

УДК 543.421

О СОЗДАНИИ ПРИБОРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРА С ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСИЕЙ И ИСТОЧНИКА НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА¹

© С. С. Болдова^{2,3}, А. Н. Путьмаков², В. А. Лабусов^{2,3}, В. М. Боровиков²,
Д. О. Селюнин², Н. Ф. Бейзель⁴, Е. А. Гуськова⁴

Статья поступила 19 декабря 2014 г.

Создана экспериментальная установка для реализации одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа с использованием комбинированного источника непрерывного спектра, электротермического атомизатора (ЭТА), а также спектрометра с рабочим диапазоном 190 – 360 нм и разрешением 0,025 нм. С целью снижения пределов обнаружения (ПО) определяемых элементов оптимизированы ширина входной щели и время базовой экспозиции. ПО ряда элементов сравнимы с обеспечиваемыми прибором ContrAA с ЭТА и примерно на порядок уступают традиционной ААС. ПО большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия; одновременный многоэлементный анализ; пределы обнаружения; электротермическая атомизация; многоэлементный твердотельный детектор; источник непрерывного спектра.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) получил широкое распространение в аналитических лабораториях для анализа жидких проб. Но в последнее время он стал утрачивать свои позиции ввиду низкой производительности, так как метод является одноэлементным. Необходимость замены ламп с полым катодом для смены длины волны, отсутствие ламп для определения некоторых элементов понижают привлекательность этого метода. Тем не менее метод ААС до сих пор остается незаменимым для решения ряда задач. По сравнению с широко применяемым в на-

стоящее время методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) он обеспечивает более низкие ПО при меньшем расходе проб и аргона. Реализация многоэлементности повысит производительность метода, еще более снизив расход проб и аргона. Одним из способов создания многоэлементной ААС является использование источника непрерывного спектра и спектрометра с одновременной регистрацией спектра поглощения в области 190 – 700 нм.

Прототип атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра и спектрометром высокого разрешения был создан Джеймсом Харнли [1]. Эта концепция в дальнейшем была развита группой ученых из Германии [2], а коммерческие приборы выпустила компания Analytik Jena (ContrAA 300 [3] с атомизацией в пламени, а затем и ContrAA 600 с ЭТА). В качестве источника непрерывного спектра высокой интенсивности в этих приборах используют специально разработанную ксеноновую газоразряд-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012 9.3.

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

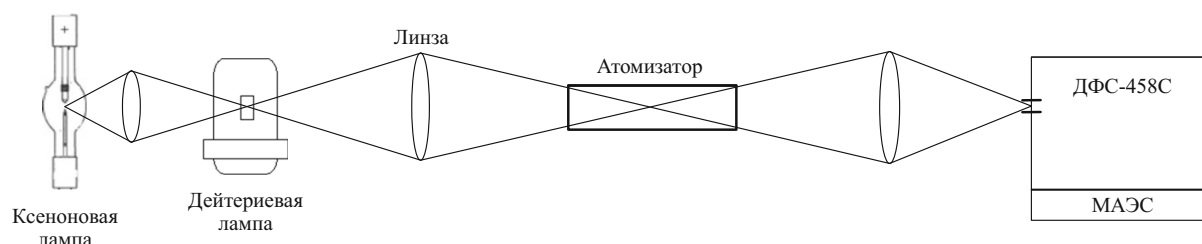


Рис. 1. Оптическая схема экспериментальной установки

ную лампу высокого давления мощностью 300 Вт. Спектр регистрируют эшелле-спектрометром с высоким разрешением (предел разрешения 2,7 пм) одновременно в спектральной области шириной 1 нм. Это дает возможность измерять интенсивность линии с учетом неселективного поглощения, но элементы определяют последовательно.

В противоположность концепции высокого разрешения и регистрации узкого участка спектра был предложен прибор со спектрометром низкого разрешения [4] (Ocean Optics HR4000, разрешение 0.1 нм) и одновременно регистрируемым спектром в широком диапазоне 190 – 400 нм. Достоинствами прибора являются возможность одновременного определения всех элементов с аналитическими линиями в заданном спектральном диапазоне и низкая стоимость. Недостатками — существенно худшие ПО, чем в традиционной ААС, а также повышенная вероятность спектральных наложений из-за низкого разрешения.

В настоящее время стали доступны многоканальные светосильные спектрометры с высокой разрешающей способностью и широким спектральным диапазоном (170 – 700 нм) [5], что дает возможность одновременно регистрировать линии поглощения всех элементов, находящихся в пробе, с высоким разрешением и за счет этого достигать высокой чувствительности определения.

Цель работы — создание экспериментальной установки на основе многоканального спектрометра высокого разрешения, источника непрерывного спектра и электротермического атомизатора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа водных растворов и определение пределов обнаружения аналитов.

Оптическая схема установки, состоящей из комбинированного источника непрерывного спектра, ЭТА и спектрометра высокого разрешения ДФС-458С с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [10], представлена на рис. 1. Управление установкой, регистрацию и обработку спектров осуществляют с помощью программного обеспечения «Атом» [11].

Важными параметрами установки являются длительности базовой и полной экспозиций МАЭС. Базовая экспозиция — это время регистрации одного спектра, а полная экспозиция — последовательности спектров поглощения. В данной работе она составляла 5 с.

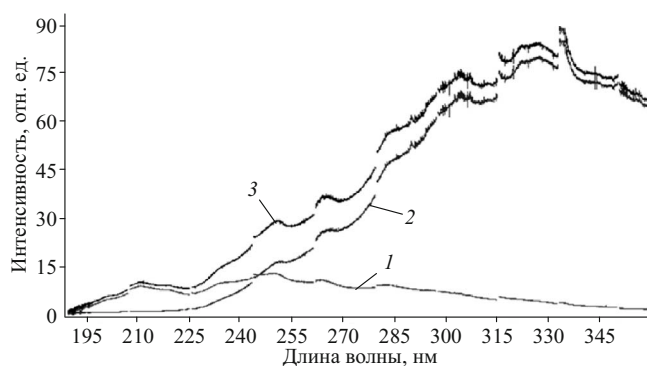


Рис. 2. Спектр комбинированного источника при времени базовой экспозиции 70 мс: 1 — спектр дейтериевой лампы; 2 — спектр ксеноновой лампы; 3 — суммарный спектр

Комбинированный источник излучения непрерывного спектра состоит из дейтериевой лампы со сквозным отверстием X2D2, L10804, Hamamatsu (апертура тела свечения — 0,5 мм; дрейф — 0,3 %/ч; флуктуации 0,005 %) [6] и ксеноновой лампы L10725, Hamamatsu (75 Вт; дрейф — 0,5 %/ч; флуктуации — 1 %) [7]. Свет от ксеноновой лампы с помощью линзы фокусируется на теле свечения дейтериевой лампы через специальное сквозное отверстие в излучающем модуле. Данный способ выбран с целью повышения интенсивности спектра источника излучения в области коротких длин волн (меньше 250 нм) (рис. 2). Свет от источника фокусируется в центре графитовой кюветы, а затем — на входной щели спектрометра таким образом, чтобы пучок света не диафрагмировался и был согласован с оптической схемой спектрометра.

Электротермический атомизатор представляет собой графитовую печь Массмана — трубочку продольного нагрева с пиролитическим покрытием (длина — 28 мм, внутренний диаметр — 5,8 мм), которая зажимается между графитовыми контактами. Эти контакты вмонтированы плотной посадкой в металлические корпуса, охлаждаемые водой. К контактам подводится ток от модернизированного генератора тока «Везувий-3» [8] с понижающим трансформатором на выходе (коэффициент трансформации 1:17). Значение тока задается в программе «Атом» в модуле управления генератором «Везувий-3», откалиброванном в соответствии с необходимой температурой с помощью оптического пирометра [9]. В этом же модуле задается внутренняя продувка аргоном. Внешний

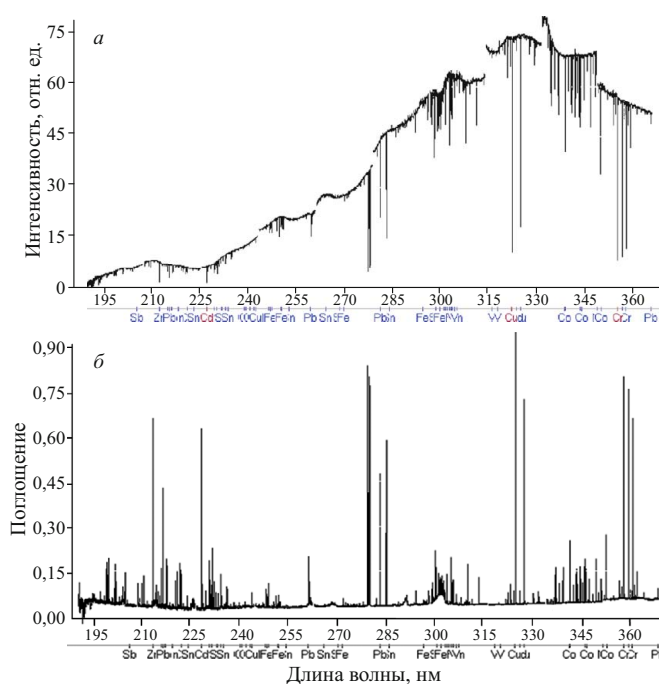


Рис. 3. Спектр источника излучения с линиями поглощения (а) и спектр поглощения МЭС-11 с концентрацией элементов 50 мкг/л (б)

поток автоматически запускается во время подачи тока. Скорости потоков регулируются ротаметрами. Суммарный расход не превышает 1,5 л/мин. Объем аликвоты составляет 60 мкл.

Температурно-временную программу нагрева графитовой кюветы определяли по сигналу поглощения элементов на этапе пиролиза. Для самого легколетучего элемента МЭС-11 — кадмия — температура пиролиза не должна превышать 500 °С. Параметры программы представлены в табл. 1. Заданная температура достигается на этапе пиролиза со скоростью нагрева 70 °С/с, а на этапе атомизации — 500 °С/с.

Многоканальный спектрометр. В качестве многоканального спектрометра используется спектрограф ДФС-458С с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм, оснащенный анализатором МАЭС: количество линеек в сборке — 10; количество фотодиодов на линейке — 2612; размер фотодиода — 12,5 × 1000 мкм; динамический диапазон — 10⁴; спектральный диапазон 160 – 1000 нм; базовая экспозиция — 70 – 1000 мс. Накопление фотогенерированных носителей за время базовой экспозиции во всех линейках сборки осуществляется одновременно. Разрешение спектрометра составляет 16 пм при ширине входной щели 15 мкм, а рабочий спектральный диа-

пазон — 190 – 360 нм. Калибровку спектра по длине волны проводят в программе «Атом» в режиме «Профилирование» [12].

Пробы. Для построения градуировочных графиков использовали раствор стандартного многоэлементного образца МЭС-11 в азотной кислоте, содержащий 50 ppm Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb. Последовательным разбавлением тридистиллированной водой из него приготовили растворы, содержащие 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 50 ppb.

Обработку спектров поглощения проводили в программе «Атом». На рис. 3, а приведены спектры, зарегистрированные на этапе атомизации, когда на фоне непрерывного спектра источника излучения появляются линии поглощения. Чтобы получить спектр поглощения в единицах абсорбции, необходимо использовать формулу Ламберта – Бера (рис. 3, б):

$$A_{\lambda,t} = \lg(I_{\lambda,t} / I_{\lambda}^0),$$

где I_{λ}^0 — интенсивность спектра источника (см. рис. 2, кривая 3), $I_{\lambda,t}$ — интенсивность спектра источника с линиями поглощения (см. рис. 3, а).

В результате получают последовательности спектров поглощения. В них выбирают аналитические линии элементов и заносятся в таблицу анализа. Аналитическим сигналом при построении градуировочного графика является интегральное поглощение A — интеграл линии поглощения по длине волны и времени. Значение поглощения в каждом спектре вычисляется как интеграл по трем фотодиодам (рис. 4, а) за вычетом спектрального фона — среднего значения сигнала фотодиодов слева и справа от линии. Их количество для каждой линии выбирают индивидуально в зависимости от наличия мешающих линий, в случае отсутствия которых используют по 10 фотодиодов с каждой стороны. На рис. 4, б показана зависимость значения поглощения от времени для ряда элементов. С целью снижения шума в интегральном поглощении каждой линии суммируются только значения, превышающие утроенное среднеквадратическое отклонение (СКО).

Оптимизацию ширины входной щели и базовой экспозиции проводили с целью снижения ПО определяемых элементов. ПО тем ниже, чем выше отношение сигнал/шум (ОСШ). ОСШ зарегистрированной спектральной линии вычисляли по следующей формуле (см. рис. 4, а):

$$\text{ОСШ} = \frac{A_{\lambda,t1}^{\max} - \overline{A_{\lambda,t1}}}{\text{СКО}},$$

где $A_{\lambda,t1}^{\max}$ — максимальное значение сигнала поглощения, $\overline{A_{\lambda,t1}}$ — среднее значение, а СКО — среднее квадратическое отклонение фона слева и справа от линии $A_{\lambda,t1}$.

При расширении входной щели увеличивается интенсивность спектра, но уменьшается разрешающая

Таблица 1. Температурно-временная программа

Шаг	Температура, °С	Время, с	Газ
Сушка	100	30	+
Пиролиз	500	5	+
Атомизация	2500	5	—
Очистка	2500	3	+

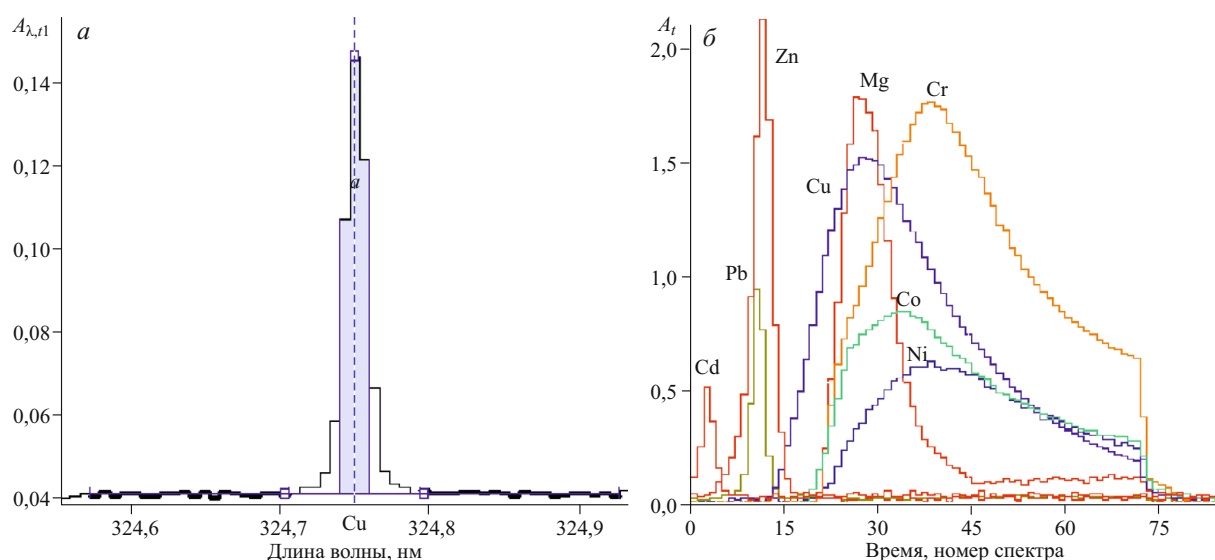


Рис. 4. Линия поглощения меди с концентрацией 5 мкг/л (а) и зависимость значения поглощения от времени для некоторых элементов МЭС-11 (б)

способность спектрометра. Увеличение интенсивности приводит к повышению ОСШ. В то же время уменьшение разрешающей способности ведет к тому, что контур линии поглощения «размывается» и ОСШ уменьшается, так как амплитуда линии поглощения обратно пропорциональна ширине аппаратной функции спектрометра [2]. На рис. 5 видно, что при увеличении ширины входной щели ОСШ достигает максимума, а затем начинает падать. Максимум ОСШ достигается при ширине входной щели 40 мкм. При этом разрешение спектрометра, равное ширине на полувысоте линии поглощения, составляет 25 пм. В этом случае спектральных наложений в области аналитических линий определяемых элементов не наблюдалось.

Увеличение базовой экспозиции, с одной стороны, повышает интенсивность регистрируемого спектра, а с другой, снижает максимум зависимости поглощения от времени для легколетучих элементов и, соответственно, повышает ПО. На рис. 4, б видно, что при минимальном времени базовой экспозиции 70 мс ширина этой зависимости для цинка составляет три отсчета.

На рис. 6 представлены градуировочные графики для определения хрома и меди, построенные в логарифмических координатах по трем измерениям для каждой концентрации в диапазоне 0,1 – 50 ppb. Видно, что графики достаточно линейны.

ПО каждого элемента рассчитывали из градуировочного графика по значению минимального сигнала поглощения, который можно достоверно определить [14]:

$$A_{\text{ПО}} = \overline{A_{\text{контр}}} + 3\text{СКО}_{A_{\text{контр}}},$$

где $\overline{A_{\text{контр}}}$ — среднее, а $\text{СКО}_{A_{\text{контр}}}$ — среднеквадратическое отклонение, вычисленные по десяти значениям интегрального поглощения для контрольной пробы (тридистиллированная вода) $A_{\text{контр}}$.

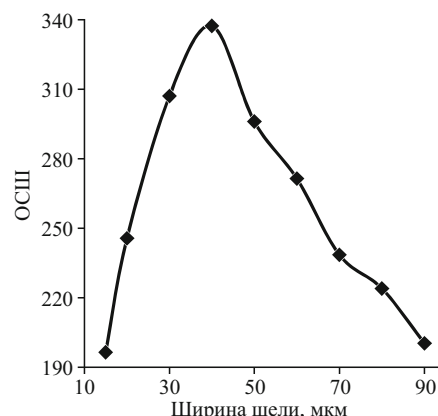


Рис. 5. Зависимость ОСШ линии Cu 324,7 нм от ширины входной щели спектрометра

Полученные ПО представлены в табл. 2. Значения для бора и бария не приведены, так как их аналитические линии не попадают в рабочий диапазон спектрометра. Из таблицы видно, что приведенные ПО ряда элементов приближаются к значениям, получаемым с применением прибора ContrAA с ЭТА. Это элементы, аналитические линии которых находятся в области высокой интенсивности комбинированного источника излучения (более 250 нм). Видно также, что приведенные ПО примерно на порядок уступают получаемым посредством традиционного анализа (ЭТА PerkinElmer), но в отличие от него элементы определяют одновременно. Полученные ПО несколько превосходят результаты, обеспечиваемые спектрометром низкого разрешения [4], и для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

Таким образом, создана экспериментальная установка на основе спектрометра высокого разрешения ДФС-458С с анализатором МАЭС, электротерми-

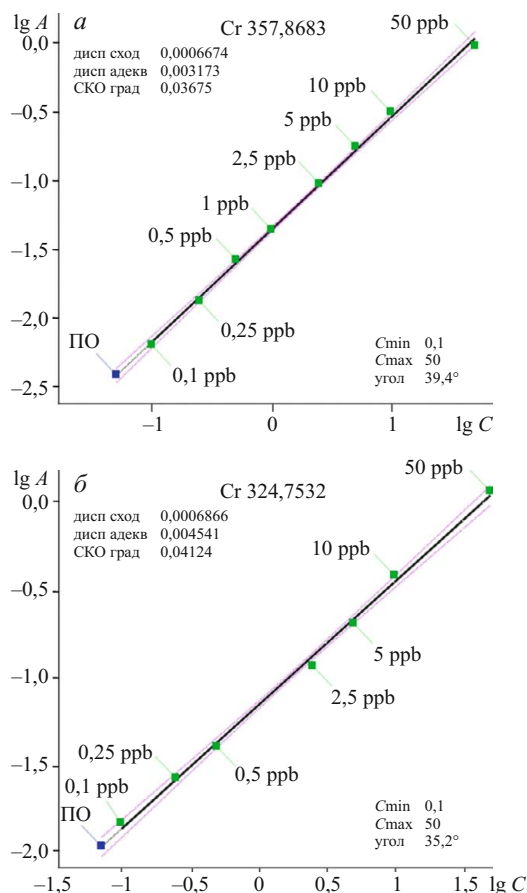


Рис. 6. Градуировочные графики для определения меди и хрома

ческого атомизатора и комбинированного источника непрерывного спектра из дейтериевой и ксеноновой ламп. Оптимизированы ее параметры (ширина входной щели и время базовой экспозиции) для достижения минимальных пределов обнаружения. Аналитический сигнал, равный интегралу линии поглощения по длине волны и времени, рассчитывали стандартными средствами программы «Атом». Построены градуировочные графики для определения Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, V, Pb, Mg, Sn, Sb в диапазоне концентраций

0,1 – 50 ppb по растворам МЭС-11 и определены пределы обнаружения этих элементов. ПО ряда элементов сравнимы с обеспечиваемыми прибором ContrAA с ЭТА, примерно на порядок уступают традиционной ААС и для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

Достоинством установки является возможность одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа. К недостаткам следует отнести низкий уровень интенсивности источника излучения в области 190 – 250 нм и, следовательно, высокие пределы обнаружения элементов с аналитическими линиями в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harnly J. M. Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source / Anal. Chem. 1986. Vol. 58. N 8. P. 933A – 943A.
2. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. — 295 p.
3. Путьшев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 64 – 91.
4. Katskov D. A., Khanye G. E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology / S. Afr. J. Chem. 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
5. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
6. Сайт фирмы «Hamamatsu». URL: <http://www.hamamatsu.com/us/en/product/category/1001/3013/L9518/index.html> (дата обращения 05.08.2014).
7. Сайт фирмы «Hamamatsu». URL: <http://www.hamamatsu.com/us/en/product/category/1001/3011/L2174/index.html> (дата обращения 05.08.2014).
8. Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
9. Сайт фирмы «Тимол». URL: <http://www.timol.ru/km2st.html> (дата обращения 05.08.2014).

Таблица 2. Пределы обнаружения элементов методом ААС-ЭТА в водных растворах, мкг/л

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	ПО, 60 мкл	ContrAA [15], 20 мкл	PerkinElmer [16], 50 мкл	ЭТА[4], 10 мкл	ПДК, [17]
Bi	306,72	0,8	0,6	0,05	1,1	100
Co	240,72	0,45	0,008	0,15	5	100
Cr	357,86	0,051	0,02	0,004	0,4	50
Cu	324,75	0,07	0,05	0,014	1	1000
Pb	283,3	0,244	0,3	0,05	0,9	10
V	318,4	1,45	—	0,1	6,6	100
Cd	228,8	0,11	0,004	0,002	0,9	1
Ni	232,0	0,22	0,15	0,07	4,3	20
Mg	202,21	1,3	—	0,004	1	40000
Sb	217,6	13	0,3	0,05	—	5
Sn	224,6	6,36	0,6	0,1	—	—

10. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
11. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
12. **Шаталов И. Г., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Панкратов С. В.** Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 74 – 78.
13. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.** Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 35 – 39.
14. **Хавезов И., Цалев Д.** Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
15. **Katskov D.** The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination / Trend. Appl. Spectrosc. 2012. Vol. 9. P. 17 – 40.
16. URL: <http://www.servicelab.ru/devices/spectr/detectlim.htm> (дата обращения 05.08.2014)
17. ГОСТ Р 52109–2003. Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие требования. — М., 2003. — 19 с.