

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

*Никита Анатольевич Колосов*

Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, студент; Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, тел. (923)248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

*Светлана Сергеевна Болдова*

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, инженер; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, тел. (953)792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

Широко распространенный в настоящее время традиционный метод атомно-абсорбционного спектрального анализа (метод Уолша) является последовательным, так как для определения каждого элемента в составе пробы требует использования своего селективного источника света и перестройки длины волны монохроматора. Наличие данного факта серьезно уменьшает производительность анализа, однако, данный метод практически полностью исключает возникновение проблем, связанных со спектральными наложениями.

При использовании метода атомно-абсорбционного спектрального анализа с источником непрерывного спектра и спектрометром низкого разрешения для одновременного анализа многоэлементных проб неизбежны спектральные наложения аналитических линий элементов, содержащихся в анализируемом веществе. Для проведения корректного качественного и количественного анализа необходимо с достаточной точностью идентифицировать, разделять и учитывать спектральные наложения на основные аналитические линии элементов, содержащихся в пробе. В данной работе представлено применение метода идентификации и учета влияния спектральных наложений на спектральном комплексе «Колибри-ААС».

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), источник непрерывного спектра, многоэлементный анализ, спектральные наложения, форма Фойта, таблица Менделеева.

## **RESEARCH OF INFLUENCE OF SPECTRAL HINDRANCES ON RESULTS OF DEFINITION OF ELEMENTS FOR THE ATOMIC-ABSORPTION SPECTRAL ANALYSIS WITH CONTINUOUS SPECTRUM SOURCE**

*Nikita A. Kolosov*

Novosibirsk State Technical University, 20, Prospect K. Marx St., Novosibirsk, 630073, Russia, Student; Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, phone: (923)248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

*Svetlana S. Boldova*

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, Engineer; LLC "VMK-Optoelektronika", 1, Prospect Akademik Koptyug St., Novosibirsk, 630090, Russia, phone: (953)792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

The traditional widespread method for the atomic-absorption spectral analysis (Walsh's method) now is consecutive since demands use of the selective light source and reorganization of wavelength of the monochromator for definition of each element as a part of test. This fact seriously reduces analysis productivity, however, this method almost completely excludes emergence of the problems connected with spectral hindrances.

Using a method of the atomic-absorption spectral analysis with a continuous spectrum source and a spectrometer with low resolution for the simultaneous analysis of multielement samples, spectral hindrances of analytical lines of the elements which are contained in the analyzed substance are inevitable. For carrying out the correct qualitative and quantitative analysis it is necessary to identify, to divide and to consider spectral hindrances. In this work we presented application of a method of identification and accounting of spectral hindrances on a spectral complex of low resolution "Kolibri-AAS".

**Key words:** atomic-absorption spectral analysis, continuous spectrum source, simultaneous analysis of multielement samples, spectral hindrances, Voight's form, periodic table.

### *Введение*

Спектры поглощения существенно беднее эмиссионных спектров, так как содержат атомные линии только первой степени ионизации [1–2]. Благодаря этому возможна регистрация спектров спектрометром, содержащим одну линейку фотодиодов и имеющим невысокое разрешение [3–4]. Такой спектрометр имеет компактные размеры и невысокую стоимость [5–6]. Однако при его использовании неизбежны спектральные наложения на аналитические линии определяемых элементов существенно менее чувствительных линий мешающих элементов, содержащихся в анализируемом веществе [7–8]. При превышении определенного уровня концентрации мешающего элемента появляется ошибка в анализе определяемого элемента. Для проведения корректного анализа с использованием такого спектрометра необходимо с достаточной точностью идентифицировать, разделять и учитывать спектральные помехи [9–10].

Целью данной работы является проверка возможности использования спектрометра низкого разрешения для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа с источником непрерывного спектра.

### *Методы и материалы*

*База данных спектральных линий для ААС.* В данной работе для идентификации аналитических линий элементов таблицы Менделеева использовалась база данных «Поглощение» [11–14]. Для идентификации линий, в силу своей низкой чувствительности не отображенных в данной базе, использовались базы данных для атомно-эмиссионного спектрального анализа с учетом только первой степени ионизации.

*Схема установки.* Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрального комплекса низкого разрешения «Колибри-ААС» [15–16] приведена на рис. 1.

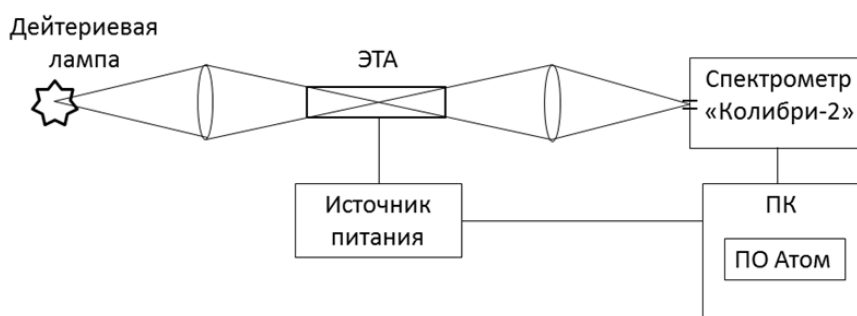


Рис. 1. Принципиальная схема спектрометра «Колибри-ААС»

Он включает в себя дейтериевую лампу в качестве источника непрерывного спектра [17], электротермический атомизатор [18] и спектрометр «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном – 190–360 нм и разрешением 0,1 нм. Управление спектрометром и источником питания атомизатора осуществлялось через персональный компьютер с программным обеспечением «Атом 3.3».

### *Измерение и расчет сигналов*

Анализ производится следующим образом. В электротермический атомизатор (ЭТА) дозируется жидкая проба, которая высушивается, из нее производится отгонка матрицы, после чего, сухой остаток переводится в состояние атомного пара [19–22]. Излучение дейтериевой лампы, проходя через поглощающий слой парообразных атомов, ослабляется на резонансных линиях элементов, содержащихся в пробе, и регистрируется спектрометром. На завершающем этапе производится очистка печи для дальнейшей работы.

Учет фонового поглощения и расчет сигналов поглощения аналитических линий подробно описан в статье [23]. Спектрометр регистрирует спектр источника излучения до атомизации ( $I_0$ ) и во время атомизации ( $I$ ). Поглощение вычисляется согласно формуле:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}.$$

*Идентификация и учет влияния спектральных наложений.* На спектрометре высокого разрешения «Гранд-ААС» зарегистрирован спектр пробы М-5, включающий в себя следующие элементы: 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, Zn. Разрешение спектрометра составляло 0,012 нм в спектральном диапазоне 190–360 нм. Данный спектр был наложен на спектр пробы М-5, зарегистрированный спектрометром «Колибри-ААС». На рис. 2 видно, что разрешенные линии элементов в спектре высокого разрешения (Ni 350,08; Ba 350,11; Co 350,22; Co 350,26) сливаются в одну линию в спектре низкого разрешения.

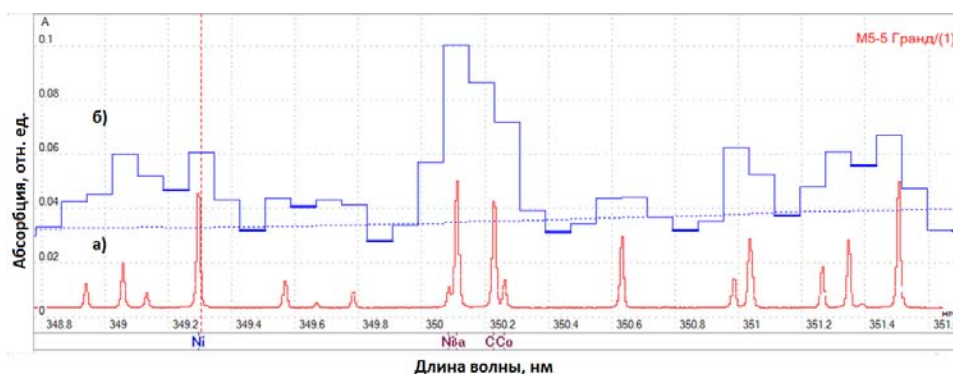


Рис. 2. Пример спектральных наложений:

а) спектр высокого разрешения; б) спектр низкого разрешения

Одним из встроенных механизмов устранения влияния спектральных наложений в ПО «Атом 3.3» является способ вычисления интенсивности линии «форма». «Форма» выделяет контуры аналитической линии и мешающей линии с помощью аппроксимации их контуром Фойта (Voigt) (рис. 3а, 3б). Контур Фойта представляет собой комбинацию гауссова распределения в центре линии и лоренцевского распределения на краях линии. В результате, при расчете сигнала от основной линии вклад от мешающей линии не учитывается.

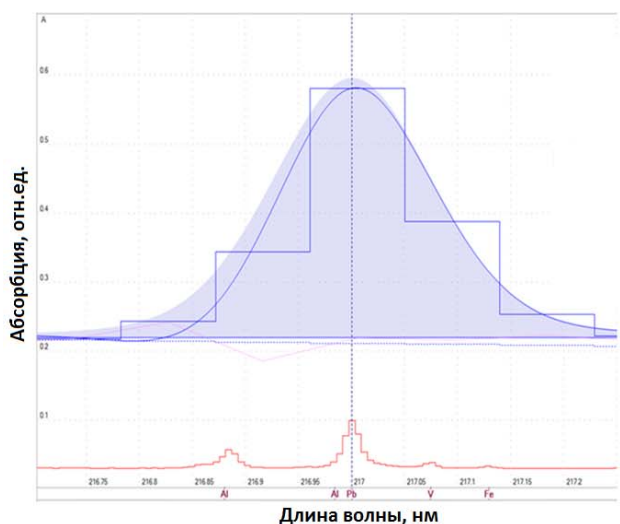


Рис. 3а. Аппроксимация основной аналитической линии свинца контуром Фойта

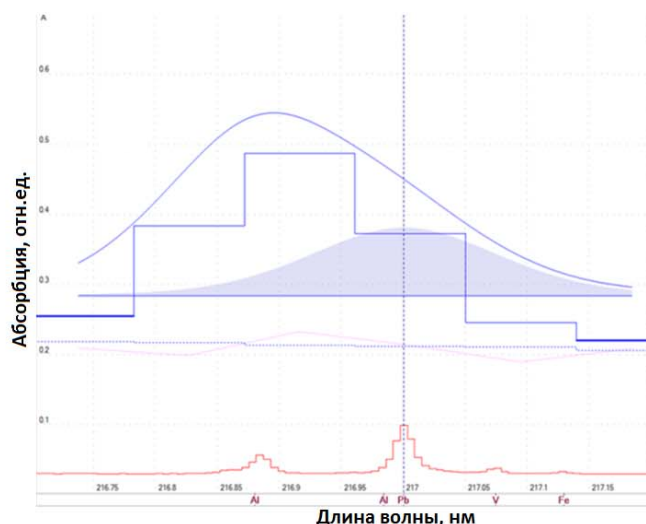


Рис. 3б. Анализ основной аналитической линии свинца без учета влияния мешающей линии алюминия

### ***Ограничения работы алгоритма «Форма»***

Применение данного алгоритма не возможно при наличии спектрального наложения в пределах одного элемента фотоприемника в низком разрешении,

так как для привязки аппроксимированного контура используется центр фотодиода.

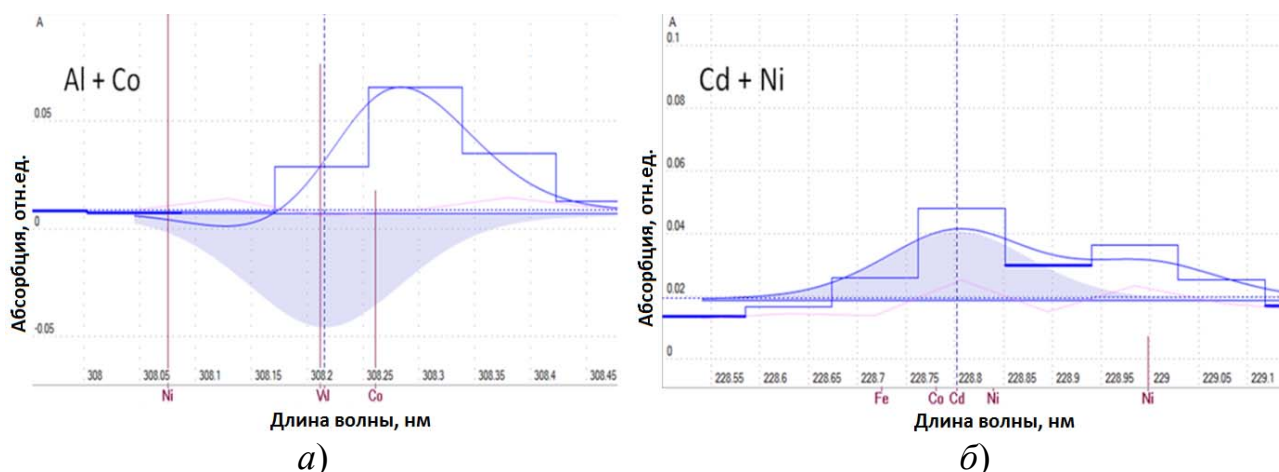


Рис. 4. Наличие спектрального наложения:  
 а) на соседних фотодиодах; б) через один фотодиод

Также имеются сложности в случаях спектральных наложений на соседних фотодиодах Al 308,21 и Co 308,26 (рис. 4, а) и через один фотодиод Cd 228,80 и никеля Ni 228,99 (рис. 4, б). Для проверки правильности работы алгоритма регистрировались спектры смеси двух элементов и спектры одноэлементных растворов. Значения поглощения смеси и одноэлементного раствора не должны существенно отличаться.

### Результаты

Из табл. 1 следует, что алгоритм «Форма» не справляется со своей задачей в случае спектральных наложений на соседних фотодиодах.

Таблица 1

Средние значения величин поглощения по 3-м параллельным измерениям

	Al (308,21)	Co (308,26)
Al+Co	-4,96	8,91
Co	-2,67	6,00
Al	-0,111	2,13

В случае наличия спектральных наложений через один фотодиод алгоритм работает более корректно, при анализе кадмия вклад от мешающей линии никеля в момент времени его атомизации не учитывается. Это подтверждается данными из табл. 2.

Таблица 2

Средние значения величин поглощения по 3-м параллельным измерениям

	<b>Cd(228,80)</b>	<b>Ni(228,99)</b>
Cd+Ni	8,90	1,58
Ni	0,796	1,80
Cd	8,97	-0,925

По результатам работы все элементы таблицы Менделеева, представленные в пробе М-5 можно условно разделить на 5 групп (табл. 3).

Таблица 3

Возможности «Колибри-ААС» для многоэлементного анализа

Спектральные наложения на основные аналитические линии отсутствуют	Mn, Na, V, Zn
Возможно использование менее чувствительных линий, не подверженных спектральным наложениям	Ba, Fe
Возможен учет спектральных наложений с помощью алгоритма «форма»(на основных аналитических линиях)	Ag, Al, Cr, In, Mg, Tl
Возможен учет спектральных наложений с помощью алгоритма «форма» (на менее чувствительных линиях)	Cd, Co, Cu, Ni, Sr, Ga
Нет линий свободных от спектральных наложений, алгоритм «форма» не помогает	As, Be, Bi, Ca, K, Li, Pb, Se

В ходе данной работы также было произведено сравнение пределов обнаружения «Колибри-ААС» (с учетом влияния спектральных наложений) со спектрометром ИСП-ОЭС. Результаты сравнения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Пределы обнаружения «Колибри-ААС» с учетом спектральных наложений

Элемент	Длина волны, нм	ПО, ppb «Колибри-ААС»	ПО, ppb ICP-OES Perkin – Elmer
Ag	328,1	0,228	0,6
Al	309,3	0,409	1
As	193,7	-	1
Ba	307,15 (259,67)	46,6 (94,5)	0,03
Be	234,9	-	0,09
Bi	223,1	-	1
Ca	239,85	-	0,05
Cd	228,8 (326,1)	5,56 (36,7)	0,1
Co	240,7 (241,2)	0,256 (1,39)	0,2
Cr	357,86	-	0,2
Cu	324,8 (327,4)	0,168 (0,117)	0,4
Fe	248,3 (248,8)	0,259 (0,641)	0,1

Элемент	Длина волны, нм	ПО, ppb «Колибри-ААС»	ПО, ppb ICP-OES Perkin – Elmer
Ga	287,4 (245,008)	2,29 (13,6)	1,5
In	325,6 (303,9)	- (0,416)	1
Li	323,26	-	0,3
K	344,63	-	1
Mg	285,6	0,0181	0,04
Mn	279,5	0,117	0,1
Na	589 (330,2)	- (2,14)	0,5
Ni	232 (341,5)	1,61 (7,51)	0,5
Pb	217	-	2
Se	196	-	2
Sr	256,94	21,4	0,05
Tl	276,8	-	2
V	318,4	0,985	0,5
Zn	213,9	0,195	0,2

### Заключение

Экспериментально установлено, что алгоритм «форма» не работает в случаях, когда аналитические линии, дающие спектральные наложения находятся в пределах одного фотодиода в спектре низкого разрешения или на соседних фотодиодах. Проведено сравнение пределов обнаружения «Колибри-ААС» (с учетом спектральных наложений) с ИСП-ОЭС спектрометром. По большинству элементов пределы обнаружения ниже у ИСП-ОЭС. На данный момент на спектрометре с низким разрешением существенно затруднен анализ следующих элементов из состава пробы М-5: As, Be, Bi, Ca, Cr, Cs, K, Li, Pb, Se.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М. : Наука, 1966 – 392 с.
2. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М. : Техносфера, 2009. – 784 с.
3. Katskov D. A. and Khanye G. E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology // S. Afr. J. Chem. – 2010. – 63. – P. 45–57.
4. Кацков Д. Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85, № 1.
5. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Зарубин И. А., Селюнин Д. О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. – 2007. – Т. 73. – С. 35–39.
6. Лабусов В. А., Зарубин И. А., Саушкин М. С., Селюнин Д. О. Малогабаритный спектрометр с низким уровнем фонового излучения // Труды IX Международной конференции

- «Прикладная оптика-2010» (Санкт-Петербург, Россия, 18–22 октября 2010). – Т. 1 (1). – С. 188–190.
7. Katskov D. A. and Khanye G. E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology // *S. Afr. J. Chem.* – 2010. – 63. – P. 45–57.
8. Katskov D. A. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2015. – Vol. 105. – P. 25–37.
9. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000. – Vol. 15. – P. 137–141.
10. Welz B., Vale M.G.R., Silva M. M., Becker-Ross H., Huang M. D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B.* – 2002. – Vol. 57, № 6. – P. 1043–1055.
11. Колосов Н. А., Болдова С. С. База данных спектральных линий для атомно-абсорбционного спектрального анализа с непрерывным источником спектра // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2018» : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 23–27 апреля 2018 г.). – Новосибирск : СГУГиТ, 2018. Т. 2. – С. 202–210.
12. 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.
13. Welz B. and Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
14. Atomic Spectra Database [электронный ресурс]: <http://physics.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 26.06.2019).
15. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Бейзель Н. Ф., Гуськова Е. А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 148–153.
16. Болдова С. С., Лабусов В. А., Кацков Д. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Халфин А. С. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // Применение анализаторов МАЭС в промышленности : материалы 15 междунар. симп., Академгородок, Новосибирск, 16–18 авг. 2016 г. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2016. – С. 166–170. – ISBN 978-5-7692-1509-4.
17. Deuterium lamp (X2D2 lamp) L9518 [Электронный ресурс]: <https://www.hamamatsu.com/us/en/product/type/L9518/index.html> (дата обращения 26.06.2019).
18. Massmann H. Vergleich von atom absorption und atom fluoreszenz in der graphitküvette // *Spectrochim. Acta. Part B.* – 1967. – Vol. 23, № 4. – P. 215–226.
19. Analytical methods for graphite tube atomizers / Ed. E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd, 1988. – 193 p.
20. Пупышев А. А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55, № 8. – С. 790–798.
21. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
22. Brown A. A. Atomic Absorption with electrothermal atomization. Phillips Scientific, 1989. – 67 p.
23. Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 153–157.
- © Н. А. Колосов, С. С. Болдова, 2019