

Содержание

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

ЭКСПРЕССНАЯ ОЦЕНКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	130-135
A. O. Dyakov, B. V. L'vov, E. V. Novikov	
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИСП-АЭС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ФЕРРОВОЛЬФРАМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	136-149
A. V. Mayorova, N. V. Pechishcheva, K. Yu. Shunyaev, A. V. Bunakov	
УСТРАНЕНИЕ МАТРИЧНЫХ НЕСПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	150-163
K. B. Ossipov, I. F. Seregina, M. A. Bolshov	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФИЗИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ В АППАРАТАХ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	164-171
M. R. Khusainov, E. A. Parfentiev	
ОБ АНОМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОЛЯРНЫХ ФАЗАХ	171-178
Igor G. Zenkevich, Alexander A. Pavlovskii	
РАЗДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА, КАМФЕНА И КАМФОРЫ НА 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	178-181
V. Yu. Gus'kov, Yu. Yu. Gainullina, F. Kh. Kudasheva	
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНА	182-187
S. V. Nekhoroshev, E. S. Moiseeva, S. Sharko, O. I. Moiseeva	
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ И БЕТОНАХ	188-196
I. I. Timofeeva, I. I. Khubaibullin, A. V. Bulatov, A. L. Moskvina	
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК С ПРОТОЧНЫМ ТРУБЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	197-203
D. M. Bikmeev, A. V. Sidel'nikov, F. Kh. Kudasheva, V. N. Maistrenko	

ЭКСПРЕССНАЯ ОЦЕНКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А.О. Дьяков, Б.В. Львов, Е.В. Новиков

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Российская Федерация, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
analytik-jena@mail.ru*

Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.
после исправления - 19 мая 2014 г.

Экспериментально изучена функциональная зависимость фотометрической погрешности атомно-абсорбционного спектрометра ZEE nit-650 фирмы Analytik Jena с графитовым атоμισатором от напряжения на фотоумножителе во всем рабочем диапазоне значений. Она использована для проверки корректности быстрого, полуэмпирического способа оценки предела обнаружения интегральной атомной абсорбционности, предложенного авторами ранее. Показано, что такая зависимость, найденная для одного прибора, оказалась приемлемой для всей серии приборов ZEE nit. Предложенный подход применим также к спектрометрам других марок. Предварительно снятая функциональная зависимость фотометрической погрешности учитывает их конструктивные особенности, а остальные параметры, такие как время зануления и интегрирования, амплитудное и интегральное значения неселективной абсорбционности нетрудно определить в ходе одного-трех измерений аналитического сигнала. Этого достаточно для расчета и оптимизации концентрационного и массового пределов обнаружения химических элементов.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, предел обнаружения, фотометрическая погрешность.

Дьяков Алексей Олегович – аспирант Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Львов Борис Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Новиков Евгений Васильевич – кандидат технических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Введение

Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (**ЭТААС**) позволяет достигать низких пределов обнаружения (**ПО**) химических элементов. Обычно ПО становится объектом минимизации в процессе разработки методики анализа. Оценка ПО, рекомендованная IUPAC [1], весьма трудоемка, так как требует проведения двадцати повторных измерений малого сигнала атомной абсорбции. При учете влияния матрицы необходимо дополнительно использовать соответствующие образцы с известной концентрацией. Для аналитика важно иметь способ более оперативной оценки ПО, который бы позволил еще и быстро оптимизировать условия измерения.

ПО может быть найден по отношению сигнал/шум [2, 3]. Однако данный общий метод не учитывает конкретные особенности ЭТААС. В работах [4, 5] с использованием спектрометра Model 5000 Zeeman (Perkin-Elmer, США) исследовали зависимость ПО ряда элементов от следующих параме-

тров: времени зануления, времени интегрирования, уровня неселективного поглощения, частоты модуляции излучения, и были показаны возможности оптимизации условий измерения на следовом уровне концентраций. Позднее в работе [6] был предложен оригинальный способ быстрой (буквально по одному аналитическому сигналу) оценки концентрационного и массового ПО химического элемента для спектрометров фирмы Perkin-Elmer с фотоумножителем в качестве детектора. Расхождение такой оценки ПО с традиционной не превышало 30%. Концентрационный ПО вычислялся по формуле

$$C_L = \frac{m_0}{0.0044V} 3\Delta Q_A, \quad (1)$$

где m_0 – характеристическая масса элемента, V – объем дозировки раствора в атоμισатор, а ΔQ_A – погрешность измерения интегральной атомной абсорбционности в отсутствие пробы в атоμισаторе, то есть при холостом прожиге печи. Массовый ПО находился по соотношению

$$m_L = \frac{m}{Q_A} 3\Delta Q_A, \quad (2)$$

где m – масса определяемого элемента в дозируемой пробе, создающая интегральную атомную абсорбционность Q_A . Коэффициент 3 в обеих формулах был выбран в связи с использованием критерия 3σ . В свою очередь

$$\Delta Q_A = \frac{\Delta A_{\min}}{\sqrt{f}} t_{\text{int}} \left[10^{0.5 \left[A_{\text{bg}} + \frac{Q_{\text{bg}}}{t_{\text{int}}} \right] t_{\text{int}}^{-1} + t_{\text{boc}}^{-1} \right]^{0.5}. \quad (3)$$

Для расчета ΔQ_A необходимо указать частоту f регистрации абсорбционности, присущую спектрометру, заданные аналитиком время зануления (baseline offset compensation) t_{boc} , время интегрирования абсорбционности t_{int} , а также амплитудное A_{bg} и интегральное Q_{bg} значения неселективного (background) поглощения, полученные при атомизации пробы. Ключевым моментом в применении формулы (3) является получение информации о погрешности измерения амплитудной атомной абсорбционности ΔA_{\min} при минимальном уровне абсорбционности, то есть в холостом прожиге печи. Эта погрешность, названная в [6] фотометрической погрешностью, зависит от стабильности и интенсивности спектральной лампы, а также от динамического диапазона фотоприемника и шумов электронного тракта.

При настройке любого атомно-абсорбционного спектрометра после включения и прогрева спектральной лампы производится установка напряжения U на фотоумножителе так, чтобы фототок оказался в рабочем диапазоне электронного тракта спектрометра. В спектрометрах фирмы Perkin-Elmer этот диапазон характеризуется в относительных единицах энергии E , принимающей значения от 0 до 100. Она связана с напряжением на фотоумножителе формулой $E = 100 - 0.1U$. Авторы [6] пятикратно считывали поточечно с частотой снятия отсчетов $f = 54$ Гц шумовую дорожку сигнала атомной абсорбционности для разных значений E и вычисляли ΔA_{\min} как стандартное отклонение этой абсорбционности. Они установили, что для спектрометра Perkin-Elmer Model 4100ZL, находящегося в их лаборатории, зависимость ΔA_{\min} от E нелинейна, и в рабочем интервале энергий от 40 до 70 единиц для нее приемлема следующая аппроксимация:

$$\Delta A_{\min} = (0.19 \pm 0.01) \times 10^{\frac{-E}{(22 \pm 0.4)}}. \quad (4)$$

Таким образом, в этой работе был получен ключевой параметр для последующего использования соотношения (3) при экспрессной оценке ПО на данном приборе, но с оговоркой, что возможное влияние атомизатора при температурах нагрева выше 1000 °C в (4) не учитывается.

В принципе, такой подход можно применить и для спектрометров других производителей. Однако рутинное программное обеспечение современных коммерческих приборов не позволяет поточечно

с частотой модуляции излучения f считывать шумовую дорожку абсорбционности и вычислять ее стандартное отклонение. Кроме этого, в некоторых приборах при настройке выводится не параметр E , а непосредственно напряжение U , подаваемое на фотоумножитель. В-третьих, применяются фотоумножители разных марок. И, наконец, не ясно, насколько зависимость ΔA_{\min} от U воспроизводится при переходе от прибора к прибору, хотя бы одной серии. В случае ее хорошей воспроизводимости формулы (1) – (3) можно было бы ввести в техническую документацию и программное обеспечение к спектрометрам, и тем самым повысить удобство для пользователей при оценке ПО.

Поэтому целью данной работы является установление функциональной связи фотометрической погрешности с напряжением на фотоумножителе и исследование воспроизводимости этой зависимости для атомно-абсорбционных спектрометров современной достаточно популярной серии ZEE nit фирмы Analytik Jena (Германия).

Экспериментальная часть

Марки исследованных нами спектрометров с корректором фона на основе эффекта Зеемана и графитовой печью поперечного нагрева типа “Z” (без платформы) выпущены в период 2008 – 2012 гг. Так же были проведены измерения для одного спектрометра novAA-400P с дейтериевым корректором неселективного поглощения с графитовой печью поперечного нагрева с ПИН-платформой. Они и параметры их настройки представлены в первых пяти столбцах таблицы. Во всех спектрометрах (по данным производителя) устанавливались ФЭУ модели R 928 (Hamamatsu, Япония). Для всех шести спектрометров $f = 100$ Гц. Измерения для спектрометров серии ZEE nit проводили при напряженности магнитного поля корректора 0.8 Т, для спектрометра серии novAA – с дейтериевым корректором неселективного поглощения. В качестве проб использовали деионизованную воду, минерализаты крови и пищевой добавки. Температура на стадии атомизации во всех экспериментах составляла 1000 °C. Такая низкая температура выбрана для того, чтобы исключить появление сигнала атомной абсорбции и шумов от свечения печи, но в то же время создать существенную неселективную абсорбционность от минерализатов. Спектральные линии испускались соответствующими одноэлементными лампами с полым катодом производства компании Analytik Jena (Германия).

Установление функциональной зависимости ΔA_{\min} от U проводили на спектрометре ZEE nit-650P. Для этого использовали лампы с полым катодом на Ag, Cu, V, Zn и Se, дающие аналитические линии как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра. Тем самым охватили достаточно широкий спектральный диапазон, типичный при проведении измерений в графитовой печи. Для изменения ин-