

На правах рукописи

ДЬЯКОВ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЗЕЕМАНОВСКОЙ  
ААС С ЭТА НА НОВОМ ПРИНЦИПЕ ЛИНЕАРИЗАЦИИ  
ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2014

Работа выполнена на ФГАОУ ВО Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор, Львов Борис Владимирович

Официальные оппоненты: Садагов Юрий Михайлович,  
доктор технических наук, ФГУП "ВНИИОФИ",  
ведущий научный сотрудник

Соловьев Николай Дмитриевич,  
кандидат химических наук, ФГБОУВПО  
"Санкт-Петербургский государственный  
университет", старший преподаватель

Ведущая организация ОАО "Государственный научно-  
исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности  
"Гиредмед"

Защита состоится «19» февраля 2015 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького и на сайте Санкт-Петербургского государственного университета [www.spbu.ru](http://www.spbu.ru).

Автореферат разослан " " января 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

В. В. Панчук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Зеemanовская атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) широко используется для анализа проб сложного состава и позволяет обеспечить правильность результатов анализа и достигать низких пределов обнаружения. Однако данный метод не лишен недостатков. Одним из наиболее существенных ограничений Зеemanовской ААС является относительно малый линейный диапазон градуировочного графика. Значительная кривизна градуировочных зависимостей в ААС приводит к следующим значимым для аналитиков последствиям.

Во-первых, при анализе сложных по составу проб правильность результатов анализа проще всего обеспечить за счет использования для калибровки стандартных образцов состава, идентичных анализируемым пробам. Однако выбор таких аттестованных образцов достаточно мал, а их стоимость велика. При том разнообразии объектов анализа, с которым аналитики сталкиваются в своей работе применение стандартных образцов для калибровки при проведении рутинных измерений практически невозможно. Единственным доступным способом калибровки становится использование водных стандартов. Между тем достаточно часто наличие матрицы приводит к значительному изменению формы абсорбционного сигнала, которая в области нелинейности градуировочной зависимости не позволяет обеспечить правильность результатов.

Во-вторых, при анализе проб сложного состава и при разработке методики анализа (оптимизации условий проведения измерений) аналитики широко используют метод добавок. Однако его применение имеет одно принципиальное ограничение: метод добавок можно использовать только на линейном участке градуировочной зависимости. Поэтому в ситуации, когда аналитик не имеет в своем распоряжении проб с достаточно малым содержанием определяемого элемента, возникает целый ряд методологических трудностей.

В третьих для построения нелинейной градуировочной зависимости в широком диапазоне необходимо измерение не менее 5-7 стандартов, что занимает достаточно продолжительное время.

В области низких концентраций динамический диапазон измерений ограничен величиной предела обнаружения, который является наиболее важной характеристикой методики анализа. Именно эта величина зачастую определяет практическую ценность разрабатываемой методики и возможность решения с ее помощью поставленной аналитической задачи. Процедура определения величины предела обнаружения является заключительным этапом разработки методики анализа и требует проведения значительного числа измерений. В ходе работы аналитик не имеет возможности оперативно и с приемлемой точностью оценить ожидаемую величину предела обнаружения на ранних стадиях разработки методики. Для оптимизации процесса разработки методики необходим простой и надежный способ быстрой оценки величины предела обнаружения, который позволит определить границу применения разрабатываемой методики на ранних этапах работы. Кроме того, при оценке пределов обнаружения при анализе проб сложного состава (со значительным неселективным поглощением) аналитики часто сталкиваются с трудностями, связанными с отсутствием матрицы с малым содержанием аналита, необходимой для процедуры его экспериментального определения.

**Цель настоящей работы** заключалась в увеличении производительности Зеemanовской ААС с ЭТА за счет расширения линейного диапазона измерений в области высоких концентраций и разработки быстрой процедуры оценки нижней границы динамического диапазона – величины предела обнаружения.

**Для этого необходимо:**

- оценить влияние различных факторов на форму градуировочной зависимости;
- описать ход реальной концентрационной кривой в Зеemanовской ААС-ЭТА, связывающей величину зеemanовской абсорбционности ( $A_z$ ) с концентрацией атомов определяемого элемента ( $N$ ) в графитовой печи до уровня обращения ( $A_T$ );
- разработать метод линеаризации градуировочных кривых;
- разработать простой метод оценки нижней границы динамического диапазона (величины предела обнаружения), в том числе учитывающий неселективное поглощение.

**Научная новизна:**

- Предложен универсальный алгоритм линеаризации градуировочных зависимостей, основанный на моделировании восходящей ветви концентрационной кривой.
- Предложен алгоритм быстрой оценки величины предела обнаружения, учитывающий величину неселективного поглощения.

**Практическая ценность работы:**

- Показана возможность линеаризации градуировочных графиков без ухудшения сходимости результатов анализа.
- Экспериментально проверена работоспособность алгоритма линеаризации для 20 элементов при использовании различных источников излучения, токах и щелях.
- Проверена эффективность работы алгоритма пересчета абсорбционного импульса при изменении формы аналитического сигнала (при анализе проб сложного состава) с калибровкой по водным растворам.
- Разработан быстрый и достоверный алгоритм оценки величины предела обнаружения, учитывающий спектральные условия проведения измерений, а также неселективное поглощение.

**На защиту выносятся:**

- Алгоритм линеаризации градуировочных зависимостей в Зеemanовской ААС с ЭТА.
- Алгоритм оценки величины предела обнаружения.

**Апробация работы:**

Результаты диссертационной работы частично докладывались на II Европейском Симпозиуме по ААС с ЭТА/ Санкт-Петербург, 26–30 мая 1996 года и на V Аналитическом Российско-Германо-Украинском симпозиуме/ Ульм, Германия, 16–21 марта 1997 года.

**Публикации:**

По результатам диссертации в международных журналах опубликовано четыре статьи.

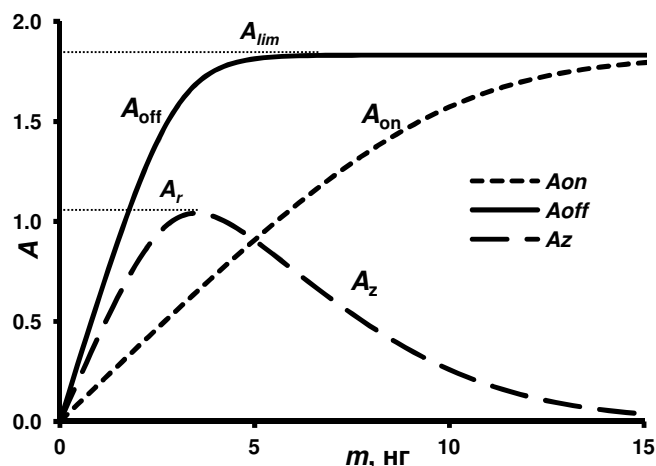
**Структура и объем диссертации:**

Диссертация изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 28 таблиц, она состоит из введения, обзора литературы по теме (глава 1), результатов исследований (главы 2–5), выводов и списка литературы. В обзоре литературы рассмотрены проблемы кривизны градуировочных зависимостей в Зеemanовской ААС с ЭТА. В экспериментальной части представлены результаты проведенных исследований. Список литературы содержит 57 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. Градуировочные кривые в Зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии

Представленный в обзоре материал посвящен исследованиям кривизны градуировочных графиков, связанной с отклонением от пропорциональной зависимости абсорбционности ( $A$ ) от числа атомов ( $N$ ) в поглощающем слое.



**Рис. 1.** Концентрационные кривые в Зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии и их основные параметры.

Соответственно, Зеемановская концентрационная кривая ( $A_z$ ) является разностной, и ее форма определяется двумя различными кривыми – при выключенном магнитном поле  $A_{off}$  и включенном магнитном поле  $A_{on}$ .

Влияние различных факторов на ход концентрационной кривой рассматривалось многими авторами. Вагенар и де Галан исследовали влияние самопоглощения спектральной линии источника излучения на форму концентрационной кривой в пламенной ААС и предложили использовать для линеаризации эмпирическую формулу (квадратичный полином), коэффициенты которого определялись по результатам интерферометрических измерений контура линии излучения.

Затем де Луз-Волебрегхт и де Галан исследовали форму концентрационной кривой в Зеемановской ААС с ЭТА и показали, что в случае Зеемановской ААС концентрационная кривая имеет характерную точку – уровень обращения ( $A_r$ ). Явление обращения концентрационной кривой они связали с наличием в спектре источника не поглощаемого излучения. Основываясь на этом допущении, авторами была предложена теоретическая модель для описания концентрационной кривой.

Гильмутдинов в результате анализа различных факторов, влияющих на форму концентрационной кривой в Зеемановской ААС с ЭТА, предположил, что одной из причин кривизны градуировочных графиков в ААС с ЭТА является пространственная неоднородность распределения атомов в графитовой печи. В дальнейшем были проведены исследования с использованием в качестве приемника излучения диодной матрицы, позволяющей изучать распределение атомов по сечению печи.

Основной особенностью концентрационной кривой в Зеемановской ААС с ЭТА является наличие точки обращения (рис. 1). Величину уровня обращения ( $A_r$ ), т. е. максимальную амплитуду сигнала атомного поглощения ( $A_z$ ), можно использовать в качестве параметра для оценки влияния различных факторов на форму концентрационной кривой.

Зеемановский сигнал является разностью двух сигналов – при выключенном и включенном магнитном поле:

$$A_z = A_{off} - A_{on} \quad (1)$$

Иной подход к описанию концентрационной кривой в Зеемановской ААС с ЭТА был развит в работах Львова и соавторов, а также Юзефовского и соавторов. Предложенный подход заключался в использовании эмпирической зависимости  $A_z = f(A_0)$ , где  $A_0$  – идеализированное значение абсорбционности, соответствующее закону Бугера-Ламберта-Бера. Параметры модели были связаны с параметрами реальной концентрационной кривой, определяемыми экспериментально.

Таким образом, основными факторами, влияющими на форму концентрационной кривой, являются:

- немонохроматичность линий поглощения и излучения (с учетом Зеемановского расщепления линии поглощения);
- наличие в спектре источника излучения неабсорбируемого излучения;
- неоднородность распределения атомного пара в поглощающем слое.

### **Немонохроматичность линий излучения и поглощения**

Одним из основных положений схемы Уолша, предложенной для атомно-абсорбционных измерений, является измерение поглощения в центре линии. При этом подразумевается совпадение максимумов линий поглощения и излучения, а также тот факт, что линия излучения значительно уже линии поглощения. Выполнение этих условий предполагает монохроматичную линию излучения и максимальную величину коэффициента поглощения при длине волны, соответствующей максимуму линии излучения.

Однако на практике за счет проявления эффекта Лорентца происходит смещение максимума линии поглощения относительно максимума линии излучения. На форму контура линии излучения также оказывает влияние самопоглощение и сверхтонкая структура. Таким образом, линия излучения является далеко не монохроматичной, а максимумы линий излучения и поглощения не совпадают. Следовательно, необходимо принимать во внимание реальное расположение линий и форму их контуров. Контур линии поглощения определяется сверхтонкой структурой, Доплеровским и Лорентцевским уширением, а также при наложении магнитного поля – Зеемановским расщеплением. Контур линии излучения определяется сверхтонкой структурой и Лорентцевским уширением.

### **Наличие в спектре источника не абсорбируемой радиации**

Модель описания Зеемановской концентрационной кривой с учетом доли не абсорбируемой радиации  $\alpha$  была предложена де Луз-Волебрегхт и де Галаном. Данная модель для описания сигналов при включенном  $A_{\text{on}}$  и выключенном  $A_{\text{off}}$  магнитном поле использует только два параметра: долю не абсорбируемого излучения  $\alpha$  и Зеемановское отношение чувствительности  $R$ :

$$A_{\text{off}} = \log \frac{1 + \alpha}{10^{-A_0} + \alpha} \quad (2)$$

$$A_{\text{on}} = \log \frac{1 + \alpha}{10^{-A_0(1-R)} + \alpha} \quad (3)$$

Значение итоговой величины абсорбции определяется в соответствии с выражением (1).

Величина  $\alpha$  может быть либо рассчитана с помощью выражения:

$$\alpha = \frac{R(1-R)^{(1-R)/R}}{10^{A_r/R} + 10^{A_r(1-R)/R}}, \quad (4)$$

либо определена на основании результатов измерения предельного значения абсорбционности  $A_{\text{lim}}$ :

$$\alpha = (10^{A_{\text{lim}}} - 1)^{-1} \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) дают примерно одинаковое значение доли не абсорбируемого излучения. Однако для расчета целесообразнее использовать выражение (5), так как предельное значение абсорбционности  $A_{\text{lim}}$  в отличие от уровня обращения  $A_r$  зависит только от не абсорбируемого излучения и не зависит от немонахроматичности линии излучения.

Основными причинами появления неабсорбируемой радиации являются линии, лежащие рядом с аналитическими и не поглощаемые аналитом. Это линии материала полого катода (как основного материала, так и примесей), а также линии инертного газа, которым заполнена лампа. В обоих случаях доля не абсорбируемого излучения и, соответственно, величина уровня обращения  $A_r$  зависят от ширины щели. Так, при постоянном токе лампы раскрытие щели в 10 раз обычно приводит к снижению уровня обращения примерно в 1.5 раза.

### **Неоднородность распределения атомов в поглощающем слое**

Гильмутдинов и соавторы проанализировали влияние вариаций ряда параметров на кривизну графиков: распределения поглощающих атомов по оси и сечению печи, распределения интенсивности излучения по сечению источника света, температуры и концентрации атомов в поглощающем слое. В результате было выдвинуто предположение, что основной причиной нелинейности концентрационной кривой является неоднородность распределения атомов по сечению печи.

Однако в случае Зеemanовской ААС с ЭТА даже значительная неоднородность распределения атомов по сечению печи будет одинаково влиять на оба измеряемых сигнала:  $A_{\text{on}}$  и  $A_{\text{off}}$ , так что их разность и, соответственно, Зеemanовская абсорбционность  $A_z$ , должна оставаться практически постоянной. Авторами отмечалось, что появление предельной абсорбционности  $A_{\text{lim}}$  и уровня обращения Зеemanовской концентрационной кривой возможно в том случае, если в процессе атомизации в графитовой печи появляются зоны, свободные от атомов, а следовательно, не поглощающие свет. Но данный эффект, в конечном счете, является частным случаем проявления неабсорбируемого излучения.

Проведенный анализ факторов, оказывающих влияние на форму концентрационной кривой в Зеemanовской ААС показал, что к обращению концентрационной кривой могут приводить только немонахроматичность линии излучения (с учетом сверхтонкой структуры и самопоглощения линии излучения), а также наличие в спектре источника излучения неабсорбируемой радиации. При этом под не абсорбируемой радиацией понимаются не только побочные компоненты спектра источника излучения, не поглощаемые аналитом, но и часть излучения аналитической линии (крылья уширенной линии излучения).

## ГЛАВА 2. Влияние различных факторов на параметры Зеемановской концентрационной кривой

С целью экспериментальной оценки влияния различных факторов на параметры Зеемановской концентрационной кривой была проведена серия экспериментов. Измерения проводились с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Perkin-Elmer Model 4100 ZL.

Были проведены измерения с целью оценки влияния неоднородности распределения атомов в поперечном сечении атомизатора, а также неоднородности распределения излучения в лампе с полым катодом (ЛПК). Показано, что эти неоднородности оказывают незначительное влияние на чувствительность, а также величины  $A_r$  и  $A_{lim}$ .

Для оценки влияния не абсорбируемого излучения на параметры Зеемановской концентрационной кривой были проведены измерения для Cr (линия 357.9 нм) с использованием одноэлементной и многоэлементной (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Co) ЛПК. Измерения проводились при щелях 0.2 и 0.7 нм, ток 15 мА. Результаты представлены в таблице 1.

**Табл. 1.** Параметры Зеемановской концентрационной кривой для одно- и многоэлементной ЛПК (Cr 357.9 нм)

Лампа	Щель, нм	Параметр				
		$m_0$ , пг	$R$	$A_r$ , Б	$A_{lim}$ , Б	Энергия
Одноэлементная	0.2	4.2	0.96	2.0	2.3	60
	0.7	4.7	0.96	1.0	1.1	67
Многоэлементная	0.2	4.4	0.96	1.4	1.5	56
	0.7	5.5	0.96	0.47	0.53	65

Обращает на себя внимание трехкратное снижение величин  $A_r$  и  $A_{lim}$  для многоэлементной лампы. Было выдвинуто предположение, что это связано с наличием линий Fe (358.12 нм) и Co (357.54 нм) в спектре многоэлементной лампы. Вместе с тем, даже для одноэлементной лампы при увеличении щели с 0.2 до 0.7 нм наблюдается двукратное снижение величин  $A_r$  и  $A_{lim}$ . Как оказалось, это явление связано с наличием в спектре ЛПК линии излучения Ne 357.46 нм.

Как известно, под не абсорбируемой радиацией понимается излучение, связанное с наличием в спектре источника линий элементов, отличных от определяемого, или нерезонансных линий определяемого компонента. Если помимо определяемого компонента в атомизатор будут дозироваться в значительных количествах элементы, линии которых присутствуют в спектре источника, то доля не абсорбируемого излучения будет снижаться, так как будет происходить их поглощение. При этом должно наблюдаться увеличение уровня обращения  $A_r$  и предельной абсорбционности  $A_{lim}$ .

Для проведения измерений была использована многоэлементная спектральная лампа (Cu/Cr/Fe/Ni/Mn/Co) производства фирмы Analytik Jena AG. Измерения производились для хрома на линии с длиной волны 357.9 нм, ток ЛПК – 15 мА, спектральная ширина щели 0.7 нм. Величины уровня обращения  $A_r$  и предельной абсорбционности  $A_{lim}$  измерялись при дозировке в атомизатор 100 нг хрома. В качестве матрицы в атомизатор дозировались Fe и Co в количествах 5 и 20 мкг. Результаты измерений представлены в табл. 2. Сходимость для трех параллельных измерений не превышала 1 %.



**Табл. 2.** Параметры Зеемановской концентрационной кривой для многоэлементной ЛПК при определении хрома в матрице (Cr 357.9 нм, щель 0.7 нм)

Аналит	Параметры	
	$A_r, Б$	$A_{lim}, Б$
100 нг Cr	0.50	0.56
100 нг Cr + по 5 мкг Fe и Co	0.95	1.04
100 нг Cr + по 20 мкг Fe и Co	0.96	1.08

При сравнении величин  $A_r$  и  $A_{lim}$  в табл. 1 и 2, видно, что при измерении с многоэлементной лампой в присутствии матрицы они совпадают со значениями, полученными при измерении с одноэлементной лампой. Таким образом, наличие матрицы, поглощающей "посторонние", отличные от основной, линии в спектре источника излучения, позволяет значительно снизить долю не абсорбируемой радиации.

Таким образом основным фактором, определяющим степень кривизны градуировочных графиков в зеемановской ААС, является наличие в спектре источника света неабсорбируемого излучения. Во всех случаях снижение доли не абсорбируемого излучения (уменьшение спектральной ширины щели, снижение тока, использование иного источника излучения) приводит к снижению степени кривизны градуировочного графика и увеличению уровня обращения ( $A_r$ ). Величина уровня обращения для конкретной лампы постоянна в течение длительного времени и зависит только от величины тока и используемой щели. Величина уровня обращения не зависит от конфигурации и состояния (срока эксплуатации) используемой графитовой печи.

### ГЛАВА 3. Линеаризация градуировочных графиков в Зеемановской ААС с ЭТА

Преимущества использования линейной калибровочной зависимости при проведении аналитических измерений очевидны:

- Проведения калибровки по минимальному количеству точек позволяет упростить процедуру градуировки и сократить продолжительность анализа.
- При работе с линейным калибровочным графиком возможно использование метода добавок.
- Использование линейной градуировочной зависимости позволяет существенно уменьшить возможность ошибок, связанных с влиянием условий измерения и матричного состава пробы на форму абсорбционных импульсов.

Идея используемого метода линеаризации калибровочных зависимостей в Зеемановской ААС с ЭТА состоит в пересчете текущих значений абсорбционности ( $A_z$ ) для всех точек абсорбционного импульса в идеализированные значения  $A_0$ , соответствующие закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2). При правильном выборе алгоритма пересчета величина интегральной абсорбции для восстановленного таким образом импульса будет пропорциональна массе аналита.

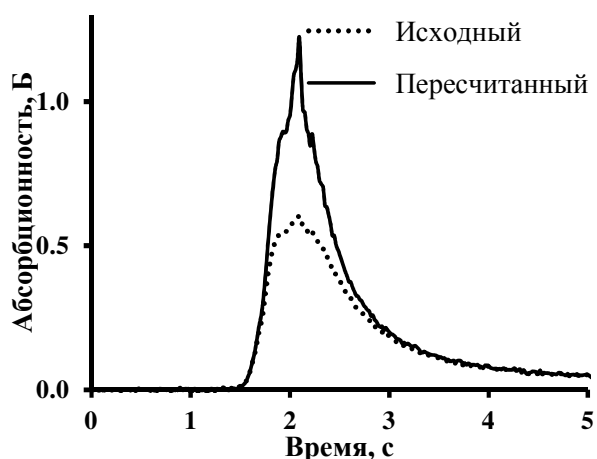


Рис. 2. Пересчет импульса абсорбции.

Применяемый алгоритм линейаризации использует для аппроксимации концентрационной кривой до уровня обращения  $A_T$  следующую формулу:

$$A_z = \log \frac{1 + \alpha^*}{10^{-(1+\alpha^*)A_0} + \alpha^*} \quad (6)$$

где  $(1 + \alpha^*)$  — нормировочный множитель. Используемый в этом выражении параметр  $\alpha^*$  определяется через величину уровня обращения  $A_T$ :

$$\alpha^* = (10^{A_T + \Delta} - 1)^{-1} \quad (7)$$

где  $\Delta$  — малый по величине параметр алгоритма, который был введен для исключения неопределенности, возникающей при восстановлении значений  $A_z$ , достигающих уровня обращения  $A_T$ .

Типичное значение сходимости результатов измерения при абсорбционностях более 0.1 Б·с составляет 1-3%. Исходя из этого можно сформулировать критерий успешной линейаризации: ОСО пересчитанных значений абсорбционности от линейной зависимости, рассчитанной по начальному наклону, не должно превышать 5%.

Измерения проводились с использованием спектрометра модель 4100ZL производства компании Perkin-Elmer. В качестве источников света использовались одноэлементные спектральные лампы с полым катодом Intensitron производства фирмы Perkin-Elmer (Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Sb), а также ЛПК ЛТ-2 (Россия) для Fe.

Рабочие растворы готовили методом последовательного разбавления растворов с концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup> с использованием аналитических весов. Фактор разбавления для каждого следующего раствора составлял 1.3–1.5. Такая процедура приготовления градуировочных растворов позволила оценить эффективность линейаризации градуировочных графиков во всем аналитическом диапазоне, охватывающем несколько порядков изменения массы аналита выше предела обнаружения.

Процедура обработки результатов проводилась специальной компьютерной программой. Для калибровки использовались три градуировочных раствора. По двум из них, амплитуда которых не превышала половины уровня обращения  $A_T$ , определялась величина характеристической массы. Относительное стандартное отклонение определения  $m_0$  при такой процедуре составляло 1-3%. Сигналы для третьего раствора, соответствующие обращенному абсорбционному импульсу с глубиной провала около 0.5  $A_T$ , использовали для определения параметров алгоритма линейаризации  $A_T$  и  $\Delta$ . Остальные градуировочные растворы использовались для проверки эффективности процедуры линейаризации по отклонению между введенным и измеренным значениями массы аналита (метод «введено-найдено»).

Для оценки эффективности линейаризации были использованы стандартные условия измерения, рекомендуемые производителем спектрометра. Представленные в табл. 3 результаты показывают, что для многих элементов (Ag, Bi, Cd, Mn, Ni и Pb) при этом

наблюдается существенное (до 20 – 30%) отклонение восстановленных сигналов от линейного графика, построенного по трем калибровочным растворам.

**Табл. 3.** Линеаризация в стандартных условиях

Элемент	Линия (нм)	Щель (нм)	Ток (мА)	Энергия	$A_r$ (Б)	$m_0$ (пг)	Макс.отклонение (%)
Ag	328.1	0.7	10	66	1.84	3.0	- 17
Au	242.8	0.7	10	53	1.34	13.9	- 4.6
Bi	306.8	0.2	10	58	1.79	82.5	- 24
Cd	228.8	0.7	4	55	0.66	1.4	- 18
Co	242.5	0.2	30	56	0.96	19.0	- 5.9
Cu	327.4	0.7	15	69	0.84	14.3	4.7
Fe	248.3	0.2	25	51	0.72	6.2	- 5.8
Mn	279.5	0.2	20	61	1.25	3.1	- 18
Ni	232.0	0.2	25	57	0.64	20.3	- 27
Pb	283.3	0.7	10	66	1.33	13.9	- 29
Sb	217.6	0.7	15	53	0.29	33.7	- 4.7

Очевидно, что используемая для восстановления сигналов кривая неадекватно описывает реальную концентрационную кривую, а именно: она сдвинута относительно реальной в сторону меньших значений  $A_0$ .

#### ГЛАВА 4. Усовершенствование алгоритма линеаризации

С целью улучшения эффективности линеаризации условия проведения измерений были изменены таким образом, чтобы совместить реальную и аппроксимирующую концентрационные кривые. Теоретический анализ показал, что для этого необходимо уменьшить самопоглощение и увеличить долю неабсорбируемого излучения в источнике света. Поэтому были выполнены повторные измерения при больших щелях и меньших токах через ЛПК. Результаты этих измерений представлены в таб. 4. Проведение измерений в измененных условиях для Ni оказалось невозможным ввиду недостаточной интенсивности ЛПК.

**Табл. 4.** Линеаризация в оптимальных условиях измерения

Элемент	Линия (нм)	Щель (нм)	Ток (мА)	Энергия	$A_r$ (Б)	$\Delta$	$m_0$ (пг)	Макс. отклонение (%)
Ag	328.1	2.0	6	64	1.63	0.008	3.1	- 5.6
Au	242.8	2.0	10	59	1.08	0.020	14.7	- 4.3
Bi	306.8	2.0	5	62	0.63	0.010	83.5	- 3.4
Cd	228.8	2.0	3	56	0.67	0.007	1.1	- 3.8
Co	242.5	0.2	30	56	0.96	0.008	19.0	- 3.0
Cu	327.4	0.7	15	69	0.84	0.022	14.3	- 2.9
Fe	248.3	0.2	25	51	0.72	0.011	6.2	- 5.3
Mn	279.5	2.0	5	61	0.83	0.012	3.0	- 4.0
Pb	283.3	2.0	5	61	0.79	0.010	14.0	- 4.4
Sb	217.6	0.2	15	40	0.83	0.012	23.1	- 5.6

Наиболее существенным результатом данного этапа теоретического и экспериментального исследования является выявление причин систематических

отклонений восстановленных сигналов от линейного графика и разработка приемов, позволяющих устранить или уменьшить эти отклонения.

Увеличение щели спектрометра и снижение тока через источник света против рекомендуемых значений позволило снизить систематическое отклонение калибровочного графика от линейного для импульсов, достигающих уровня обращения  $A_r$ , по крайней мере, до 6%.

Несмотря на то, что в результате данного этапа исследования удалось путем вариации условий измерения и оптимизации величины параметра  $\Delta$  добиться достаточно высокой эффективности линеаризации для всех исследованных элементов, за исключением Ni, эту проблему нельзя считать полностью решенной.

Использованный алгоритм линеаризации в комбинации с измененными (относительно рекомендованных) условиями измерений позволил частично решить проблему линеаризации градуировочных графиков. Вместе с тем для элементов с несколькими близлежащими резонансными линиями (в частности, для Ni) этот прием не может быть использован. Такой подход еще в большей степени неэффективен для тех элементов, у которых кривизна калибровочных кривых связана с зависящими от массы химическими эффектами. Целью следующего этапа работы являлось усовершенствование алгоритма расчета таким образом, что бы сделать его универсальным и применимым к условиям реальных измерений.

С целью более детального описания концентрационной кривой, в выражение (6) был введен второй варьируемый параметр  $\beta$ , позволяющий “сжимать” или “растягивать” верхнюю часть аппроксимирующей кривой вдоль оси  $A_0$ . Для этого величина  $A_0$  в формуле (6) заменена на промежуточную величину  $A_0'$ , которая является функцией  $A_0$  и  $\beta$ :

$$A_0' = A_0 / (1 + \beta A_0), \quad (8)$$

Отсюда:

$$A_0 = A_0' / (1 - \beta A_0') \quad (9)$$

Значение параметра  $\beta$  может быть рассчитано по формуле:

$$\beta = 1 / (A_0')_{\max} . \quad (10)$$

Для определения параметра  $\beta$  желательно использовать импульс абсорбции с высотой, приближающейся к  $A_r$ , например, равной  $0.99A_r$ . Этот импульс определяет верхнюю границу аналитической области в том случае, когда измерения ограничены абсорбционными импульсами без провала. Величина параметра  $\beta$  выбирается, исходя из условия сохранения линейности калибровки до верхней границы области.

Экспериментальная процедура на данном этапе была аналогична процедуре, описанной в главе 3. Для калибровки использовались 3 раствора (из 10–15). Растворы № 1 и № 2, лежащие в линейной области (амплитуда сигнала менее 0.5 от уровня обращения  $A_r$ ), использовались для определения чувствительности (расчета характеристической массы  $m_0$ ). Раствор № 3 использовался для расчета параметра  $\beta$ . Для определения величины уровня обращения использовались сигналы с величиной провала 0.2–0.8 от  $A_r$ .

Процедура калибровки включала несколько стадий. На первой стадии определялось значение параметра  $A_r$ . Для этого проводили 4–5 последовательных измерений калибровочного раствора № 4 с использованием отдельной графитовой печи.

На второй стадии после установки рабочей графитовой печи проводились измерения для холостой пробы и двух стандартов для определения величины характеристической

массы  $m_0$ . По результатам этих измерений рассчитывались величина  $m_0$  и концентрация калибровочного раствора для определения параметра  $\beta$ .

На третьей стадии калибровки проводились измерения для третьего калибровочного раствора, который выбирался из приготовленных рабочих растворов с концентрацией, максимально близкой к полученной расчетной величине.

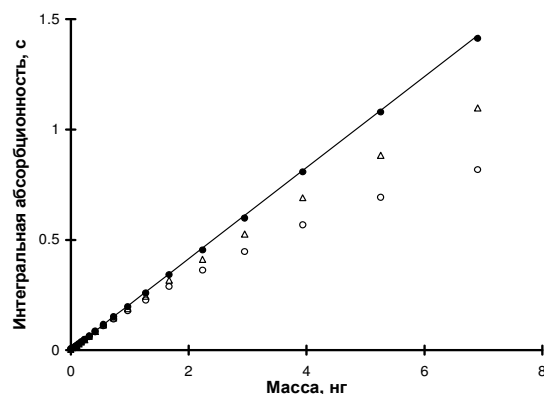


Рис. 3. Калибровочный график для Ni:

- (o) исходные данные;
- (Δ) после пересчета с  $\beta=0$ ;
- (●) после пересчета с  $\beta=0.30$ .

Эффективность алгоритма линеаризации во всем рабочем диапазоне оценивалась по результатам измерения растворов с известной концентрацией. Для этого с помощью найденных значений параметров  $A_r$  и  $\beta$  были пересчитаны соответствующие абсорбционные импульсы. Найденные значения массы аналита, рассчитанные с использованием  $m_0$  и интегральных значений абсорбционности восстановленных импульсов с учетом поправки холостого опыта, сравнивались с введенными (известными) значениями. На рис. 3 в качестве примера приведены результаты для Ni.

В табл. 5 представлены условия и результаты линеаризации для 20 элементов.

Табл. 5. Условия измерения и параметры линеаризации

Линия нм	Щель, нм	$A_r$ , Б	$\beta$	$Q_{A_0} / \text{Б} \cdot \text{с}$		Диапазон		
				мин <sup>1</sup>	мак <sup>2</sup>	линеаризованный <sup>3</sup>	динамический <sup>4</sup>	
Ag	328.1	0.2	1.49	0.10	0.212	2.05	10	470
Al	309.3	0.2	0.83	0.39	0.042	1.08	26	250
As <sup>5</sup>	193.7	2.0	1.94	0.09	0.517	3.72	7.2	850
Au	242.8	0.2	1.59	0.05	0.282	0.97	3.4	220
Be	234.9	0.2	0.85	-0.40	-	0.29	-	70
Bi	306.8	0.2	1.75	0.16	0.153	0.84	5.5	190
Cd	228.8	0.7	0.66	0.12	0.035	0.55	16	120
Cd <sup>5</sup>	228.8	0.2	2.18	0.10	0.146	0.76	5.2	170
Co	242.5	0.2	0.96	0.08	0.113	0.98	8.6	220
Cr	357.9	0.7	1.36	0.05	0.251	1.22	4.8	280
Cu	327.4	0.2	1.61	0.12	0.475	3.12	6.6	710
Fe	248.3	0.2	0.72	0.06	0.076	0.91	12	210
Mn	279.5	0.2	1.25	0.15	0.072	1.41	20	320
Ni	232.0	0.2	0.64	0.30	0.122	1.66	14	380
Pb	283.3	0.2	1.46	0.23	0.094	1.15	12	260
Pb <sup>5</sup>	283.3	0.2	1.68	0.18	0.136	1.63	12	370
Sb	217.6	0.2	0.83	0.05	0.087	0.66	7.5	150
Se <sup>5</sup>	196.0	0.7	1.32	0.17	0.160	2.15	13	490
Sn <sup>5</sup>	286.3	0.2	3.17	-0.14	0.158	0.66	4.2	150
Sn <sup>5</sup>	286.3	2.0	0.86	-0.10	0.154	0.58	3.8	130
Tl	276.8	0.2	1.00	0.03	0.109	0.89	8.1	200
V	318.4	0.2	1.53	0.16	0.208	2.15	10	490
Zn	213.9	0.2	0.85	0.08	0.095	1.20	13	270

- 1 -  $(Q_{A_0})_{\min}$  соответствует сигналу, для которого различие между исходным и пересчитанным значением составляет 3%.
- 2 -  $(Q_{A_0})_{\max}$  соответствует сигналу, амплитуда которого приближается к величине уровня обращения (использовались для определения параметра  $\beta$ ).
- 3 - Соответствует отношению:  $(Q_{A_0})_{\min}/(Q_{A_0})_{\max}$ .
- 4 - Соответствует отношению:  $(Q_{A_0})_{\min}/0.0044$ .
- 5 - Измерения проводились с использованием высокочастотных ламп.

В целом эксперименты подтвердили возможность надежной линейзации калибровочных кривых с помощью предложенного двухпараметрического алгоритма описания концентрационной кривой. Ни в одном из исследованных случаев не было выявлено сколько-нибудь значимое систематическое отклонение точек от линейных графиков, превышающее типичную сходимость результатов (2–3%).

**Проверка работоспособности алгоритма.** Проверка работоспособности алгоритма линейзации методом "введено-найдено" проводилась на примере Pb для водного раствора и в присутствии матрицы - Pd и морской воды. Условия измерений и параметры линейзации ( $A_r$  и  $\beta$ ) соответствовали табл. 5. Для определения  $m_0$  использовались измерения для холостой пробы и одного градуировочного раствора. Во всех случаях отклонения пересчитанных сигналов от линейной зависимости не превышало 4%.

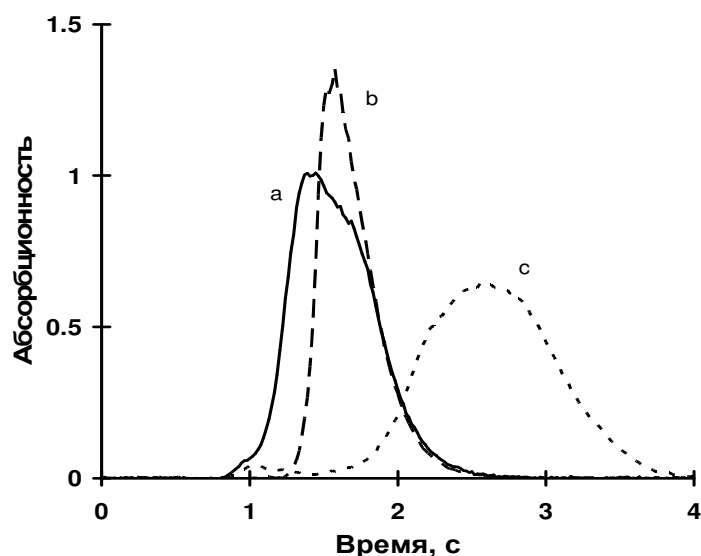
Алгоритм линейзации была использована при определении содержания Cu в жидкостях и тканях биологического происхождения на спектрометре Perkin Elmer Model 4100ZL. Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными, а так же со значениями, полученными на спектрометре Analytik Jena ZEE nit-650 с использованием 3-х полевого динамического режима зеемановского корректора (табл. 6).

**Табл. 6.** Сравнение результатов определения содержания меди в пробах тканей биологического происхождения.

Объект анализа	Содержание меди		
	PE Model 4100ZL	ZEE nit-650	Литературные данные
Сыворотка крови 10-дневных крыс, мкг/л	300±50	280±15	320±20
Сыворотка крови взрослых крыс, мкг/л	900±30	850±90	920±50
Печень 10-дневных крыс, нг/мг белка	1750±30	2000±100	-
Печень взрослых крыс, мкг/г ткани	20±2	18±1	20±4

**Изменение формы аналитического сигнала.** Для изучения влияния изменения формы абсорбционного импульса на результаты измерения был проведен модельный эксперимент по определению Pb в присутствии матриц NaCl или Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Калибровка проводилась по водным растворам. На рис. 4 приведены соответствующие этим матрицам абсорбционные импульсы Pb. При использовании алгоритма пересчета открываемость (отношение  $m_0$  в водном растворе к  $m_0$  в матрице) остается постоянной независимо от величины сигналов для обоих типов матрицы. Если алгоритм пересчета не использовался

(обрабатывались исходные сигналы), то открываемость в присутствии матрицы меняется с увеличением массы аналита.



**Рис. 4.** Влияние матрицы на форму сигнала для Pb:  
 (a) водный раствор;  
 (b) в присутствии 15 мкг NaCl;  
 (c) в присутствии 0.04 мкг Pd

В табл. 7 представлены результаты эксперимента, которые показывают зависимость открываемости от массы Pb для исходных (оригинальных) и пересчитанных данных.

Присутствие NaCl ускоряет испарение Pb и увеличивает тем самым амплитуду сигнала. Это приводит к выходу сигнала из линейного диапазона и к снижению открываемости. Добавление Pd, напротив, замедляет испарение Pb, задерживая импульсы в области линейности (рис. 4), что приводит к относительному росту открываемости.

**Табл. 7.** Влияние пересчета сигнала на величину открываемости при определении Pb в различных матрицах

Масса Pb, нг	Открываемость* (%)			
	В присутствии 15 мкг NaCl		В присутствии 0.04 мкг Pd	
	исходные	пересчитанные	исходные	пересчитанные
0.3	91	93	89	89
0.5	90	92	90	89
0.7	91	93	91	89
1.4	87	92	95	90
1.8	87	93	96	90
2.3	85	93	98	91
3.0	82	93	101	91
3.8	81	93	105	91
4.7	-	-	105	90
6.0	-	-	111	90

\* - Открываемость (Recovery)  $R = m_0^{H_2O} / m_0^{матрица}$

Приведенный пример показывает важность применения линеаризации (алгоритма пересчета импульса) при анализе реальных проб. В аналитической практике для рутинной (ежедневной) калибровки достаточно редко применяются стандартные образцы состава. Чаще всего аналитики используют для калибровки водные растворы и проводят оптимизацию условий измерения с целью минимизации влияния матрицы пробы на чувствительность измерений. Эта оптимизация проводится обычно в области малых

аналитических сигналов (в линейной области градуировочного графика) для того, чтобы можно было контролировать открываемость методом добавок. Данная процедура не позволяет избежать ошибок (занижения результатов) в тех случаях, когда матрица существенно изменяет форму аналитического сигнала (увеличивает амплитуду). Этот эффект становится заметным в области средних и высоких содержаний определяемых компонентов. Использование процедуры линеаризации (пересчета аналитических сигналов) в таких случаях не только расширяет возможности применения калибровки по методу добавок, но и исключает ошибки, связанные с влиянием матрицы на форму аналитического сигнала.

Наиболее существенным результатом данной работы является линеаризация калибровочных кривых во всей области изменения абсорбционного сигнала вплоть до уровня обращения с погрешностью, не превышающей случайный разброс результатов. Разработанный алгоритм применим для любых элементов при различных условиях измерения (токах через источник света и ширинах щели), в том числе и в тех случаях, когда кривизна калибровки частично вызвана зависящими от массы химическими эффектами и/или неоднородностью распределения атомов в поперечном сечении печи.

По сравнению с другими способами расширения динамического диапазона метод калибровки, основанный на технике восстановления формы импульсов, имеет ряд важных преимуществ.

(1) Возможность надежного использования метода добавок во всем аналитическом диапазоне, в том числе в области средних и больших сигналов, измеряемых с наибольшей фотометрической точностью.

(2) Независимость величины восстановленных сигналов от неконтролируемых изменений формы импульсов, связанных, например, с изменением состава матрицы или старением печи.

(3) Надежный и простой контроль кривизны концентрационной кривой с помощью параметра  $A_r$ , не зависящего от изменения чувствительности измерений. Этот контроль особенно важен при работе с таким пространственно неоднородным и нестабильным источником света, как высокочастотные лампы.

(4) Упрощение процедуры перекалибровки (ежедневного контроля чувствительности), необходимой для учета изменения чувствительности. Для линеаризованного графика возможна перекалибровка по одной единственной точке.

(5) Исключение влияния на чувствительность факторов, изменяющих форму аналитического сигнала.

(6) Возможность использования для калибровки единственного параметра  $m_0$  является важным шагом в развитии концепции абсолютного анализа.

## **ГЛАВА 5. Оценка величины предела обнаружения**

В предыдущих главах обсуждалась проблема расширения динамического диапазона в области высоких концентраций с использованием техники линеаризации градуировочной зависимости. В области низких концентраций динамический диапазон ограничен пределом обнаружения.

Предел обнаружения (ПО) является одной из важнейших характеристик аналитической процедуры и обычно становится объектом минимизации в процессе разработки методики.



Стандартная процедура определения величины ПО, рекомендованной IUPAC, включает проведение 20 повторных измерений малого сигнала абсорбции (вблизи предела обнаружения) с последующим расчетом ПО на основании величины стандартного отклонения. Для учета влияния матрицы на погрешность измерений при определении ПО целесообразно использовать анализируемый образец с малым содержанием определяемого элемента, а для оценки чувствительности проводить вторую серию измерений для образцов с известной концентрацией. Очевидно, что данная процедура определения ПО является весьма трудоемкой и длительной. Для аналитика важно иметь возможность оперативной оценки величины ПО, которая позволит заранее, до завершения полной процедуры оптимизации условий проведения измерений, оценить возможности методики и, соответственно, спланировать дальнейшую работу.

Стандартное отклонение малого сигнала интегральной абсорбции  $\Delta Q_A$ , а значит, и величина ПО, в основном, определяется фотометрической погрешностью измерения  $\Delta A_{\min}$ .

$$\Delta Q_A = \frac{\Delta A_{\min}}{\sqrt{f}} \cdot t_{\text{int}} \sqrt{\frac{1}{t_{\text{int}}} + \frac{1}{t_{\text{вос}}}}, \quad (11)$$

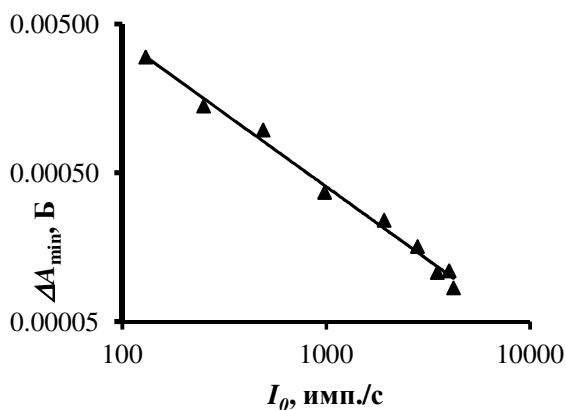
где  $f$  - число измерений абсорбции в секунду,  $t_{\text{int}}$  - время интегрирования,  $t_{\text{вос}}$  - время зануления.

Величина фотометрической погрешности является функцией интенсивности источника излучения ( $I_0$ ):

$$\Delta A_{\min} = f(I_0) \quad (12)$$

Для спектрометров в системе регистрации которых используется полупроводниковый детектор возможно непосредственное измерение интенсивности светового потока.

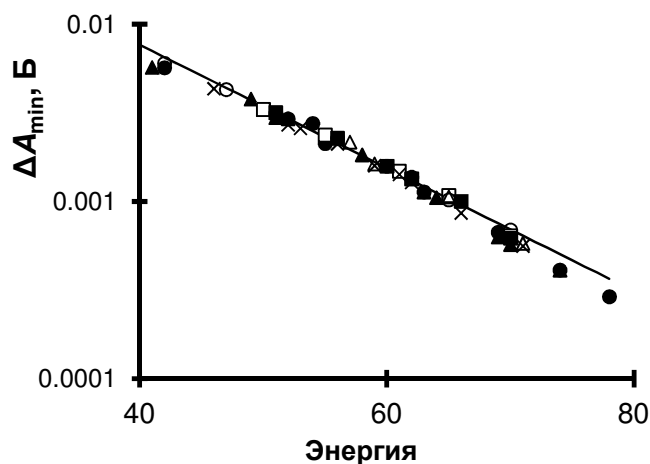
На Рис. 5 приведена зависимость фотометрической погрешности  $\Delta A_{\min}$  от интенсивности ЛПК  $I_0$  (Cr, 357.9 нм), полученная на спектрометре SIMAA-6000 (Perkin Elmer).



**Рис. 5.** Зависимость фотометрической погрешности  $\Delta A_{\min}$  от интенсивности ЛПК  $I_0$  для PE SIMAA-6000.

Для спектрометров, в системе регистрации которых используется ФЭУ невозможно прямое измерение интенсивности источника света. В этом случае для оценки величины предела обнаружения необходимо экспериментально найти зависимость фотометрической ошибки от интенсивности излучения источника (в качестве параметра, связанного с интенсивностью может быть использована величина напряжения ФЭУ) путем расчета величины стандартного отклонения при измерении нулевой абсорбционности (шумовой дорожки) и аппроксимации полученной зависимости.

В спектрометрах фирмы Perkin-Elmer величина интенсивности светового потока непосредственно не измеряется, но с ней связан показываемый на табло прибора или экране компьютера параметр  $E$  (энергия), который рассчитывается программой с использованием напряжения на ФЭУ.



**Рис. 5.** Зависимость фотометрической погрешности  $\Delta A_{\min}$  от энергии  $E$  для PE Model 4100ZL

Результаты измерения такой зависимости для спектрометра PE Model 4100ZL представлены на Рис. 6. Точки - экспериментальные данные для разных ламп и длин волн, прямая - аппроксимирующая зависимость. В этом случае уравнение (12) принимает вид:

$$\Delta A_{\min} = 0.19 \cdot 10^{-E/29} \quad (14)$$

Величина предела обнаружения аналитического сигнала ( $DL$ ) может быть рассчитана по следующей формуле (с учетом  $f=54$  Гц):

$$DL = 0.076 \cdot 10^{-E/29} \cdot t_{\text{int}} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_{\text{int}}} + \frac{1}{t_{\text{вос}}}} \quad (15)$$

где  $E$  – параметр «энергия» из программного обеспечения спектрометра,  $t_{\text{int}}$  – время интегрирования,  $t_{\text{вос}}$  – время зануления. В таб. 8 представлены экспериментально измеренные и рассчитанные (уравнение 15) величины пределов обнаружения (ПО) для десяти элементов. Различия между рассчитанными и измеренными величинами не превышают 20 %.

**Табл. 8.** Сравнение экспериментально измеренных величин ПО и величин, рассчитанных с использованием уравнения (14)

Линия (нм)	$E$	$t_{\text{int}}$ (с)	ПО ( $3\sigma$ ) / (мБ·с)	
			Эксперимент	Расчет
Ag 328.1	70	1.0	0.27	0.32
Al 309.3	67	0.4	0.21	0.24
Bi 306.9	71	0.8	0.30	0.26
Cd 228.8	66	0.8	0.39	0.39
Cr 357.9	68	0.5	0.21	0.25
Cu 324.8	67	1.0	0.39	0.41
In 325.6	67	1.0	0.33	0.41
Pb 283.3	72	0.6	0.27	0.20
Sb 231.1	62	1.0	0.57	0.61
V 318.4	56	1.7	1.59	1.34

В присутствии значимого неселективного поглощения оно оказывает влияние на точность фотометрирования. В этом случае уравнение (15) принимает вид:

$$DL = 0.076 \cdot 10^{-E/29} \cdot t_{\text{int}} \cdot \sqrt{\frac{10^{\bar{A}_{\text{bg}}}}{t_{\text{int}}} + \frac{1}{t_{\text{вос}}}} \quad (16)$$

где  $\tilde{A}_{bg}$  - средне-взвешенная величина неселективного поглощения.

Для определения средне взвешенного значения неселективного поглощения было использовано следующее выражение:

$$\tilde{A}_{bg} = [A_{bg}^{\max} + \bar{A}_{bg}] / 2 \quad (17)$$

где  $A_{bg}^{\max}$  максимальная величина неселективного поглощения, а  $\bar{A}_{bg}$  - средний уровень неселективного поглощения

$$\bar{A}_{bg} = Q_{bg} / t_{int} \quad (18)$$

где  $Q_{bg}$  - интегральная величина неселективного поглощения.

В табл. 9 приведены результаты экспериментального определения и теоретических расчетов величин пределов обнаружения, выполненных по формулам (15) и (16).

**Табл. 9.** Сравнение экспериментально измеренных величин предела обнаружения ( $DL$ ) и величин, рассчитанных с использованием уравнений (15) и (16)

Элемент (матрица)	$E$	$t_{int}$ (с)	$Q_{bg}$ (Б·с)	$A_{bg}^{\max}$ (Б)	$\tilde{A}_{bg}$ (Б)	$DL (3\sigma) / (\text{МБ}\cdot\text{с})$		
						Эксп.	Расчет (15)	Расчет (16)
Cd (NaCl)	60	0.8	0.35	0.95	0.70	1.4	0.6	1.3
Cd (морская вода)	60	0.9	0.22	0.55	0.40	1.0	0.6	0.9
Pb (морская вода)	66	1.5	0.45	0.45	0.30	1.5	0.6	1.2

Как видно из представленных данных, формула (16) дает значительно меньшее расхождение между экспериментом и расчетом. Таким образом, данный алгоритм может быть использован для оценки фотометрической ошибки и величины предела обнаружения в присутствии неселективного поглощения.

В том случае, если программное обеспечение спектрометра не позволяет проводить экспорт измеряемых сигналов в цифровой форме для расчета величины  $\Delta A_{\min}$  могут быть использованы результаты измерения величины стандартного отклонения интегральной абсорбционности  $\Delta Q_A$ . Для расчета  $\Delta A_{\min}$  используется выражение (19), полученное преобразованием уравнения (11).

$$\Delta A_{\min} = (\Delta Q_A \sqrt{f}) / \left( t_{int} \sqrt{1/t_{int} + 1/t_{boc}} \right) \quad (19)$$

Для нахождения зависимости  $\Delta A_{\min} = f(I_0)$  с использованием уравнения (19) были проведены измерения на спектрометре ZEE nit-650P (Analytik Jena, Германия). В качестве характеристики интенсивности светового потока использовалась величина напряжения на ФЭУ, показываемая программным обеспечением прибора. Путем аппроксимации экспериментальных результатов было получено выражение (20), связывающее фотометрическую ошибку ( $\Delta A_{\min}$ ) и напряжение на ФЭУ ( $U$ ) для спектрометров Analytik Jena.

$$\Delta A_{\min} = 0.0002 \cdot e^{0.0085 \cdot U} \quad (20)$$

Поскольку фотометрические шумы системы регистрации зависят в основном от типа используемого ФЭУ и особенностей конструкции электронных компонентов системы регистрации, данное выражение может быть использовано для всех однотипных спектрометров данного производителя. В системах регистрации спектрометров Analytik Jena с электротермическим атомизатором используется ФЭУ Hamamatsu модели R928. Таким образом, в этом случае для оценки величины предела обнаружения может быть использовано следующее выражение:

$$DL=0.00002 \cdot e^{0.0085 \cdot U} \cdot t_{\text{int}} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_{\text{int}}} + \frac{1}{t_{\text{boc}}}} \quad (21)$$

Для учета влияния неселективного поглощения на величину предела обнаружения может использоваться выражение, аналогичное уравнению (16).

**Таб. 10.** Сравнение экспериментально измеренных величин пределов обнаружения и величин, рассчитанных с использованием уравнения (21) для спектрометров серий ZEEnit и novAA.

Спектрометр	Линия, нм	U, В	t <sub>boc</sub> , с	t <sub>int</sub> , С	ПО (3σ) / мБ·с	
					Эксперимент	Расчет (21)
ZEEnit-600	Cd 228.8	300	3.0	3.0	1.4	2.0
	Pb 217.0	300	4.0	4.0	1.8	2.2
	Ni 232.0	319	5.0	5.0	2.3	2.8
	Mn 259.5	369	3.0	3.0	2.7	3.3
ZEEnit-600	Al 309.3	300	2.0	2.0	1.6	1.5
	Cd 228.8	230	3.0	3.0	0.78	1.1
	Pb 217.0	328	4.0	4.0	3.0	3.0
	Se 196.0	380	5.0	5.0	5.4	4.8
	Sn 224.6	322	3.0	3.0	1.8	2.3
ZEEnit-650	As 193.7	385	4.0	4.0	4.2	4.5
	As 193.7	525	4.0	4.0	14	15
	Cd 228.8	285	2.0	2.0	1.7	1.4
	Pb 217.0	390	3.0	3.0	3.6	3.9
	Pb 283.3	303	3.0	3.0	1.4	1.9
	Ni 232.0	403	5.0	5.0	5.7	5.7
	Hg 253.7	280	2.0	2.0	1.3	1.3
ZEEnit-650P	Cd 228.8	275	3.0	2.5	1.0	1.3
	Mn 279.5	282	3.0	3.0	1.2	1.6
	Cr 357.9	238	3.0	4.5	1.4	1.5
ZEEnit-700P	Pb 283.3	312	3.0	3.0	1.6	2.1
	Cu 324.7	276	3.0	4.0	1.4	1.9
ZEEnit-700P	Cd 228.8	294	3.0	3.5	2.2	2.0
ZEEnit-700P	Pb 283.3	366	5.0	2.5	2.8	2.6
	As 193.7	445	5.0	2.5	6.6	5.1
novAA-400P	Cd 228.8	316	3.0	3.0	2.6	2.2
	Cu 324.7	299	3.0	3.0	2.0	1.9
	Pb 283.3	279	3.0	5.0	2.9	2.3
	Zn 213.9	335	3.0	3.0	3.0	2.5
novAA-410G	Al 309.3	362	5.0	4.0	4.2	3.5
	Ni 232.0	418	5.0	4.0	7.0	5.6

В таблице 10 представлены экспериментально измеренные и рассчитанные величины пределов обнаружения для различных спектрометров серий ZEEnit и novAA.

Измерения проводились для семи спектрометров серии ZEEnit моделей 600, 600P, 650, 650P и 700P, выпущенных в период с 2008 до 2012 год, а так же спектрометров серии novAA моделей 400P (2014 года) и 410G (2007 года). В системе регистрации всех спектрометров используется ФЭУ модели R 928 (Hamamatsu, Япония). Предел обнаружения определялся по 3- $\sigma$  критерию как утроенное стандартное отклонение для 15 параллельных измерений сигнала для дистиллированной воды. Различие между измеренными и рассчитанными с использованием уравнения (21) величинами предела обнаружения не превышает 30%.

Ограничением предлагаемого метода является тот, что на величину погрешности измерения могут оказывать влияние и другие факторы, которые не учитываются при расчете, например, шумы, связанные с радиацией от стенок нагретой печи. В этом случае можно ожидать более значительное, чем 30%, расхождение между теоретически рассчитанными и экспериментально измеренными пределами обнаружения.

Величина концентрационного предела обнаружения (по 3- $\sigma$  критерию)  $C_{DL}$  (мкг/л) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$C_{DL} = \frac{3 \cdot m_0 \cdot DL}{V \cdot 0.0044}, \quad (22)$$

где  $m_0$  - характеристическая масса (пг), а  $V$  - объем дозировки (мкл).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен алгоритм линеаризации калибровочных кривых во всей области изменения абсорбционного сигнала вплоть до уровня обращения с погрешностью, не превышающей сходимость результатов. Разработанный алгоритм применим для любых элементов при различных условиях измерения (токах через источник света и ширинах щели), в том числе и в тех случаях, когда кривизна калибровки частично вызвана зависящими от массы химическими эффектами. С помощью предложенного алгоритма была успешно проведена линеаризация градуировочных графиков для 20 элементов. Показана работоспособность предложенного алгоритма линеаризации при изменении формы аналитического сигнала в присутствии матрицы, а так же при анализе реальных пробах биологического происхождения.
2. В результате теоретического и экспериментального исследования фотометрической погрешности измерения малых сигналов предложен простой метод, позволяющий с помощью полуэмпирического выражения оценить величину предела обнаружения с погрешностью менее 30%. Метод основан на учете условий измерения: интенсивности светового потока, времени зануления, времени интегрирования и величины неселективного поглощения. Использование данного метода позволяет сократить время и упростить процедуру оптимизации условий измерения с целью снижения пределов обнаружения.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. L'vov B. V., Polzik L. K., Borodin A. V., Dyakov A. O. and Novichikhin A. V., "Detection limits in Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry"// *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10 (1995), p. 703–709.
2. L'vov B. V., Polzik L. K., Novichikhin A. V., Borodin A. V., Dyakov A. O., "Effectiveness of linearization of calibration curves in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry"// *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995), p. 1757–1768.
3. Novichikhin A. V., Polzik L. K., Borodin A. V., Dyakov A. O. and L'vov B. V. "Computer program of absorption signals processing for optimization of analysis by Zeeman ETAAS"// 2nd European Furnace Symposium, St Petersburg, Russia, May 26–30, 1996.
4. Borodin A. V., Polzik L. K., Novichikhin A. V., Dyakov A. O. and L'vov B. V. "Measurements at the detection limit level in ETAAS"// 2nd European Furnace Symposium, St Petersburg, Russia, May 26–30, 1996.
5. L'vov B. V., Polzik L. K., Novichikhin A. V., Borodin A. V., Dyakov A. O., "Improved algorithm for linearization of calibration graphs in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry"// *Spectrochimica Acta Part B* 51 (1996), p. 609–618.
6. Polzik L. K., Novichikhin A. V., Borodin A. V., Dyakov A. O., "Computer processing of absorption signal for Zeeman ET-AAS"// *Modern aspects of analytical chemistry*, 5th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium, March 16–21, 1997.
7. Дьяков А. О., Львов Б. В., Новиков Е. В., "Экспрессная оценка и оптимизация предела обнаружения в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии"// *Аналитика и контроль*, 2014, Т. 18, №2, С. 130-135.