхности втулки, S_{v2} – площадь основания втулки, T_g – температура потока аргона, T_{w3} – температура стенки печи, T_f – температура втулки.

Изменение температуры втулки преимущественно осуществляется за счет резистивного нагрева \dot{Q}_{jf} , теплового излучения от нагретой печи \dot{Q}_{w3} и теплообмена с аргоном \dot{Q}_{gf} :

$$cm_3 \frac{dT_f}{dt} = \dot{Q}_{jf} + \dot{Q}_{w3} - \dot{Q}_{gf}, \quad T_f(t=0) = T_b, \quad (5)$$

$$\dot{Q}_{gf} = \alpha_f S_{v1} (T_f - T_g), \quad \alpha_f = \frac{\lambda_g \text{Nu}_f}{d_3}, \quad \text{Nu}_f = 0.5.$$

Сравнение временных зависимостей температуры “втулки-фильтра”, рассчитанных по модели (4) и (5), с экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласование на стадии разогрева (рис. 6).

Анализ результатов.

На рис. 7 – 8 представлены термограммы печи, платформы и “втулки-фильтра” совместно с импульсами абсорбции Cd и Pb, соответственно. Рассмотрим, как выбор нагрева пробы влияет на импульсы абсорбции некоторых

Таблица 3. Экспериментальные и литературные данные температур начала абсорбции Cd, Pb и Ni для стенки печи

| Элемент | T , расчет | T , данные [9] |
|---------|--------------|------------------------|
| Cd | 730±25 | 710, 720, 820, 850 |
| Pb | 1005±20 | 1000, 1040, 1050, 1070 |

элементов. Аналит помещался на внутреннюю поверхность печи, подложку или на внешнюю поверхность втулки. Предполагается, что температура пробы равна температуре подложки.

Путем ступенчатого нагрева из пробы удалялась вода и другие легколетучие жидкости. Предварительный нагрев пробы ограничивался температурой, выше которой атомы элемента начинали покидать поверхность в большом количестве. Так для кадмия ($T_{кин} = 998$ К) предварительный нагрев не превышал 623 К, для свинца ($T_{кин} = 2020$ К) – 923 К.

Затем происходил быстрый нагрев пробы до 1670 К для Cd, Pb и 2570 К для Ni. Через некоторое время элемент превращается в атомный пар и поступает в просвечиваемую аналитическую зону атомизатора, где и происходит поглощение света с длиной волны абсорбции данного элемента. Уменьшение фототока на приемнике преобразуется в импульс абсорбции I_a – отношение исходного непоглощенного светового потока к прошедшему после поглощения.

Анализ показал, что полученные температуры начала абсорбции Pb и Cd хорошо согласуются с литературными данными (табл. 3). Быстрее всего происходит абсорбция при использовании отдельно печи, позднее всего – при использовании платформы Львова.

При испарении с графитовой “втулки-фильтра” атомы определяемого элемента диффундируют через пористую графитовую перегородку в аналитическую зону. Равенство температур, при которых начинается абсорбция, говорит о том, что за время предварительного нагрева атомы успевают продиффундировать. Оценим время диффузии указанных элементов, используя закон Эйнштейна–Смолуховского:

$$t_D = \frac{((d_4 - d_3)/2)^2}{2D_a}.$$

Коэффициент диффузии атомов через стенку втулки (МПП-6, пористость 30%) оценим через коэффициент диффузии паров металла в воздухе и пористость графита:

$$D_a = D_{ag} \cdot \phi^2.$$

Оценки показали, что время диффузии через внутреннюю толщину втулки (0.5мм) имеет порядок 10^{-2} с, что мало в сравнении с рассматриваемыми временами.

Как было ранее отмечено в работе [9], для никеля наблюдается несоответствие температур начала атомизации при испарении с поверхности стенки печи и графитовой “втулки-фильтра”, вызванное образованием промежуточных соединений Ni_xCu при диффузии никеля через графитовый слой.

Выводы.

Обсуждены температурные условия нагрева на стадии атомизации Pb и Cd для системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр”.

Показана хорошая сходимость экспериментальных и теоретических данных температур начала атомизации Pb и Cd. Рассчитано время диффузии Pb и Cd в аналитическую зону через графитовую перегородку “втулки-фильтра”.

Литература:

1. *Karadjova I., Girousi S., Iliadou E. and Stratis I.* Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in Milk, Cheese and Chocolate // *Microchimica Acta.* – 2000. – V.134. – №.3-4. – P.185-191.
2. *Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso M. C., Moreda-Piñeiro J., González-Sixto C., Bermejo-Barrera A.* Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier // *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy.* – 1996. – V.51. – P.1235-1244.
3. *George C. Y. Chan, W. T. Chan.* Determination of lead in a chloride matrix by atomic absorption spectrometry using electrothermal vaporization and capacitively coupled plasma atomization // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 1998. – V.13. – P.209-214.
4. *Danuta Baralkiewicz.* Fast determination of lead in lake sediment samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry samples introduction // *Talanta.* – 2002. – V.56. – P.105-114.
5. *Canatrio C. M., Katskov D. A.* Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2005. – V.20. – P. 1386-1388.
6. *Tatiana D. Saint’Pierre, Tatiane de A. Maranhão, Vera L. Frescura and Adilson J. Curtius.* Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Quim. Nova.* – 2008. – V.31(7). – P.1626-1630.
7. *Пелиева Л. А., Лакуза З.В., Бухашова З.Г.* Оптимизация температурных условий системы графитовая трубчатая печь – платформа // *Журнал аналитической химии.* – 1985. – Том X, Вып. 10. – С. 1790-1796.
8. *Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.J., Tittarelli P.* Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1997. – V.52, Issues 9–10. – P. 1377–1394.
9. *Кацков Д.А., Орлов Н.А.* Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация / Апатиты, 1989. – 108 с.

Журавлев О.С., Черненко О.С., Захарія О.Н., Калінчак В.В.

Визначення температурних режимів нагріву графітових елементів в ЕТ-атомізаторі

АНОТАЦІЯ

Експериментально досліджено і побудовані моделі нагріву графітової печі, платформи Львова і графітової “втулки-фільтра”, що використовуються при програмованому нагріванні проб в ЕТ-атомізаторах. Порівняння з імпульсами абсорбції свинцю і кадмію показало, що її початок пов'язаний з досягненням певної температури поверхні, на яку нанесена проба, незалежно від використовуваного елемента: або печі, або “втулки-фільтра”.

Guravlev A.S., Chernenko A.S., Zaharia A.N., Kalinchak V.V.

Validation of temperature conditions in graphite furnace – platform – bushing filter system of ET atomizer

SUMMARY

The heating of graphite furnace, Lvov's platform and bushing-filter is studied experimentally and modeled theoretically. Comparison of substrate temperature history and transient signals of adsorption (Pb and Cd) allows us to draw a conclusion that adsorption signal arises when a substrate temperature rise up to certain value.