

Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа

*С.С. Болдова^{1,2}, *В.А. Лабусов^{1,2,3}, Д.А. Кацков⁴, Д.О. Селюнин^{1,2},
М.С. Саушкин^{1,2}, И.А. Зарубин^{1,2,3}, З.В. Семёнов^{1,2}*

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

⁴Технологический Университет Тиване, ЮАР, Претория, 0001

*Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmk.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 г., после исправления – 19 ноября 2018 г.

Настольный атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов сконструирован на базе полихроматора «Колибри-2» и многоканального анализатора спектров МАЭС с линейкой фотодетекторов. Прибор осуществляет быстрый мониторинг спектра поглощения в диапазоне длин волн 190-360 нм с временем однократной экспозиции 5 мс при 1-2 секундных импульсах атомизации пробы. Высокая светосила спектрометра позволяет использовать в качестве источника излучения непрерывного спектра дейтериевую лампу малой мощности. Термообработка и атомизация пробы проводятся в продольно нагреваемой трубчатой печи с программируемым нагревом. Обработка спектральных данных, включающая регистрацию абсорбции, учет спектрального фона, линейризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара и построение градуировочных графиков, производится автоматически с помощью модифицированной программы «Атом». На примере анализа серии многоэлементных растворов показано, что, несмотря на сравнительно низкое спектральное разрешение, прибор позволяет осуществлять прямое одновременное определение элементов по резонансным линиям в диапазоне концентраций до 4 порядков. При этом пределы обнаружения элементов оказываются сравнимыми или ниже аналогичных показателей для последовательного атомно-абсорбционного анализа с пламенной атомизацией или атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Сопоставление результатов прямого определения микро- и макрокомпонентов в водах рек Горного Алтая с данными лаборатории изотопно-геохимических методов анализа Института геологии и минералогии СО РАН подтвердило правильность анализа. На данном этапе разработки спектрометр «Колибри-ААС» может заменить в аналитических лабораториях пламенные ААС приборы для последовательного определения элементов в растворах. В перспективе, по мере совершенствования технологии атомизации и программного обеспечения, предполагается использовать спектрометр для анализа твердых и жидких органических и неорганических веществ.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрометр, электротермический атомизатор, одновременный многоэлементный анализ, источник непрерывного спектра.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 443-450

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.002

“Kolibri-AAS” atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis

*S.S. Boldova^{1,2}, *V.A. Labusov^{1,2,3}, D.A. Katskov⁴, D.O. Selyunin^{1,2},
M.S. Saushkin^{1,2}, I.A. Zarubin^{1,2,3} and Z.V. Semenov^{1,2}*

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Koptyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

⁴Tshwane University of Technology, Pretoria, 0001, South Africa

*Corresponding author: Vladimir A. Labusov, E-mail: labusov@vnmk.ru

Submitted 15 November 2018, received in revised form 19 November 2018

A desktop continuum source electrothermal atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement determination was developed based on a “Kolibri-2” polychromator and a MAES multichannel spectrum analyzer with a photodetector linear array. The device provided rapid monitoring of absorption spectra in the wavelength range of 190–360 nm with a single exposure time of 5 ms and atomization pulses of 1–2 seconds. The high luminosity of the spectrometer made it possible to use a low-power deuterium lamp as a continuum source. The heat treatment and the atomization of the samples was carried out in a longitudinally heated tube furnace with programmable heating. The processing of the spectral data, including the recording of the absorption, subtraction of the spectral background, linearization of the dependence of absorption on the concentration of atomic vapor, and the construction of the calibration graphs was performed automatically using a modified “Atom” software algorithm. The analysis of the series of multielement solutions had shown that, despite the relatively low spectral resolution, the device allowed for the direct simultaneous determination of elements by resonance lines in a concentration range of up to 4 orders of magnitude. Furthermore, the detection limits of the elements were comparable to or lower than those for the sequential flame atomic absorption spectrometry or the inductively coupled plasma atomic emission analysis. The comparison of the results of direct determination of micro and macro components in water from the rivers of Gorny Altai and the Laboratory of Isotope-Geochemical Methods of Analysis of the Institute of Geology and Mineralogy (IGM), SB RAS confirmed the correctness of the analysis. At this stage of the development, “Kolibri-AAS” spectrometers could replace flame AAS instruments for the sequential determination of elements in solutions in analytical laboratories. In the future, as the atomization technique and software are improved, the spectrometer could be used to analyze solid and liquid organic and inorganic substances.

Keywords: atomic absorption spectrometry, spectrometer, electrothermal atomizer, simultaneous multi-element analysis, continuum source.

Введение

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенными или электротермическими (ЕТ) атомизаторами и источниками линейчатого спектра широко используется в аналитических лабораториях для анализа жидких проб. За последнее десятилетие инструментальная база метода была радикально преобразована: вместо простых монохроматоров с разрешением 0.1–0.2 нм и набора ламп, необходимых при последовательном определении элементов, появились более сложные приборы на базе эшелле спектрометров высокого разрешения (НР), оснащенных единственным источником непрерывного спектра (СЗ), позволяющие ускорить и автоматизировать процесс анализа [1]. Сохраняющаяся возможность селективного выбора оптимальных условий определения разных элементов при ЕТ атомизации и низкие пределы обнаружения дополняют список достоинств новой коммерческой техники измерений (спектрометры ContrAA Analytik Jena [2]).

При значительном усложнении (и удорожании) аппаратуры новое поколение приборов сохраняет главный недостаток традиционной ЕТ атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии с импульсной атомизацией проб – невозможность одновременного наблюдения и исследования последовательности спектров поглощения паров анализируемого вещества в интервале длин волн 190–450 нм, включающем основные резонансные линии определяемых элементов. При попытках решения этой задачи на базе НР-СЗ эшелле приборов основные затруднения вызывают проблемы быстрого действия матриц фотодетекторов и стабилизации излучения источников непрерывного спектра; ограниченный диапазон линейности градуировочных графиков также затрудняет одновременное определение элементов при вариациях их концентраций в пробах. Предложенные приемы

фрагментации эшелле спектра и стабилизации излучения ксеноновой дуги с помощью лазера пока не привели к созданию коммерческого прибора.

Быструю трансформацию молекулярных и атомных спектров поглощения в интервале длин волн 200–400 нм при импульсной ЕТ атомизации проб наблюдали в работах [3, 4] с помощью спектрального прибора с разрешением 0.12 нм и линейки ПЗС (прибор с зарядовой связью) детектора при частоте опроса 100 спектров/с. Сравнительно низкое разрешение прибора оказалось, тем не менее, достаточным для разделения основных линий поглощения большинства элементов, а высокая светосила позволила использовать в качестве стабильного источника излучения непрерывного спектра дейтериевую лампу. Уменьшение, в сравнении с НР приборами, спектрального разрешения привело примерно к 50–100-кратной потере чувствительности определений, однако предложенный способ линейаризации градуировочных графиков в широком интервале концентраций отчасти компенсировал этот недостаток.

В целом, характеристики установки [4] показали перспективу создания простого АА анализатора для одновременного определения элементов. Соответственно, целью данной работы является создание прототипа коммерческого многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра и оценка его аналитических возможностей.

Устройство прибора

На рис. 1 представлена схема разработанного нами спектрометра «Колибри-ААС». Основными компонентами прибора являются полихроматор, источник непрерывного спектра и электротермический атомизатор. Прототип выполнен в настольном варианте (рис. 2) размером: 900x450x280 мм плюс выносной источник питания атомизатора размером 380x260x160 мм.

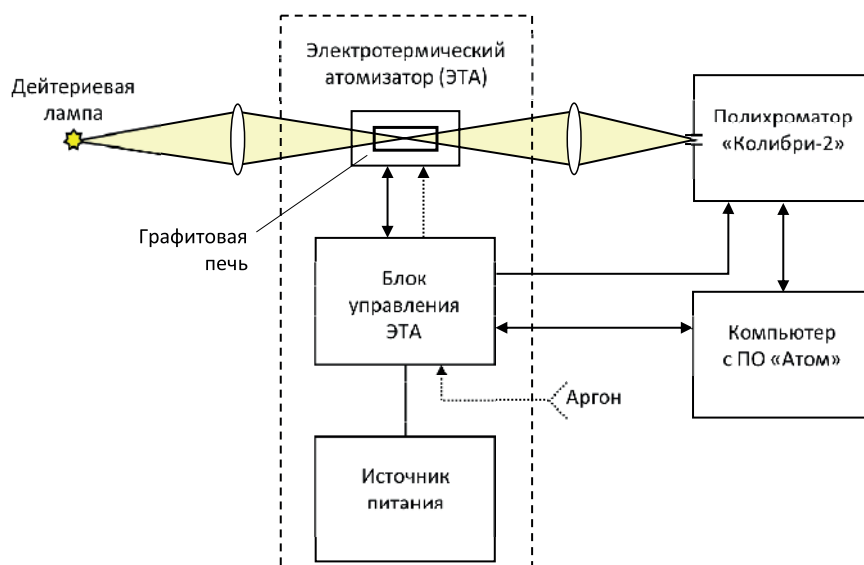


Рис. 1. Схема атомно-абсорбционного спектрометра «Колибри-ААС».

Fig. 1. Schematic diagram of "Kolibri-AAS" atomic absorption spectrometer.

Малогобаритный полихроматор «Колибри-2» (производство предприятия «ВМК-Оптоэлектроника») в варианте исполнения со спектральным диапазоном 190-360 нм и разрешением 0.1 нм при ширине входной щели 7 мкм [5] оснащен решеткой 1440 штрихов/мм и анализатором МАЭС с линейкой ПЗС фотодетекторов БЛПП-2000 [6].

Источником излучения является дейтериевая лампа X2D2 Hamamatsu с выходным окном из MgF_2 . Спектр лампы показан на рис. 3.

ЭТ атомизатор состоит из контактной группы с графитовой печью, блока управления и источника питания от однофазной сети 220 В. Максимальная потребляемая мощность атомизатора составляет 2 кВт. Сменные графитовые контакты позволяют использовать продольно нагреваемые печи длиной от 18 до 28 мм и внутренним диаметром от 2.5 до 5 мм. Конструкция предусматривает охлаждение контактов по замкнутому циклу и защиту внешней поверхности печи потоком аргона. Программа, задающая температуру, темп нагрева и поток аргона через внутреннюю полость печи формируется в блоке управления. Скорость нарастания температуры графитовой печи в режиме атомизации может быть выбрана в

диапазоне от 1 до 10 тысяч $^{\circ}C/c$. Для стабилизации температуры печи от 400 до 2800 $^{\circ}C$ использован яркий пирометр на основе фотодиода InGaAs с производительностью 1000 измерений/с. Примеры температурных регистрограм при нагреве печи длиной 26 и внутренним диаметром 5.5 мм приведены на рис. 4 для скоростей нагрева 4750, 3275, 2000, 1300 $^{\circ}C/c$ соответственно.

Управление спектрометром, регистрация и обработка данных

Измерительная процедура включает стандартные для АА анализа стадии дозирования пробы и нагрева печи по заданной программе, состоящей из этапов предварительной термической обработки, атомизации и очистки. Во время атомизации происходит регистрация спектров с последующей автоматической обработкой полученных данных, включающей учет неатомного поглощения, линеаризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара, интегрирование сигналов по времени и построение градуировочных графиков.

Регистрацию спектров и обработку сигналов осуществляют с помощью программного обеспечения «Атом» [7] с использованием встроенного программного модуля «Абсорбционный спектрометр» [8]. На рис. 5 представлено основное окно программы «Атом 3.3». Оно включает, по выбору, окна текущего или интегрального по времени спектра, регистрограмм атомной абсорбции на заданной линии и температуры графитовой печи в режиме атомизации, окно градуировочных графиков, а также таблицы результатов анализа.

Светосила прибора и яркость источника излучения позволяют регистрировать спектры излучения лампы, проходящего через атомизатор, с временем экспозиции 5 мс. При необходимости можно использовать усреднение спектров по более длительному промежутку времени. Для каждого элемента фотодетектора (p), соответствующего усредненному в пределах интервала



Рис. 2. Внешний вид прибора.

Fig. 2. External appearance of the instrument.

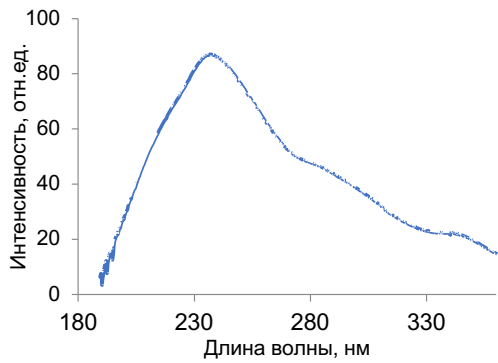


Рис. 3. Спектр дейтериевой лампы X2D2 Hamamatsu.
Fig. 3. Spectrum of a Hamamatsu X2D2 deuterium lamp.

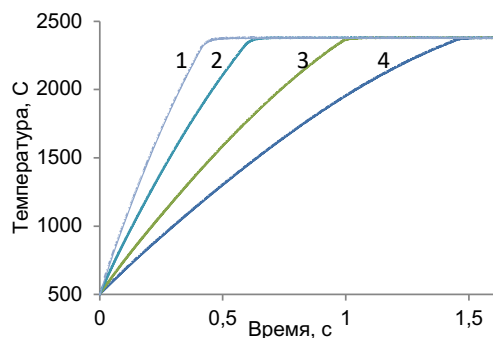


Рис. 4. Температура печи на стадии атомизации при скоростях нагрева 4750, 3275, 2000, 1300 °C/с (1-4, соответственно).
Fig. 4. Furnace temperature during the atomization stage at heating rates of 4750, 3275, 2000, and 1300 °C/s (1-4, respectively).

ла 135 нм значению длины волны и n -ному спектру, анализатор МАЭС рассчитывает абсорбцию

$$A(p, n) = \lg [I(p, n = 0) / I(p, n)], \quad (1)$$

где $I(p, n = 0)$ – спектр источника до начала температурной программы.

Программа расчетов предусматривает разные способы автоматической коррекции неатомного поглощения. Например, фон в заданном диапазоне 100 ПЭС элементов аппроксимируют полиномом второй степени, при этом исключая значения выше заданного уровня шума [9]. Границы линии по длине волны определяют точками перегиба, как показано на рис. 6, а. Для выбранных линий также возможна визуальная коррекция фона и границ линии по крыльям контура (рис. 6, б).

Линеаризацию зависимости абсорбции от концентрации атомного пара осуществляют по упрощенному для случая прибора низкого разрешения алгоритму [10]

$$\bar{A}(p, n) = [A(p, n)]^2, \quad (2)$$

затем рассчитывают интегральную по контуру линии и времени атомизации величину абсорбции, соответствующую содержанию элемента в пробе,

$$N \propto Q = \sum_n \sum_p \bar{A}(p, n). \quad (3)$$

Визуализация текущих спектров, сигналов абсорбции определяемых элементов и градуировочных графиков предоставляет возможность выбора аналитических линий и оптимизации параметров расчетов при коррекции фона.

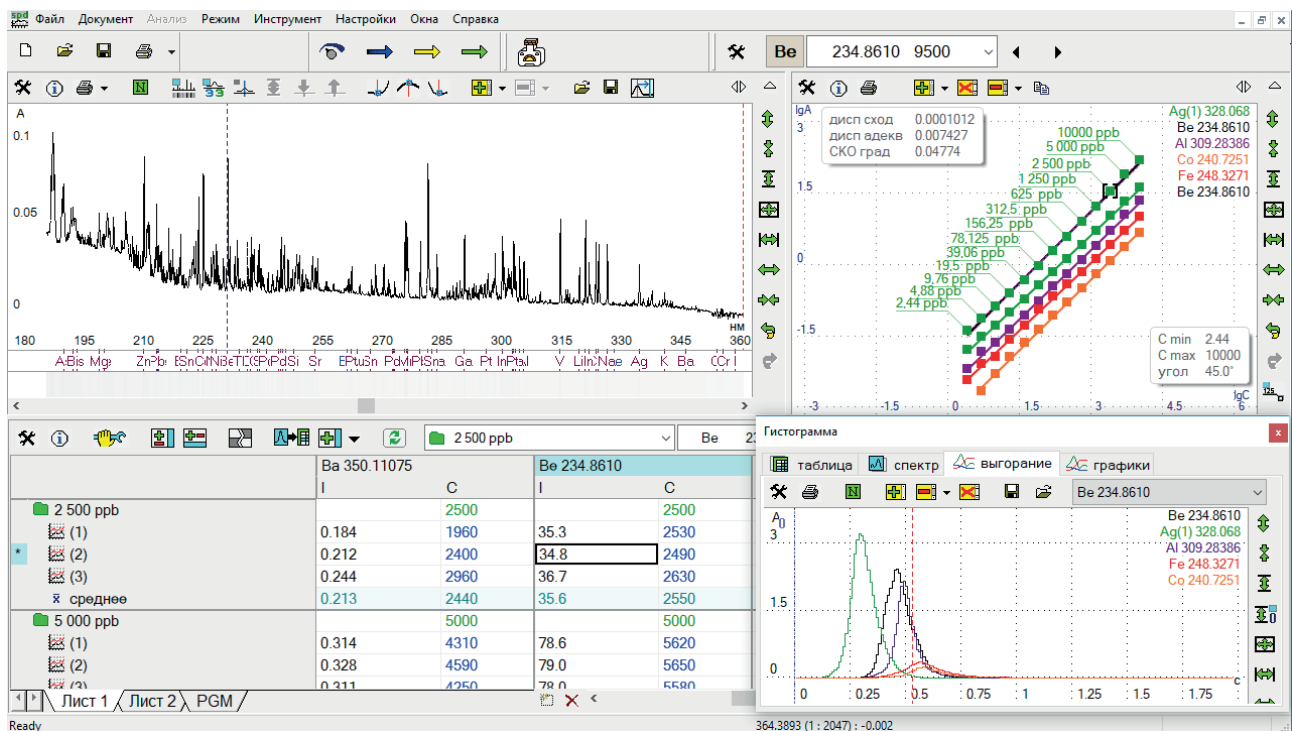


Рис. 5. Окно программы «Атом 3.3».
Fig. 5. "Atom 3.3" program screenshot.

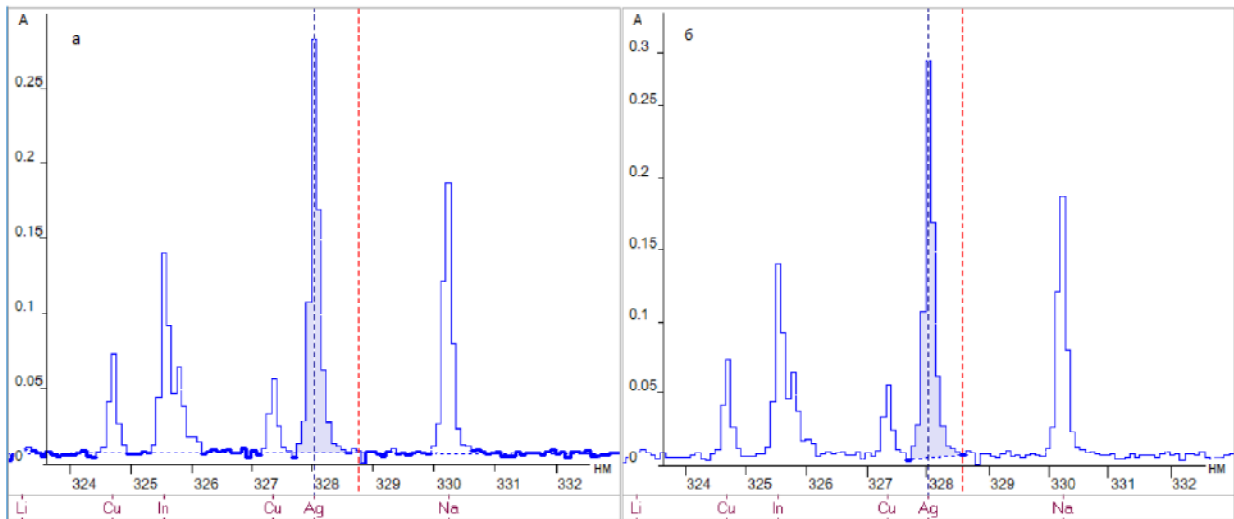


Рис. 6. Варианты расчетов при коррекции неатомного поглощения: а – аппроксимация фона полиномом, границы линии по точкам перегиба, б – фиксированные точки фона на крыльях линии.

Fig. 6. Variants of calculations during the non-atomic absorption correction: a) polynomial approximation of the background, the boundaries of the line are determined by the inflection points, b) the points of the background are fixed on the wings of the line.

Аналитические характеристики прибора

Основные аналитические характеристики прибора были исследованы на примере одновременного определения металлов в стандартных растворах MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer, содержащих Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V и Zn, 10 мг/л каждого элемента. Для построения градуировочных графиков растворы последовательно разбавляли в два раза 3.5 % азотной кислотой вплоть до концентраций 0.01 мкг/л.

В качестве атомизатора использовали секционную печь [11], допускающую дозирование объемов жидкости до 50 мкл. Температурная программа включала стадии сушки введенного раствора, предварительной термообработки при 500 °C и атомизации с темпом нагрева 3275 °C/с и стабилизацией при 2400 °C в течение 2 с. На стадии очистки печи проводили трехкратный нагрев в режиме атомизации длительностью 1 с. На стадиях сушки и термообработки пробы, а также очистки печи применяли продувку печи аргоном.

В каждом опыте на стадии атомизации, имеющей длительность 2 с, регистрировали последовательность спектров с временем базовой экспозиции 5 мс и проводили усреднение по двум последовательным спектрам для снижения объема спектральных данных. По полученной последовательности из 200 спектров проводили расчёт абсорбции, коррекцию помех и вычисления по формулам (2) и (3) с выводом результатов параллельных определений в таблицу главного окна программы (рис. 5) в виде значений $Q(N)$. Для серии градуировочных растворов усредненные результаты представляли в виде графика линейной регрессии

$$\lg Q = a \lg N + b, \quad (4)$$

где коэффициент a отражает наклон графика, а b (при $a \rightarrow 1$) – относительную чувствительность линии поглощения.

Интегральный спектр головного многоэлементного раствора MECS-3, модифицированные сигналы абсорбции на линиях Be 234.86, Fe 248.327, Al 309.283, Ag 328.068, Co 240.7251 нм и соответствующие градуировочные графики для этих элементов показаны на рис. 5 в главном окне программы «Атом». Характеристики уравнения регрессии (4) для некоторых линий металлов в составе серии растворов MECS-3 приведены в табл. 1. Для большинства элементов, несмотря на различия в чувствительности спектральных линий, температуре и кинетике атомизации, градуировочные графики с высокой точностью (при коэффициенте корреляции $R^2 > 0.99$) описываются уравнением (4) в интервале концентраций до 4 порядков. Наклон большинства графиков близок к теоретическому значению 45° (коэффициент a близок к единице). Отклонения, как правило, возникают за счет низких концентраций и зависят от способа коррекции спектрального фона. В этой части алгоритм расчетов требует доработки.

Анализ приведенных в табл. 1 данных, а также соответствующих спектров и аналитических сигналов показывает, что изменение угла наклона графиков и уменьшение коэффициента корреляции может быть связано с замедленным испарением элементов, взаимодействующих при высоких температурах с углеродом печи (Ba, Ca, Sr), потерями пара при термообработке пробы (Tl) появлением сигналов атомной эмиссии на линиях в области 350–360 нм (Ba, K, Sr), а также структурированием аналитической линии определяемого элемента в пределах инструментального контура (Bi, In). Для анализируемых проб, содержащих 29 элементов в равных концентрациях, значимой оказывается суперпозиция аналитических (As 193.695, Se 196.027, Sr 256.947 нм) и

Таблица 1

Аппроксимация градуировочных графиков при анализе серии многоэлементных растворов

Table 1

Approximation of the calibration graphs in the analysis of series of multielement solutions

Элемент	Длина волны, нм	$\lg Q = a \times \lg [N, \text{мкг/л}] + b$			Примечания
		<i>a</i>	<i>b</i>	Нижняя граница диапазона измерений* ¹	
Ag	328.068	0.97* ²	-2.27	2.4	-* ⁵
Ag	338.289	1.00* ²	-2.61	4.9	-
Al	308.215	1.17* ²	-2.97	9.8	-
Al	309.283	1.06* ²	-2.51	9.8	-
As	193.695				Помеха линий Al 193.582 и Fe 193.695 нм
As	197.198	0.95* ³	-4.07	78	-
Ba	307.158	1.18	-4.38	4.9	Неполное испарение элемента
Ba	350.11				Атомная эмиссия
Be	234.861	1.03	-1.9	2.4	-
Bi	223.061	0.94* ³	-3.62	4.9	Помеха линии Bi 222.82нм
Bi	306.772	1.02* ^{3,4}	-2.44	78	Помеха линии V 306.637
Ca	239.856	1.21	-3.62	78	Неполное испарение элемента
Cd	228.802	1.15* ³	-2.53	160	Помеха линии Fe 228.7250 нм
Co	240.725	0.97	-2.92	4.9	-
Cr	357.868				Атомная эмиссия
Cu	324.753	0.95	-2.37	2.4	-
Cu	327.395	1.00* ³	-2.62	2.4	-
Fe	248.327	1.00	-2.74	9.8	-
Ga	287.423	1.10* ³	-3.1	19	-
Ga	294.364	1.24* ³	-3.1	19	-
In	303.935	1.03* ³	-2.56	4.9	Помеха линии Ni 303.739 нм
In	325.608	1.03* ³	-3.38	39	Помеха линии In 325.85нм
K	344.637	1.65* ³	-6.16	620	Атомная эмиссия
Li	323.264	1.07* ³	-4.1	78	-
Mg	202.582	0.98	-2.7	39	-
Mg	285.213	1.01	-1.26	9.8	-
Mn	279.482	0.99	-2.27	2.4	-
Na	330.298	1.24	-3.05	39	-
Ni	232.003	0.99* ³	-3.1	4.9	-
Pb	217.0	1.02* ^{3,4}	-3.22	4.9	Помеха линии Al 216.8805 нм
Pb	283.305	0.97	-3.02	4.9	-
Se	196.027				Помеха линий: Fe 196.061, Bi 195.9418 нм
Sr	242.81	1.37	-5.17	39	Неполное испарение элемента
Sr	256.947				Помеха линии Al256.69нм
Tl	276.787				Потери анализа при термообработке
Zn	213.857	1.01	-2.27	4.9	-

Примечания: *¹ – при последовательном двухкратном разбавлении многоэлементных растворов, с исходной концентрацией 10 мг/л каждого из 29 металлов. Нижняя граница диапазона соответствует линейной аппроксимации калибровочного графика с коэффициентом корреляции $R^2 > 0.99$, *² и *³ – визуальная коррекция фона по схеме, рис. 6, а и б, соответственно, *⁴ – визуальная коррекция фона по времени регистрации, *⁵ – нет значимых особенностей в спектре или в абсорбционном сигнале.

других линий, препятствующая определению. При значительной разнице в летучести компонент пробы, в некоторых случаях оказывается возможным отделение полезного сигнала от помехи за счет времени регистрации (Bi, Pb). Возможное влияние на характер градуировочных графиков также оказывают различия в скорости транспорта паров для проб разной массы и степени атомизации газообразных соединений определяемых элементов. Большинство из перечисленных проблем отно-

сится к сфере технологии атомизации и, соответственно, требуют проведения специальных методических исследований при анализе конкретных образцов.

Программа предусматривает автоматический расчет пределов обнаружения для разных элементов по данным холостых сигналов и аппроксимаций градуировочных графиков (4). Значения пределов обнаружения, соответствующие величинам 3 СКО абсорбции для 10 холостых опытов, представлены в табл. 2 в сравнении с соответству-

Таблица 2

Пределы обнаружения при одновременном определении элементов с помощью спектрометра «Колибри-ААС» в сравнении с данными [12] пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (FAAS) и атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES)

Table 2

Detection limits for the simultaneous determination of elements using “Kolibri-AAS” spectrometer in comparison with the data [12] of flame AA spectrometry and ICP-AES analysis

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л		
		«Колибри-ААС» ^{*1}	FAAS	ICP-AES
Ag	328.1	1.13	1.5	0.6
Al	309.3	1.1	45	1
As	197.198	41.6	150	1
Ba	307.15	37.2	15*2	0.03*2
Be	234.9	0.18	1.5	0.09
Bi	223.1	6.1	30	1
Ca	239.85	2.52	1.5*2	0.05*2
Cd	228.8	0.55	0.8	0.1
Co	240.7	0.72	9	0.2
Cu	324.8	1.31	1.5	0.4
Fe	248.3	0.29	5	0.1
Ga	287.4	1.47	75	1.5
In	325.6	0.87	30	1
Li	323.26	54.3	0.8*2	0.3*2
K	344.63	243	3*2	1*2
Mg	285.2	0.023	0.15	0.04
Mn	279.5	0.4	1.5	0.1
Na	330.3	11.7	0.3*2	0.5*2
Ni	232.0	1.91	6	0.5
Pb	217.0	0.57	15	1
Zn	213.9	0.56	1.5	0.2

Примечания: *1 – при дозировании 50 мкл раствора, *2 – по чувствительным спектральным линиям с длинами волн больше 360 нм.

ющими данными для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (FAAS) и атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [12]. Данные таблицы показывают, что при дозировании в атомизатор 50 мкл раствора пробы пределы обнаружения для «Колибри-ААС» оказываются сопоставимы с аналогичными показателями для ICP-AES и существенно ниже, чем для АА с пламенной атомизацией (за исключением элементов с наиболее чувствительными линиями вне интервала 190-360 нм). При небольшом уровне спектрального фона предел обнаружения при одновременном определении элементов может быть снижен за счет увеличения объема пробы путем многократного дозирования с промежуточной термообработкой.

Градуировочные графики (табл. 1) были использованы при прямом одновременном определении элементов в воде рек Горного Алтая, впадающих в Телецкое озеро. Полученные данные сравнивали с результатами лаборатории изотопно-геохимических методов анализа Института геологии и минералогии СО РАН, в которой пробы анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией SOLAAR серия М6 (США) и на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS-Advantage (США). Обобщенная по всем определяемым элементам диаграмма сопоставления результатов анализа представлена на рис. 7 в логарифмических координатах. В целом распределение точек на диаграмме описывается уравнением линейной регрессии в диапазоне концентраций до пяти порядков. При этом для верхней и средней части диаграммы отклонение от линейного графика составляет около 20 %. Использование не самых чувствительных линий для определения Ca, K и Na не приводит к значимому отклонению результатов многоэлементного определения от аттестованных данных. Хотя для некоторых проб отклонение по железу и кальцию достигает 100 %,

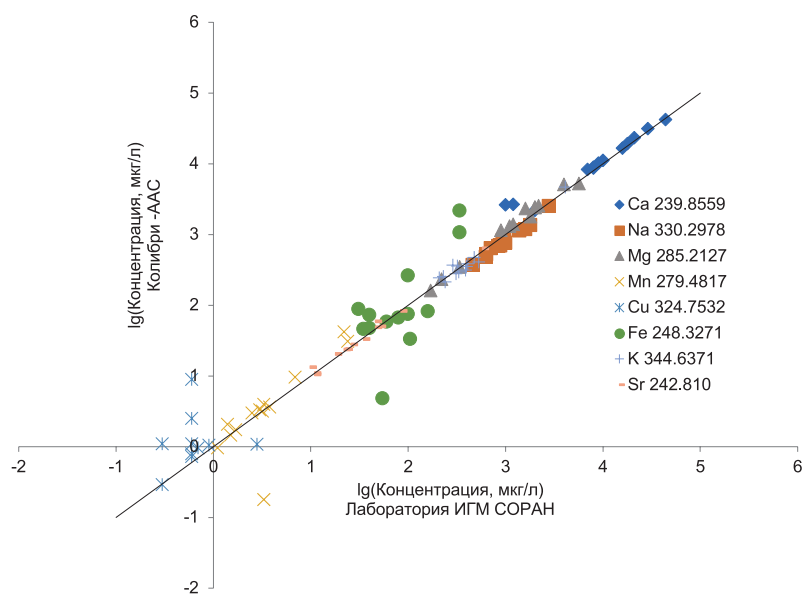


Рис. 7. Сопоставление результатов одновременного многоэлементного анализа природной воды на спектрометре «Колибри-ААС» и данных лаборатории ИГМ СО РАН.

Fig. 7. Comparison of the simultaneous multi-element analysis results of natural water with “Kolibri-AAS” spectrometer and the data from the laboratory of the IGM, SB RAS.

это скорее всего, связано с осадком, появившимся в некоторых ёмкостях с пробами при хранении. По As, Cd, Ba, V и Li определяемые концентрации оказались ниже пределов обнаружения «Колибри-ААС», соответствующих однократному дозированию 50 мкл раствора. Вероятно, для определения этих металлов имеет смысл прибегнуть к упариванию анализируемого материала.

Заключение

Настольный АА спектрометр Колибри-ААС с электротермической атомизацией предназначен для прямого одновременного определения элементов в растворах в интервале концентраций до 4-5 порядков. По пределам обнаружения отдельных элементов прибор близок к пламенным АА спектрометрам или атомно-эмиссионным анализаторам с индуктивно-связанной плазмой. По аналитическим и потребительским характеристикам Колибри-ААС принципиально отличается от пламенных АА спектрометров высокой производительностью, широким рабочим диапазоном и отсутствием горючих газов, а от ICP-AES приборов простотой оптической схемы и малым расходом пробы и аргона. Можно предполагать, что дальнейшее усовершенствование алгоритмов обработки аналитических сигналов и технологии атомизации в рамках «Колибри-ААС» проекта приведет к дополнительному снижению пределов обнаружения и к расширению круга доступных для анализа объектов за счет твердых и жидких органических и неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
2. [Электронный ресурс]: <https://www.analytik-jena.de/ru/> / сайт фирмы Analytik Jena (дата обращения: 10.11.2018).
3. Katskov D.A., Khanje 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. V. 63. P. 45–57.
4. Katskov D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 105. P. 25–37.
5. Зарубин И.А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 114-117.
6. Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 108-113.
7. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 121-127.
8. Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205-210.
9. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником

излучения / P/D/ Ctv`ujd [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.

10. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochimica Acta, Part B. 2012. V. 71–72. P. 14–23.
11. [Электронный ресурс]: <http://www.nauka-shop.ru/catalog/product/view/161/15497/> / сайт интернет магазина Наука Шоп (дата обращения: 10.11.2018).
12. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf/ / сайт фирмы Perkin Elmer (дата обращения: 10.11.2018).

REFERENCES

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
2. *Spectrometers of the ContrAA*. Available at: <https://www.analytik-jena.de/ru/> (accessed 10 November 2018).
3. Katskov D.A. and Khanje 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. pp. 45–57.
4. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi:10.1016/j.sab.2014.10.011
5. Zarubin I.A. [Capabilities of Spectrometer “Kolibri-2” at atomic-emission spectral analysis]. *Zavodskaja Laboratoriia. Diagnostika Materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 114-116 (in Russian).
6. Babin S.A., Labusov V.A., Seljunin D.O., Dziuba A.A. [BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra]. *Zavodskaja labora-toriia. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 108-113 (in Russian).
7. Garanin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semyonov Z.V., Pankratov S.V., Vashhenko P.V. [Software atomic emission spectral analysis. Software «Atom»]. *Zavodskaja laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 121-127 (in Russian).
8. Semenov Z.V., Boldova S.S., Labusov V. A., Seljunin D.O. [Software modules to control the atomic absorption spectrometer and automatic dispenser]. *Materiialy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma «Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti» [Proceedings of the XVI International Symposium «Application of MAES analyzers in industry»]*. Novosibirsk, 2018. pp. 205-210 (in Russian).
9. Semenov Z.V., Vaschenko P.V., Labusov V. A., Neklyudov O.A., Boldova S.S. [Algorithm of Background Form Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source]. *Zavodskaja laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 129-132 [in Russian]. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-129-132>
10. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2012, vol. 71–72, pp. 14–23. doi:10.1016/sab.2012.03.00
11. *Partition tube, coated*. Available at: <http://www.nauka-shop.ru/catalog/product/view/161/15497/> (accessed 10 November 2018).
12. *Guide to Atomic Spectroscopy Techniques & Applications*. Available at: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf/ (accessed 10 November 2018).