

**ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ЛОРІЯ МАРІНА ГЕННАДІЇВНА**

УДК 542.42.536.2

**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР  
ІЗ КАПЛІЯРНИМ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ  
АТОМІЗАТОРОМ**

**05.11.13 – прилади і методи контролю та  
визначення складу речовин**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Вінниця - 2005

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Северодонецькому технологічному інституті Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Стенцель Йосип Іванович,**  
Северодонецький технологічний інститут,  
завідувач кафедри “Автоматизація технологічних процесів”.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Петрук Василь Григорович,**  
Вінницький національний технічний  
університет, завідувач кафедри “Хімія та  
екологічна безпека”

доктор технічних наук, професор  
**Скрипник Юрій Олексійович,**  
Київський національний університет  
технології та дизайну, професор кафедри “Автоматизація техноло-  
гічних процесів та комп’ютерних технологій”

**Провідна установа:** Національний університет “Львівська політехніка”  
Міністерства освіти і науки України (м. Львів), кафедра “Автоматизація те-  
плових і хімічних процесів”

Захист відбудеться “24” лютого 2006 р. о 9<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 05.052.02 у Вінницькому національному технічному університеті за адресою: 21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Вінницького національного технічного університету за адресою: 21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95.

Автореферат розісланий “18” січня 2005 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Павлов С.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Автоматичні методи аналізу речовин засновано на використанні тих чи інших їх унікальних властивостей. Вони повинні забезпечувати високу вибірковість і чутливість. Також бажано, щоби прилади були придатними для створення інформаційно вимірювальних систем і комплексів, а їх статична характеристика була лінійною.

Для контролю мікроконцентрацій металів в речовинах цим умовам найбільш повно відповідає атомно-абсорбційний метод вимірювання, який засновано на спектральних властивостях речовин. Сучасні атомно-абсорбційні спектрофотометри засновані на трьох типах атомізації: електротермічному, полум'яному і плазмовому. Найбільше розповсюдження отримав електротермічний метод атомізації. Практично однаковими для всіх типів спектрофотометрів є такі характеристики: формальна кількість вимірювальних елементів (64 елементи); спектральний діапазон (від 170 до 900 нм); температурний діапазон (від 40 до 3070 °С).

Вимоги щодо аналітичного обладнання контролю мікроконцентрацій металів, а саме до кількості елементів, що визначається, чутливості, точності, вірогідності контролю, селективності, похибки вимірювання постійно зростають, тому надається велика увага новим розробкам атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

У більшості наукових праць, присвячених дослідженню атомно-абсорбційного методу визначення концентрацій речовин, підкреслюється, що при атомізації в електротермічному атомізаторі мають місце такі процеси як, радіаційне фонове випромінювання, повторне поглинання атомів або вторинна атомізація, нерівномірність нанесення вимірюваної проби на поверхню атомізатора; нерівномірність конвективної термодифузії атомів вимірювальної речовини за фотометруйованим об'ємом. Всі ці фактори призводять до виникнення додаткової похибки вимірювання, а як наслідок, погіршують основні метрологічні характеристики спектрофотометрів. Крім того, до недоліків атомно-абсорбційних спектрофотометрів можна віднести порівняно низьку чутливість перетворення та низьку вірогідність контролю. Усі існуючі типи електротермічних атомізаторів не дозволяють усунути негативний вплив цих особливостей методу при аналізі. Тому необхідно шукати нові шляхи вирішення цієї актуальної наукової проблеми, які засновані на розробці нових принципів побудови вимірювальних схем атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

Без урахування вище означених обставин атомно-абсорбційного методу неможливе подальше покращення метрологічних характеристик атомно-абсорбційних спектрофотометрів з електротермічним атомізатором. До основних з них відносять: чутливість, точність та стабільність результатів вимірювань, зменшення залежності результату вимірювань від об'єму проби, мінімально необхідної для аналізу та вірогідність контролю.

У цьому аспекті є перспективними роботи, що проводяться на кафедрі “Автоматизації технологічних процесів” Северодонецького технологічного інституту Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля під керівництвом д.т.н., професора Стенцеля Й.І. щодо створення високоточних приладів для визначення складу речовин.

У зв'язку з наведеним вище, задачею роботи є розробка та дослідження нової вимірювальної схеми на основі капілярного електротермічного атомізатора, яка може бути покладено в основу побудови нового покоління атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота виконувалась згідно з планами наукових досліджень Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля та Міністерства освіти та науки України за тематикою ГН-55-99 “Теоретичні та експериментальні дослідження атомно-абсорбційних методів контролю речовин на основі капілярного електротермічного атомізатора” та В – 23- 0 СТІ.

Крім того, протягом 1999-2004 виконувалися госпдоговірні науково-дослідні роботи, дипломні та магістерські роботи за цією тематикою.

**Мета дисертаційної роботи** – підвищення чутливості та точності вимірювань атомно-абсорбційного спектрофотометра за рахунок використання вертикального капілярного електротермічного атомізатора.

### **Задачі дисертаційної роботи:**

- Теоретичне та експериментальне дослідження процесів атомізації;
- Розроблення і дослідження способів зменшення нерівномірності розповсюдження аналізованої проби по фотометруйованому об'єму;
- Створення математичної моделі капілярного електротермічного атомізатора та математичної моделі атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором;
- Лінеаризація статичної характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором;
- Дослідження похибок вимірювання атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором ;
- Експериментальне підтвердження одержаних результатів.

Розв'язання вказаних задач дозволить суттєво покращити основні метрологічні характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра: збільшити точність вимірювання, чутливість та селективність приладів для вимірювання мікроконцентрацій важких металів і приладів для сертифікації продукції народного споживання.

**Об'єкт дослідження** - процес вимірювання мікроконцентрацій металів в речовинах атомно-абсорбційним методом.

**Предмет дослідження** – динамічні та статичні характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором .

**Методи дослідження:**

- Математичну модель термодифузійних процесів отримано за допомогою методу нульового градієнту з використанням імпульсної дельта-функції Дірака.
- Математичну модель вимірювальної схеми розроблено за допомогою методів математичної фізики.
- Похибки атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором досліджено варіаційним методом.
- Експериментальні дані оброблено методами математичної статистики.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Запропоновано математичну модель переносу маси для моделювання процесу атомізації, на основі методу нульового градієнту та дельта-функції Дірака. Це дозволило показати, що основною причиною нелінійності статичної характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра є термодифузійні процеси в атомізаторі та нестабільність оптичних параметрів вимірювальної системи.

2. Запропоновано структурну модель вимірювального вузла з вертикальним електротермічним атомізатором, що дозволило поліпшити стабільність оптичних параметрів вимірювальної системи за рахунок чого на 60% зменшено похибка вимірювання атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

3. Лінеаризовано статичну характеристику атомно-абсорбційного спектрофотометра за рахунок використання вертикального капілярного електротермічного атомізатора та логарифмування вихідного сигналу вимірювальної схеми, що дозволило значно розширити діапазон вимірювання та збільшити кількість елементів, що визначаються.

4. Модифіковано атомно-абсорбційний метод за рахунок використання капілярного електротермічного атомізатора, що дозволило уніфікувати основні параметри вимірювальної схеми, вдвічі збільшити чутливість перетворення та збільшити вірогідність контролю до 0.94.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає у тому, що розроблено атомно-абсорбційний спектрофотометр з покращеними метрологічними характеристиками , який характеризується:

- до двох разів вищою чутливістю у порівнянні з прототипами;
- незалежністю показів від об'єму аналізованої проби;
- уніфікованими технологічними параметрами, що призводить до зменшення розбіжності між статичними характеристиками більш ніж у 3 рази та підвищення точності на 40 %.

**Впровадження результатів роботи.** Результати дисертаційної роботи впроваджено на Сєвєродонецькому АНТЕКС "Аналіт - Прилад", що підтверджується відповідними актами, крім того, отримано патент України на корисну модель №9721 Високоточний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором пройшов апробацію у виробничих умовах в лабораторії №1 "АНТЕКС-Автоматика", що підтверджується відповідним актом.

Теоретичні результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі АТП СТІ СНУ ім. В.Даля в рамках спеціалізації "Автоматизація технологічних процесів та комп'ютерно-інтегровані технології" при викладанні таких дисциплін, як: "Спеціальні засоби автоматизації", "Технічні засоби автоматизації" та "Технологічні вимірювання та прилади", що підтверджується відповідним актом.

#### **Особистий внесок здобувача**

Усі основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

У публікаціях, написаних у співавторстві, здобувачеві належать: розробка та вдосконалення вимірювального вузла атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором [2, 3], розробка математичної моделі вимірювальної схеми атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором [4], питання технології та виготовлення капілярних електротермічних атомізаторів атомно-абсорбційних спектрофотометрів [5] та оптимізація статичної характеристики приладу [6].

#### **Апробація результатів дисертації**

Основні положення та окремі результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних науково-технічних конференціях і семінарах, а саме: на науково-технічних семінарах Сєвєродонецького технологічного інституту (1999 – 2004 р.р.), на IX та X Міжнародних науково-технічних конференціях "Обчислювальна та вимірювальна техніка в технологічних процесах" (м. Хмельницький, 2002, 2003 р.р.), науково-технічній конференції "Університет і регіон" (м. Луганськ, 2002, 2003 р.р.), науково-практичних конференціях "Технологія-2000", "Технологія-2001", "Технологія-2002", "Технологія-2003" і "Технологія-2004" (м. Сєвєродонецьк), на наукових семінарах НДЛ "Резонанс" та НДЛ "Альтернатива" (з 1999 по 2003 р.), МНТК "Фотоніка ODS 2005" (м. Вінниця, 2005), "Наукові дослідження – теорія та експеримент" (м. Полтава, 2005).

#### **Публікації**

Результати дисертаційної роботи опубліковано в 13 друкованих наукових роботах, з яких 5 статті в журналах нострифікованих ВАК України, 1 стаття в збірнику наукових праць та 7 тез конференцій. Крім того, отримано патент України на корисну модель.

#### **Обсяг та структура дисертації**

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів основної частини, висновків, переліку використаної літератури та 14 додатків. Загальний обсяг дисертації 206 сторінок, з яких основний зміст викладено на 146 сторінках друкованого тексту та 75 рисунки. Перелік використаної літератури складається з 100 найменувань. Додатки містять результати моделювання, програми для дослідження похибок атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором, результати експериментальних досліджень та матеріали по впровадженню результатів роботи.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність проблеми досліджень, вказано зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами наукового напрямку "Прилади та методи контролю". Вказано мету та задачі досліджень. Приведено характеристику наукової новизни та практичного значення отриманих результатів, а також їх апробації, публікації та впровадження.

**У першому розділі** виконано аналіз існуючих методів визначення мікроконцентрації металів в речовинах з метою виявлення доцільності застосування кожного з них для розробки високоточного спектрофотометра.

Основна увага приділена атомно-абсорбційним методам визначення мікроконцентрації металів в речовинах. Проведений аналіз методів та приладів контролю металів в речовинах показав, що найдоцільніше використовувати атомно-абсорбційний метод для побудови високоточного спектрофотометра. Також було досліджено методи зменшення нелінійності статичної характеристики атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

На підставі проведеного аналізу зроблено такі висновки:

1. Є доцільною розробка високоточного спектрофотометра, здатного вимірювати мікроконцентрацію металів, який характеризується високою точністю та чутливістю та має широкий діапазон вимірювань. Перевагою даного приладу є універсальність, що дозволяє спростити процес виготовлення, налаштування, перевірки, експлуатації та ремонту приладу.
2. Для реалізації високоточного атомно-абсорбційного спектрофотометра доцільно використовувати атомно-абсорбційний метод вимірювання, який засновано на спектральних властивостях елементів, що дозволить отримати прилад з високою селективністю. Але вплив вторинного поглинання на результати вимірювань роблять таке застосування не досить ефективним.
3. Актуальною залишається проблема покращення лінійності, підвищення чутливості та уніфікація технологічних параметрів атомно-абсорбційних спектрофотометрів.

За результатами проведеного аналізу сформульована мета та задачі досліджень.

**Другий розділ** присвячено розробці фізичної моделі перетворень у капілярному атомізаторі та математичної моделі капілярного електротермічного атомізатора.

Виконано аналіз процесу переведення аналізованої проби в атомарний стан і показано, що цей процес можна навести як чотири послідовних процеси: нагрівання атомізатора, нагрівання газу, атомізація і вимірювання оптичної щільності атомарної хмаринки. Вказується, що основною причиною нелінійності статичної характеристики спектрофотометра є термодифузійні процеси в атомізаторі. З метою усунення цих недоліків запропоновано нову конструкцію електротермічного атомізатора у вигляді графітової капілярної трубки, яка розташовується вертикально. Капілярний електротермічний атомізатор показано на рис.1.

Рис.1. Схема графітового капілярного атомізатора:

- 1 – графітові наконечники; 2 - графітова трубка;
- 3 - вимірювана речовина; 4 – піропокриття

Математично описано процес термодифузії атомів у обмеженому об'ємі капілярного атомізатора. Вперше використано дельта-функцію Дірака та метод нульового градієнту для моделювання процесу атомізації, що дозволило отримати аналітичну залежність між оптичною щільністю та параметрами процесу атомізації.

Запропоновано описувати процес переносу речовини в електротермічному перетворювачі таким рівнянням:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} + \text{div}(m_i \bar{v}_i) = \text{div}(D_{Ti} \nabla m_i) + \gamma_i, \quad (1.1)$$

де  $m_i$  - маса вимірюваної речовини;  $t$  - час переносу маси речовини;  $v_i$  - швидкість переносу маси;  $D_{Ti}$  - коефіцієнт термодифузії;  $\gamma_i$  - швидкість стоку вимірюваної речовини, яка знаходиться в атомарному стані.

Масообмінні процеси, які протікають в електротермічному атомізаторі, незворотні і терплять деформацію в області фазових переходів. Вони можуть бути описані ступінчастими функціями виду:

- для маси вимірюваної речовини:

$$m(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x \leq a, \\ 0 & \text{при } x_0 > b; \end{cases}$$

- для густини атомарної хмаринки:

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x_0 < a, \\ 1 & \text{при } x_0 \geq b; \end{cases}$$

- для стоку щільності атомарної хмаринки:

$$\alpha(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x_0 \leq a, \\ 0 & \text{при } x_0 > b; \end{cases}$$

де  $x_0$  - зміщення ступінчастої функції;

$a, b$  - межі дельта функції;

$$a < b, a < x_0 < b, a - b = h \rightarrow 0.$$

Дельта-функція Дірака має вигляд

$$\int_a^b f(\xi) \delta(\xi - x_0) d\xi = \begin{cases} 0 & \text{при } x_0 < a, x_0 > b, \\ f(x_0 + 0) & \text{при } a < x_0 < b, \end{cases} \quad (2)$$

де  $\delta(\xi - x_0)$  - ядро лінійних інтегральних перетворень;  $f(x_0)$  - довільна функція неперервна в околі точки  $\xi \rightarrow x_0$ .

На рис. 2 показані графіки незворотних фазових переходів при вимірюванні мікроконцентрацій в капілярному електротермічному атомізаторі

Рис. 2. Графіки функцій незворотних фазових переходів в електротермічному атомізаторі

Дельта-функція Дірака дозволяє формально представити функціональне перетворення  $f(\xi) = f(x)$  як інтегральне, де  $f(x)$  функція, яка описує масообмінний процес. Із визначення (2) впливає несумісна умова дельта-функції Дірака:

$$\delta(x_0) = 0 \quad (x_0 \neq 0) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi) d\xi = 1. \quad (3)$$

Так як рівняння (1) описує імпульсну дельта-функцію Дірака, то на підставі (3) воно розділяється на систему з двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_i}{\partial t} + \operatorname{div}(m_i \bar{v}_i) &= 0, \\ \operatorname{div}(D_{Ti} \nabla m_i) + \gamma_i &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Сумісне рішення системи рівнянь (4) з урахуванням, що  $m(t) = m_0 \exp(-t/\tau)$ ,  $\rho(t) = \rho_0 \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{D_T\theta})$ ,  $\alpha(t) = \rho(t)[1 - \exp(-t/\tau_c)]$ ,  $B = K_\lambda \alpha(t)/l$ , де  $m_0$  - маса вимірюваної речовини, яку вноситься в атомізатор;  $t$  - час атомізації;  $\tau$  - постійна часу атомізації;  $\rho_0 = k_\rho m_0$ ;  $\xi$  - лінійний розмір розповсюдження атомів;  $k_\rho$  - стала;  $D_T$  - коефіцієнт термодифузії;  $\theta$  - час термодифузії;  $\tau_c$  - постійна часу стоку атомарної хмаринки;  $K_\lambda$  - стала, яка залежить від довжини хвилі поглинання;  $l$  - лінійний розмір поглинання дає таку математичну модель процесу атомізації:

$$B(t) = B_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tS}{2gD_T m(1 + T_a/T)8480T/MP}\right) \right] \exp(-tI^2 R/m_0 cT) * \\ * \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tA_1}{(1 + T_a/T)}\right) \right]^6 \exp\left(-\frac{tA_2}{(1 + T_a/T)}\right)^3. \quad (5)$$

де  $B_0$  - максимальна інтенсивність поглинання;  $M$  - молекулярна маса газового потоку;  $P$  - тиск;  $T$  - температура нагріву;  $m_0$  - маса вимірюваної речовини, яка відповідає максимальній інтенсивності поглинання;  $C$  - теплоємність;  $S$  - поверхня атомізації;  $T_a$  - температура атомізації;  $I$  - струм живлення атомізатора;  $R$  - електричний опір атомізатора;  $A_1, A_2$  - параметри, котрі залежать від теплофізичних параметрів нагріву та охолодження атомізатора відповідно.

З урахуванням особливостей процесу атомізації, було розроблено математичну модель вимірювальної схеми (рис. 2) та отримано рівняння статичної характеристики для атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором у вигляді:

$$U(m) = U_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_0 S}{2gDm(1 + T_a/T)} \cdot \frac{MP}{8480T}\right) \right], \quad (6)$$

де  $U(m) = kB(m)$  - поточне значення вихідної напруги спектрофотометра;  $U_0 = kB_0$  - вихідна напруга, яка відповідає максимальній інтенсивності поглинання  $B_0$  вимірюваної речовини.;  $k$  - стала.

Рис. 2. Вимірювальна схема спектрофотометра з капілярним атомізатором:  
1 - джерело випромінювання; 2 - лінза; 3 - вимірювальна трубка; 4 - атомарна хмаринка; 5 - монохроматор; 6 - фільтр;  
7 - фотопомножувач; 8 - проміжний перетворювач; 9 - задачник опорної напруги; 10 - обчислювальний пристрій; 11 - реєстратор; 12 - капілярний електротермічний атомізатор.

З рівняння (6) слід, що статична характеристика атомно-абсорбційного спектрофотометра є нелінійною (близькою до експоненціальної), а на результати вимірювання впливають зміна температури атомізації, тиску, молекулярної маси речовини, напруги живлення, а також геометричні розміри атомізатора.

З метою лінеаризації статичної характеристики та поширення діапазону вимірювання запропоновано рівняння (4) прологарифмувати:

$$A = \ln[U(m)/U_0] = m \left[ \frac{t_0 S}{2gD(T_a/T)} \frac{MP}{8480T} \right] \quad (7)$$

Використання запропонованої вимірювальної схеми та алгоритму обробки вимірювальної інформації дозволило лінеаризувати статичну характеристику приладу, поширити діапазон вимірювань на 50 %, збільшити чутливість перетворення до двох разів.

З'ясовано, що для запропонованого спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором тривалість роботи атомізатора збільшено до 250 циклів вимірювання, що більш ніж удвічі перевищує цей показник для відомих спектрофотометрів.

Крім того проведено аналіз методики визначення вірогідності контролю мікроконцентрації металів, що дозволило за результатами експерименту визначити вірогідність контролю мікроконцентрацій металів запропонованим атомно-абсорбційним спектрофотометром.

У **третьому розділі** наведено метрологічний аналіз атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором. Розглянуто зовнішні та внутрішні фактори, які впливають на процес перетворення, наведено функціональні залежності для основних впливаючих факторів і запропоновано представляти похибки при посередніх вимірюваннях у формі функціоналу, який являє собою різницю двох функцій: нормальної і варюючої. На основі цього запропоновано використати варіаційний метод дослідження похибок. Останні надставлено сумою адитивної, мультиплікативної та нелінійних складових. При дослідженні похибок за двома змінними параметрами: концентрацією контрольованої речовини та впливаючим параметром, установлений кореляційний зв'язок між ними. Похибка, яка обумовлена цим зв'язком, названа кореляційною. Остання є функцією перетворення приладу і в першому наближенні описується таким виразом:

$$\sigma(m, \nu) = 0,5 \frac{\partial S}{\partial \nu} (\delta \nu)(\delta m),$$

де  $S$  - чутливість перетворення;  $\nu$  - впливаючий фактор.

Використання варіаційного методу дослідження похибок дозволило проаналізувати вплив зміни основних технологічних параметрів процесу атомізації на результат вимірювання. Аналогічним чином було визначені похибки приладу від зміни інших впливаючих факторів: струму, опору та напруги живлення вимірювальної схеми (рис. 4).

Рис.4. Похибки, викликані зміною: а) температури нагріву атомізатора; б) струму живлення; в) напругою живлення; г) електричного опору атомізатора

На підставі аналізу результатів досліджень, зроблено рекомендації щодо конструкції вимірювальної схеми та виготовлення атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором:

- для зменшення похибок вимірювання більш ефективним є стабілізація падіння напруги на атомізаторі;

- технологічними методами забезпечити стабільність електричного опору капілярного електротермічного атомізатора, використовувати графіт марки ГР-53 з піропокриттям.

У четвертому розділі наведено результати практичної реалізації атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором. Експериментально досліджено криві перехідних процесів запропонованого спектрофотометра (рис. 5).

Рис.5. Експериментальні спектрограми для спектрофотометра для концентрації міді:  
1 – 10 мкг/л; 2 – 20 мкг/л; 3 - 30 мкг/л; 4 - 40 мкг/л; 5 - 50 мкг/л;  
а) з капілярним атомізатором; б) з атомізатором Массмана

Слід відмітити, що динамічні характеристики, які отримано теоретично адекватно описують експериментальні криві. Розбіжність між ними не перевищує 5 %, що підтверджує адекватність розроблених математичних моделей.

На прикладі розчину міді експериментально досліджено статичну характеристику спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором (рис.6). Статична характеристика запропонованого приладу, має нелінійний характер (близький до експоненціального), але відхилення від експоненціальної форми майже на 20 % менше, ніж у спектрофотометрі з атомізатором Массмана. Зі збільшенням концентрації вимірюваної речовини чутливість перетворення суттєво зменшується, тому діапазон вимірювання вибирається на достатньо вузькій ділянці статичної характеристики. Питання лінеаризації статичної характеристики приладу є дуже актуальним. При побудові спектрофотометра з капілярним атомізатором було використано лінеаризацію градууювальної характеристики за алгоритмом, що наведено вище. Отримана таким чином градууювальна характеристика для розчину кадмію, характеризується лінійністю в діапазоні від 0 до 300 мкг/л, що на 50% перебільшує діапазон вимірювання звичайного спектрофотометра, а чутливість перетворення збільшилася вдвічі.

З математичної моделі спектрофотометра з капілярним атомізатором випливає, що на чутливість перетворення приладу чинять вплив зміна температури нагріву атомізатора, струму живлення, електричного опору та напруги живлення. В роботі проведено експериментальне дослідження впливу цих факторів на чутливість перетворення та час атомізації з метою визначення оптимальних параметрів вимірювальної схеми. На рис.6 наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень статичної характеристики спектрофотометра з капілярним атомізатором, а на рис .7 – лінеаризована градууювальна характеристика приладу.

Рис. 6. Статична характеристика ААС:  
1 – експериментальна;  
2 - теоретична

Рис. 7. Градууювальна характеристика ААС:  
1 – експериментальна;  
2 - теоретична

Аналізуючи результати досліджень, можна зробити висновок, що експериментальні криві достатньо точно описуються залежностями, які отримано теоретичним шляхом (розбіжність між ними не перебільшує 5 %), що підтверджує адекватність теоретичних досліджень.

З результатів експериментальних досліджень розроблені рекомендації щодо вибору оптимальних значень основних параметрів вимірювальної схеми: струм живлення повинен дорівнювати 80

А, електричний опір, що відповідає цьому значенню струму, - 0,0035 Ом. При цих параметрах час атомізації вимірюваної проби складає 3 секунди.

За результатами експериментальних досліджень (1500 вимірювань) визначено вірогідність контролю вмісту кадмію в питній воді м. Сєверодонецька. Вона склала 0.94 (для спектрофотометра "Сатурн 4" вірогідність дорівнює 0.92), що є задовільним результатом для приладів цього типу.

Наведено результати досліджень похибок вимірювання (рис. 8). Показано, що експериментальні залежності похибок вимірювання є нелінійними. Найбільші похибки вимірювання спостерігаються при зменшенні температури нагріву атомізатора, струму, напруги живлення та збільшенні електричного опору атомізатора. З рис. 8 слід, що теоретичні залежності з достатньою точністю описують експериментальні.

З метою покращення чутливості та збільшення терміну використання капілярного атомізатора, запропоновано використати піропокриття внутрішньої поверхні атомізатора. Експериментально досліджено вплив використання піропокриття на динамічні характеристики спектрофотометра з капілярним атомізатором. Методика досліджень полягала у наступному.

У графітову трубку вводилася проба розчину міді з концентрацією 50 *мкг/л*, температура нагріву встановлювалася рівною 2400 °С і знімалася крива перехідного процесу, характер якої наведено на рис. 9, з якого видно, що максимальне значення оптичної щільності збільшено до 0.178 *Бел*, чутливість вимірювання зросла в 1.85 рази. Час досягнення максимуму збільшено до 3,4 *с*, а час запізнення до 1,2 *с*. Таким чином, наявність піропокриття дещо затуляє час перехідного процесу. Окрім того, кількість циклів вимірювання збільшилася майже вдвічі.

Рис. 8. Експериментальні залежності для похибок, викликаних зміною: а) - температури нагріву; б) – струмом живлення; в) – напругою живлення; г) – електричного опору атомізатора; 1 – експериментальні; 2 – теоретичні

Аналізуючи результати експериментальних досліджень можна відмітити зробити такі висновки:

- доведено, що основною причиною нелінійності статичної характеристики спектрофотометрів є недосконалість конструкції атомізаторів, що визначає характер теплофізичних процесів, які мають місце в електротермічному атомізаторі;
- підвищено точність вимірювання за рахунок відсутності фонового випромінювання та вторинних теплофізичних процесів;
- збільшено чутливість вимірювання до 50 % та відтворюваність результатів за рахунок розміщення вимірюваної речовини по внутрішньому периметру трубки атомізатора;
- зменшено до 20 % струм живлення капілярного атомізатора;

Рис.9. Спектрограми ААС з КЕТА: а) – з піропокриттям; б) – з модифікатором  
1 – без піропокриття; 2 – з піропокриттям; 3 – без модифікатора;  
4 – з модифікатором

- підтверджено, що математичні моделі адекватно описують перехідні процеси і статичні характеристики ААС (розбіжність між експериментальними та теоретичними характеристиками на перебільшує 5%);

- доведено, що залежності похибок вимірювання від зміни температури нагріву капілярного атомізатора, струму і напруги живлення, а також його електричного опору є нелінійними функціями, причому при зменшенні температури нагріву, струму і напруги живлення похибки вимірювання збільшуються, а при їх підвищенні – зменшуються;

- збільшено кількість циклів вимірювання за рахунок використання капілярного атомізатора до 150, що практично удвічі більше цій показник для “Сатурн - 3”;

- встановлено, що з метою зменшення похибок вимірювання доцільно стабілізувати падіння напруги на атомізаторі;

- встановлено, що зміна температури навколишнього середовища в межах від +5 до +50 °С і барометричного тиску на 30 % від номінального значення практично не викликають додаткової похибки вимірювання;

- доведено, що використання атомізатора з піропокриттям дозволяє підвищити чутливість вимірювання майже на 60 %;

- збільшено вірогідність контролю мікроконцентрацій металів в речовинах до 0.94.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка полягає в підвищенні чутливості, точності, вірогідності контролю, розширенні діапазону вимірювання та збільшенню кількості визначуваних атомно-абсорбційним методом елементів, розв’язана важлива науково-технічна задача, а саме, розроблено та досліджено атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором.

При проведенні наукових досліджень вирішені такі питання:

1. Теоретично досліджено процес переведення речовин в атомарний стан. Показано, що він складається з послідовних теплофізичних процесів: нагрівання, кипіння, озолування та атомізації, що дозволило формалізувати процес моделювання.

2. Для моделювання процесу атомізації, вперше використано метод нульового градієнта та дельта-функцію Дірака, що дозволило на підставі розробленої математичної моделі показати, що джерелом надмірної похибки вимірювання є нестабільність оптичної щільності атомарної хмаринки, яка викликана недосконалістю конструкції електротермічного атомізатора.

3. На підставі аналізу математичної моделі процесу атомізації було запропоновано нову конструкцію атомізатора, яка базується на капілярному ефекті, що змінило вигляд статичної характеристики до експоненційної залежності. Це дозволило шляхом логарифмування вихідного сигналу вимірювальної схеми лінеаризувати статичну характеристику спектрофотометра, в наслідок чого поширено діапазон вимірювань ААС до 1.4 разів.

4. За рахунок використання капілярного атомізатора модифіковано атомно-абсорбційний метод, що дозволило усунути залежність результату вимірювання від маси аналізованої речовини, збільшити точність на 40%, чутливість до двох разів та збільшити вірогідність контролю мікроконцентрацій металів до 0.94.

5. Варіаційним методом виконано метрологічний аналіз атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором, на підставі якого зроблено висновок, що: похибка приладу від зміни температури атомізації не перевищує 0.15 %, тобто є неістотною і нею

можна нехтувати; від зміни електричного струму похибку зменшено у порівнянні зі звичайним приладом на 40% та складала 0.5%; від зміни електричного опору – 0.06%.

За результатами метрологічного аналізу було розроблено рекомендації щодо виготовлення спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором:

- у якості матеріалу для виготовлення капілярного атомізатора слід використовувати графіт марки ГР-12;
- внутрішню поверхню капілярного атомізатора слід покривати піропокриттям;
- схема живлення вимірювальної системи повинна містити пристрій стабілізації струму;
- температура атомізації повинна бути 2000 - 2500<sup>0</sup>С

6. Експериментально доведено, що запропонований атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором характеризується до 60% більшою чутливістю, лінійною статичною характеристикою, більшою кількістю виміряних елементів (до 70), на 40% меншою похибкою визначення мікроконцентрацій металів у речовинах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лорія М. Г. Математичні моделі атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. - 2003.- №1. - С. 29-34.

2. Стенцель Й. І., Лорія М. Г. Атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором // Вісник Криворізького технічного університету: Збірник наукових праць. – Кривий Ріг: КТУ (Криворізький технічний університет), 2003.- Випуск №2. - С. 101-103.

3. Лорія М. Г., Стенцель Й. І., Єлисеєв П. Й Фізичні моделі перетворень в атомно-абсорбційном спектрофотометрі з капілярним електротермічним // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. - 2003.- №2. С 66-69.

4. Лорія М. Г., Стенцель Й. І., Ельксніна Ж. В. Дослідження статичних характеристик атомно-абсорбційного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – Вінниця: ВНТУ, 2004.- №2. С. 163-169.

5. Лорія М.Г. Аналіз експериментальних досліджень атомно-абсорбційного спектрофотометра // Вісник ВПП. – Вінниця: ВНТУ, 2005.- №4. С. 19-25.

6. Патент України на корисну модель 9721 МПК G 01 J 3/42. Атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором / Лорія М. Г., Стенцель Й. І.; Заявл. 18. 03. 05; Опубл. 17.10.2005. Бюл. 10.- 11 с.

7 Стенцель Й. І., Лорія М. Г. Атомно-абсорбційний спектрофотометр з капілярним електротермічним атомізатором // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах: Збірник наукових праць. – Хмельницький: ТУП (Технологічний університет Поділля), 2002. Том 1.- С. 213-218.

8. Лорія М. Г. Математична модель капілярного електротермічного атомізатора //

Тези доповідей X-ої міжнародної науково-технічної конференції “Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах”. – Хмельницький. – 2003. – С. 9.

9. Стенцель Й. І., Лорія М. Г. Атомно-абсорбційного спектрофотометра з вертикальним капілярним атомізатором // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Наукові дослідження-теорія та експеримент 2005”. - м. Полтава: Видання Полтавського національного технічного університету ім. Юрія Кондратюка. – 2005. – С. 47-51.

10. Лорія М. Г., Стенцель Й. І. Динамическая модель атомно-абсорбционного спектрофотометра с електротерміческим атомізатором // Збірник наукових праць Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (на підставі матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної конференції “Університет та регіон” 25-26 грудня 2002 року): науковці підприємствам і установам регіону // За заг. ред. проф. О.Л. Голубенко. – Луганськ: вид-во Східноукр. нац ун-ту ім. В. Даля, 2002. – Частина перша. – С. 242 –243.

11. Лорія М. Г., Стенцель Й.І. Атомно-абсорбційний спектрофотометр із капілярним атомізатором // Збірник тез доповідей третьої міжнародної науково-технічної конференції “Оптоелектронні

інформаційні технології “Фотоніка-2005”, м. Вінниця, 27-28 квітня 2005 року. -Вінниця: ”Універсам-Вінниця”, 2005– С. 208-209.

12. Лорія М. Г. Фізичні моделі перетворень в атомно-абсорбційному спектрофотометрі // Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів , аспірантів та молодих вчених “Технологія 2003”. - м. Северодонецьк: Видання Северодонецького технологічного інституту. – 2003. – С. 52-55.

13. Лорія М. Г. Дослідження похибок атомно-абсорбційного спектрофотометра // Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів , аспірантів та молодих вчених “Технологія 2004”. - м. Северодонецьк: Видання Северодонецького технологічного інституту. – 2004. – С. 5 - 6.

## АНОТАЦІЯ

**Лорія М.Г. Атомно-абсорбційного спектрофотометр із капілярним електротермічним атомізатором.** - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.11.13 – Прилади і методи контролю та визначення складу речовин. – Вінницький національний технічний університет, Вінниця, 2005.

Дисертацію присвячено дослідженню термоемісійних процесів при атомізації та розробці високоточного спектрофотометра з капілярним електротермічним атомізатором. Розроблено математичні моделі атомно-абсорбційного спектрофотометра та процесу атомізації, розроблено і досліджено способи зменшення нерівномірності розповсюдження аналізованої проби по фотометруйованому об’єму. Суттєво покращено основні метрологічні характеристики атомно-абсорбційного спектрофотометра: збільшено точність, чутливість та селективність в приладі для вимірювання мікроконцентрацій важких металів та сертифікації продукції народного споживання.

Виконано метрологічний аналіз атомно-абсорбційного спектрофотометра із капілярним електротермічним атомізатором на підставі варіаційного методу, що дозволило сформулювати вимоги на виготовлення приладу.

Розроблено нову конструкцію вертикального капілярного електротермічного атомізатора. Проведено експериментальні дослідження запропонованого приладу, з яких зроблено висновок, що він характеризується практично лінійною статичною характеристикою в діапазоні, що на 50% перебільшує діапазон вимірювання звичайного спектрофотометра, на 40% меншою похибкою визначення мікроконцентрації та до двох разів більшою чутливістю. Крім того, збільшено кількість елементів, що можна визначити, до 70.

Ключові слова: капілярний електротермічний атомізатор, атомно-абсорбційний спектрофотометр, фотометруйований об’єм, математична модель, статична характеристика, метрологічний аналіз, мікроконцентрація речовин

## АННОТАЦИЯ

**Лория М.Г. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с капиллярным электротермическим атомизатором.** - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля и определения состава веществ. – Винницкий национальный технический университет, Винница, 2005.

Диссертация посвящена исследованиям термоэмиссионных процессов при атомизации и разработке высокоточного спектрофотометра с капиллярным электротермическим атомизатором. Разработаны математические модели атомно-абсорбционного спектрофотометра и процесса атомизации, разработаны и исследованы способы уменьшения неравномерности распределения анализируемой пробы по фотометрируемому объему. Существенно улучшены основные метрологические характеристики атомно-абсорбционного спектрофотометра, увеличена точность, чувствительность

и селективность прибора для определения микроконцентраций тяжелых металлов и сертификации продукции народного потребления.

В работе впервые предложена и исследована новая конструкция измерительного узла с вертикальным электротермическим атомизатором, что позволило улучшить стабильность оптических параметров измерительной системы и уменьшить погрешность измерения атомно-абсорбционного спектрофотометра. За счет использования вертикального капиллярного атомизатора была изменена статическая характеристика до экспоненциальной зависимости, это привело к увеличению диапазона измерения.

Выполнен метрологический анализ атомно-абсорбционного спектрофотометра с капиллярным электротермическим атомизатором на основании вариационного метода, что позволило сформулировать требования к изготовлению прибора.

Разработана новая конструкция вертикального капиллярного электротермического атомизатора, проведены экспериментальные исследования предложенного прибора, на основании которых сделан вывод, что он характеризуется практически линейной статической характеристикой в диапазоне, который на 50% превышает диапазон измерения обычного спектрофотометра, на 40% меньшей погрешностью определения микроконцентраций и в два раза большей чувствительностью. Кроме этого, увеличено количество определяемых элементов до 70.

Ключевые слова: капиллярный электротермический атомизатор, атомно-абсорбционный спектрофотометр, фотометрируемый объем, математическая модель, статическая характеристика, метрологический анализ, микроконцентрация веществ.

## ABSTRACT

**Loriya M. G. Atomic-absorption spectrophotometer with capillary electrochemical atomizer.**

Ph. D. thesis by subject field 05.11.13 - Methods and instrumentation for control and determination of substance formulation. – Vinnitsa national technical university. - Vinnitsa, 2005.

The thesis is dedicated to investigations of thermal-emission processes for atomization and development high precision spectrophotometer with capillary and electrochemical atomizer. It is specially noted the development of mathematical models of atomic-absorption spectrophotometer and process of atomization process of reduction irregularity of distribution of analyzed test to photometric volume.

It is spoken in detail about improved general metrological characteristics of spectrophotometer, increased precision and sensitivity of instrument for definition microconcentration of solid metals and certification of public consumer goods.

The thesis gives a detailed analysis of atomic-absorption spectrophotometer with capillary electrothermal method. On base of the variational method. It helps to formulate demands making instrument.

New construction has been developed for vertical capillary electrothermal atomizer. Experimental researches of this instrument have been made. It is characterized by line static characteristic in elements have been increased.

Key words: capillary electrothermal atomizer, atomic-absorption spectrophotometer, photometric method, mathematical model, static characteristic, metrological analysis, microconcentration of elements.

Підписано до друку 17.01.2006 р. Формат 29.7×42 1/4

Наклад 100 прим. Зам. № 2006-010

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі

Вінницького національного технічного університету  
м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95. Тел.: 58-01-59