

# АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА

**А.А. Пупышев**

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина»  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
[pupyshev@dpt.ustu.ru](mailto:pupyshev@dpt.ustu.ru)

Поступила в редакцию 15 декабря 2008 г.

Рассмотрены технические трудности, преодоленные при создании атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра. Описаны принцип действия, конструкция и оптическая схема подобных коммерческих приборов. Показаны аппаратные возможности измерения сигналов поглощения с использованием этих приборов, виды аналитических сигналов, способы учета фона и алгоритм обработки сигналов программным обеспечением. Проанализированы их методические возможности при использовании пламенной и электротермической атомизации, техник «холодного пара» и гидридов, проведении многоэлементного анализа, определении неметаллов и изотопного состава элементов.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционный анализ, спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра, ксеноновая лампа с короткой дугой, эшелле-спектрометр, линейная сборка полупроводниковых детекторов с зарядовой связью, пиксель, атомная и фоновая абсорбция, пламенная и электротермическая атомизация, техники гидридов и «холодного пара», изотопный, элементный и молекулярный анализ, многоэлементное определение.

**Пупышев Александр Алексеевич** – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 390 публикаций.

## Содержание

### Введение

1. Преодоление технических сложностей
2. Конструкция спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра
3. Измерение сигналов
  - 3.1. Аппаратурные способы измерения сигналов поглощения
  - 3.2. Виды аналитических сигналов
  - 3.3. Учет фонового поглощения
  - 3.4. Обработка сигналов
4. Методические возможности
  - 4.1. Пламенная атомизация
  - 4.2. Молекулярно-абсорбционный анализ
  - 4.3. Изотопный анализ
  - 4.4. Электротермическая атомизация
  - 4.5. Ртутно-гидридная техника
  - 4.6. Многоэлементный анализ

### Заключение

### Литература

### Введение

Еще в 1962 г. на X конференции CSI, проходившей в г. Maryland (США) был представлен доклад J.B. Gibson, W.E. Grossman, W.D. Cooke "Использование непрерывных источников вместо трубок с полым катодом в атомно-абсорбционной спектроскопии", в котором была рассмотрена практическая возможность проведения атомно-абсорбционного анализа с использованием ламп с непрерывным спектром [1]. В классической монографии Б.В. Львова «Атомно-абсорбционный спектральный анализ», опубликованной в 1966 г. [2], были рассмотрены различные методы определения

поглощения света атомами, основанные на измерении одной из следующих величин:

- интегрального коэффициента поглощения резонансной линии;
- полной энергии, поглощаемой резонансной линией из непрерывного спектра;
- относительной величины поглощения от источника с линейчатым спектром.

При этом были очерчены основные достоинства и трудности реализации этих методов, сделан вывод о лучшей применимости на том этапе развития науки и техники метода, предложенного А. Уолшем, и заключающемся в непосредственном измерении коэффициента поглощения в центре контура

спектральной линии с использованием в качестве источников света ламп с полым катодом (селективным источником света). По этому направлению и шло коммерческое атомно-абсорбционное приборостроение, начиная с первого прибора А. Уолша и практически до настоящего времени.

Однако параллельно развивалось на лабораторном уровне и другое направление. Более 30 лет усилия инженеров и исследователей разных стран были направлены на создание конкурентоспособной схемы атомно-абсорбционных измерений без применения традиционных селективных источников спектра (лампы с полым катодом и безэлектродные высокочастотные лампы), индивидуальных для каждого определяемого элемента. Предполагалось, что при использовании одного широкодиапазонного источника непрерывного спектра можно будет наблюдать атомный спектр поглощения всех элементов (рис. 1), обычно определяемых методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Такое техническое решение в перспективе могло бы позволить также [3, 4 и др.]:

- проводить быструю настройку прибора на аналитическую линию заданного элемента;
- определять практически любой элемент Периодической таблицы;
- существенно удешевить постоянную эксплуатацию приборов;
- упростить разработку методик анализа;
- упростить технологию проведения рутинного атомно-абсорбционного анализа;
- корректно учитывать любой вид фонового поглощения без снижения чувствительности измерений;
- сделать возможным одновременный многоэлементный анализ;
- увеличить скорость проведения анализа;
- расширить динамический диапазон градуировочных графиков;
- повысить чувствительность определений.

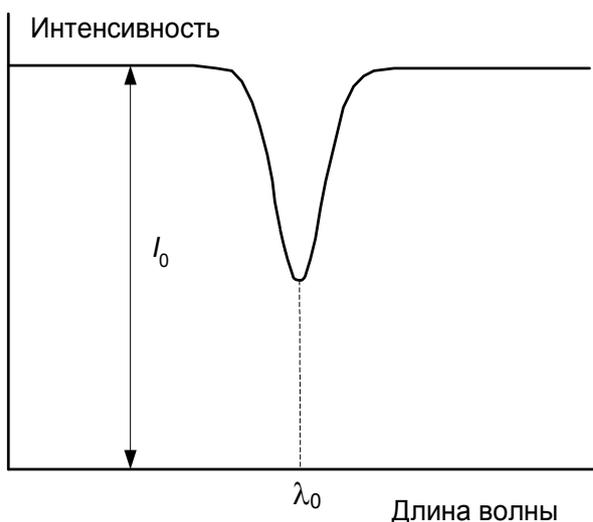


Рис. 1. Непрерывный спектр излучения интенсивностью  $I_0$  с наблюдаемой одиночной линией поглощения на длине волны  $\lambda_0$

Различными группами исследователей были опробованы разнообразные конструкции подобных приборов [5-13 и др.], экспериментально выявлены их достоинства и недостатки. К 1995 г. были сформулированы специфические требования, которым должен удовлетворять атомно-абсорбционный

спектрометр с непрерывным источником спектра, перспективный для коммерческого производства [4, 14]:

- один спектральный источник должен эмитировать непрерывный спектр высокой интенсивности в диапазоне 190-850 нм (применимость для всех элементов, традиционно определяемых атомно-абсорбционным анализом, без значимого ухудшения чувствительности определений);
- спектрометр должен обеспечивать инструментальную разрешающую способность  $R$  ( $R = \lambda/\Delta\lambda$ , где  $\Delta\lambda$  - наименьший разрешаемый спектральный интервал, который соответствует такому расстоянию между максимумами двух соседних монохроматических линий, когда в центре суммарного контура этих линий наблюдается ослабление интенсивности, равное 0.2 от величины максимума - критерий Рэлея;  $\lambda$  - средняя длина волны в интервале  $\Delta\lambda$ ) более 50000 внутри этого спектрального диапазона, т.е. почти на два порядка выше, чем для традиционных атомно-абсорбционных приборов с селективным источником спектра, обладающих обычно обратной линейной дисперсией 0.6-1.5 нм/мм. Такое высокое разрешение ( $R > 50000$ ) необходимо для достижения близкой чувствительности определения каждого элемента и изолирования аналитических линий от спектральных помех;
- в спектрометре должен быть обеспечен непрерывный точный контроль и стабилизация длины волны и разрешающей способности на фемтометровом диапазоне ( $10^{-15}$  м), что может гарантировать аналитическую применимость прибора и давать возможность учета стандартного спектра, занесенного в память компьютера;
- спектрометр должен обладать очень высокой производительностью для быстрой перестройки на другую длину волны;
- регистрация спектров должна осуществляться специальным фотоэлектрическим детектором, имеющим высокую квантовую эффективность, особенно в ультрафиолетовом диапазоне, и позволяющим фиксировать одновременно и с высоким пространственным разрешением один или несколько спектральных диапазонов, что может обеспечить измерение абсорбции по контуру спектральной линии поглощения, точную коррекцию фонового поглощения и возможность проведения одновременного многоэлементного анализа;
- прибор должен быть укомплектован специальной аппаратурой для сбора и обработки больших массивов спектральных данных в трехмерной системе координат (Абсорбция - Длина волны - Время) с целью изучения зарегистрированных спектральных диапазонов и коррекции фона.

## 1. Преодоление технических сложностей

Пути создания спектрометра высокого разрешения были известны. Однако нужно было разработать конструкцию спектрометра малых габаритов, т.е. с небольшим фокусным расстоянием, и с высокой светосилой, что требовало применения специальных оптических элементов. Но это не создавало чрезвычайно больших технических проблем.

Главные технические сложности при создании атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с источником непрерывного спектра сводились, в основном, к следующему [15]:

1. Отсутствие широкодиапазонных источников непрерывного спектра высокой интенсивности, особенно в ультрафиолетовой области с длиной волны  $\lambda < 220$  нм;
2. Необходимость разработки широкодиапазонного фотоэлектрического детектора излучения, имеющего высокую квантовую эффективность и позволяющего регистрировать малые изменения интенсивности непрерывного спектра в узком диапазоне длин волн;
3. Потребность в постоянном и высокоточном контроле длины волны, выделяемой монохроматором;
4. Необходимость измерения двух сложных коррелированных сигналов падающего  $I_0$  и прошедшего излучения  $I$ .

Кратко рассмотрим, как удалось преодолеть указанные технические сложности.

1. Разработка нового типа атомно-абсорбционных приборов с одним источником света на все определяемые элементы заставила пересмотреть весь имеющийся арсенал ламп с непрерывным спектром. Наиболее критичным в выборе такого спектрального источника для атомно-абсорбционной спектроскопии, как уже упомянуто выше, является его излучение в очень важном диапазоне далекого ультрафиолета в спектральной области ниже 220 нм. С целью достижения пределов обнаружения элементов, сопоставимых с приборами, использующими селективные источники света, спектральное излучение непрерывного источника, приходящее на полосу в несколько пикометров, должно быть, по крайней мере, на порядок интенсивнее, чем у узкой эмиссионной линии лампы с полым катодом. Это обусловлено тем, что эффективность передачи света в атомно-абсорбционном приборе высокого разрешения с непрерывным источником спектра ниже на тот же порядок величины, чем в традиционной конструкции приборов с селективным источником света [4].

Поэтому внимание конструкторов нового типа приборов в первую очередь было обращено к дуговым лампам в инертных газах, используемых для осветительных целей, и имеющим увеличенную эмиссию в ультрафиолетовом диапазоне.

Характерной особенностью электрических разрядов в инертных газах при высоких давлениях и больших плотностях тока является непрерывный спектр даваемого ими излучения [16]. Вольтамперная характеристика этих разрядов является возрастающей, позволяя стабилизировать разряд в газовых лампах при помощи небольших балластных сопротивлений или даже без них. Очень важным положительным качеством таких разрядов является то, что при изменении силы питающего тока и давления газа внутри лампы относительное распределение энергии в спектре варьирует крайне незначительно. Недостатками таких ламп являются низкая стабильность разрядов, обусловленная сильной конвекцией и приводящая к значительным колебаниям интенсивности излучения, и высокое напряжение зажигания из-за больших начальных давлений газа.

Световая отдача из всех инертных газов наиболее высока у ксеноновых ламп. Дуговые ксеноновые лампы высокого и сверхвысокого (начальное давление ~20 атм) давления являются источниками стабильного и интенсивного континуума (непрерывного спектра). Непрерывное излучение таких ламп в широком спектральном диапазоне возбуждается при прохождении дугового разряда постоянного тока через атмосферу ксенона. Спектр излучения данных ламп непрерывен между 190 и 700 нм с максимумом около 500 нм. Но интенсивность их излучения

существенно снижается в области ниже 210 нм, что должно создавать трудности в определении элементов, имеющих самые коротковолновые спектральные линии (As, Se).

Высокую интенсивность излучения в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах обеспечивают ксеноновые лампы-вспышки, причем для интервала длин волн 190-250 нм они являются одними из самых ярких источников спектра. Такие лампы можно использовать для учета фонового (неселективного) поглощения в традиционных схемах атомно-абсорбционных приборов с дополнительным источником непрерывного спектра и в качестве основного источника света для атомно-абсорбционного анализа в приборах высокого разрешения с первичным источником непрерывного спектра. Но данные лампы имеют очень сильные флуктуации интенсивности излучения – до 30 % [14], хотя, в принципе, такой недостаток можно компенсировать одновременной регистрацией ближайшего спектрального окружения абсорбционной линии и нормированием интенсивности.

Малыми размерами светящегося тела и высокими яркостями в широком спектральном диапазоне (185-900 нм) характеризуются ксеноновые лампы сверхвысокого давления с короткой дугой [16] (рис. 2). Они представляют собой кварцевую колбу, заполненную ксеноном при давлении 16-17 атм, в которую введены два электрода: массивный анод и сравнительно тонкий катод. Это связано с тем, что на аноде выделяется значительно больше мощности, чем на катоде. Расстояние между электродами (длина дуги) составляет всего лишь 0.3-1.0 мм (короткое дуговое состояние).

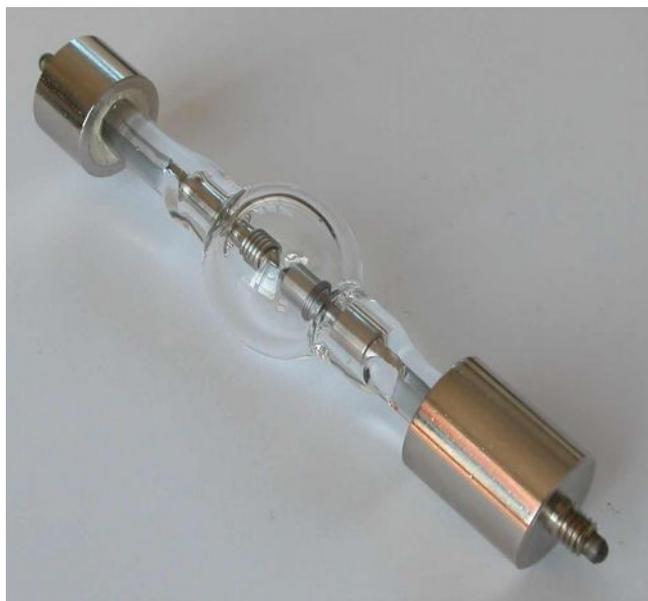


Рис. 2. Внешний вид ксеноновой лампы сверхвысокого давления с короткой дугой XBO 301 (производство GLE, Берлин)

Интенсивные конвекционные потоки внутри лампы вызывают сильную нестабильность положения дуги. Для уменьшения роли конвекции лампы эксплуатируют только в вертикальном положении и ограничивают длину дуги. Стабильность дуги улучшается, когда катод расположен внизу, а анод - вверху. В этом случае шнур разряда имеет форму конуса, опирающегося своим острием на кончик катода и постепенно расширяющийся кверху (рис. 3).



Рис. 3. Внешний вид типичного дугового разряда в ксеноновой лампе сверхвысокого давления с короткой дугой

Максимальная яркость лампы наблюдается вблизи катода (катодное пятно) и затем существенно спадает к аноду (рис. 3). Это распределение остается подобным при изменении условий разряда (рабочий ток, давление газа) в широких пределах. Распределение интенсивности спектрального излучения по длинам волн для ксеноновой лампы с короткой дугой приведено на рис. 4 для различных

расстояний от катода в сравнении со спектральным излучением дейтериевой лампы и некоторых ламп с полым катодом. Как видно из этого рисунка, яркость ксеноновой лампы сверхвысокого давления с короткой дугой в некоторых зонах разряда существенно превосходит яркость дейтериевой лампы и ламп с полым катодом даже в ультрафиолетовой области с длиной волны менее 220 нм.

Режим короткой дуги характеризуется экстремально малым плазменным пятном, близким к поверхности катода (рис. 3). Диаметр горячего пятна составляет ~200 мкм, а температура в пятне - около 10000 К. Непрерывный спектр излучения имеет максимальную яркость именно в этом пятне (рис. 4).

В холодном режиме давление ксенона в лампе составляет ~16-17 атм, а во время горения давление внутри нее увеличивается в 3-4 раза (около 50 атм). Лампа работает при номинальной мощности 300 Вт (типично 20 В и 15 А) с использованием постоянного тока. Поджиг лампы осуществляется дополнительным электрическим импульсом в 30 кВ. Для получения приемлемой рабочей температуры лампа монтируется в водоохлаждаемом корпусе, который интегрирован с замкнутой автономной системой охлаждения атомно-абсорбционного спектрометра.

Недостатками ксеноновых ламп высокого давления с короткой дугой являются:

- непрерывные хаотические перемещения горячего катодного пятна, имеющего максимальную яркость излучения, что требует его быстрой и постоянной фокусировки на оптической оси спектрометра;
- почернение колбы лампы при эксплуатации, что снижает интенсивность непрерывного спектра на 25 % через 1000 часов работы;
- ограниченный срок службы лампы (по разным данным: более 1000-1500 часов);
- достаточно высокая стоимость лампы (по разным данным: от 1000 до 2650 €).

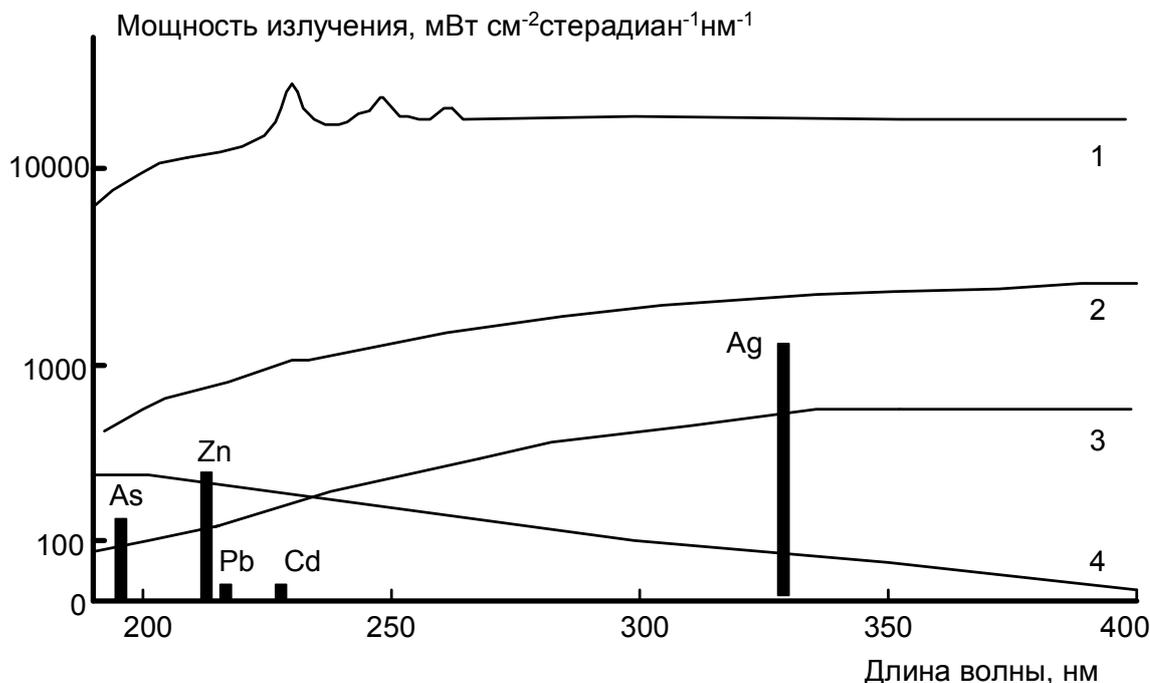


Рис. 4. Распределение по длинам волн мощности спектрального излучения от ксеноновой лампы с короткой дугой ХВО 301 (GLE, Берлин), измеренное в горячем катодном пятне (1) и на различных расстояниях от катода (2 – 250 мкм, 3 – 750 мкм), в сравнении с излучением дейтериевой лампы (4) и излучением некоторых ламп с полым катодом (вертикальные темные штрихи) (по данным [4])

2. В последние два десятилетия для регистрации светового излучения в спектральных приборах, в том числе и приборах атомно-абсорбционного анализа, начали широко применять новый класс фотоэлектрических приемников – светочувствительные твердотельные полупроводниковые (кремниевые) детекторы, работающие по принципу накопления и переноса заряда (CCD и CID, соответственно), имеющие высокую чувствительность и пространственное разрешение.

Чувствительный элемент (ячейка, пиксель) данного детектора состоит из подложки чистого полупроводникового монокристаллического кремния (р-кремний), на которой выращен изолирующий слой  $\text{SiO}_2$ . На окисленную поверхность р-кремния нанесен тонкий слой металла (проводник). Такая ячейка представляет собой МОП (металл – оксид – полупроводник) конденсатор [17].

Каждый атом кремния в подложке связан с соседними атомами кремния в трехмерной пространственной решетке. Связь «кремний-кремний» может быть разорвана фотонами оптического или ультрафиолетового диапазона, имеющими для этого достаточную энергию. При разрыве связи из решетки выбивается электрон, а в кристаллической структуре образуется «дырка» - носитель положительного заряда. Таким образом, возникает пара «электрон-дырка». Число возникших носителей заряда пропорционально количеству попавших в чувствительный элемент фотонов.

Если к чувствительному элементу приложено постоянное напряжение, то свободные электроны начинают двигаться в направлении, противоположном приложенному полю (к поверхности раздела Si-SiO<sub>2</sub>), а «дырки» – в обратном направлении. При этом основные носители заряда (дырки), возникающие в р-кремнии в результате фотоэффекта, покидают слой полупроводника. Вблизи раздела оксид-полупроводник под металлическим электродом образуется потенциальная яма, в которую собираются неосновные носители заряда – электроны. Скопившийся в яме заряд пропорционален интенсивности падающего на чувствительный элемент света и длительности экспонирования. Квантовая эффективность детектора в ультрафиолетовом диапазоне достигает

0.9 электрона/фотон, т.е. существенно выше, чем фотомножителей (табл. 1).

В приборах с зарядовой связью (CCD - Charge-Coupled Device) индивидуальные МОП конденсаторы (ячейки, пиксели) микронных размеров расположены на общем слое оксида и на общей кремниевой подложке так близко друг к другу, что их потенциальные ямы соприкасаются. Заряд может перетекать в наиболее глубокую яму, т.е. туда, где задано на металлическом электроде более высокое значение потенциала. В этом случае можно установить режим последовательно вывода зарядов из отдельных потенциальных ям индивидуальных ячеек до края сборки МОП конденсатора, где происходит вывод заряда через регистр считывания на усилитель и измерительную электронную схему (рис. 5).

Режим считывания для двумерного CCD детектора с малым числом пикселей в каждой колонке  $n$  (рис. 5) является точно одновременным. При этом электроны, генерированные в каждом индивидуальном пикселе во время его освещения, смещаются одновременно и очень быстро к регистру считывания после каждого времени интегрирования сигнала. На этом пути, при использовании так называемого процесса «вычерпывания» (binning), все электроны внутри колонки, соответствующие освещению детектора на одной длине волны, собираются на одном участке регистра перед считыванием на усилитель. Следовательно,  $n$  малых линейных спектральных интервалов могут быть независимо измерены CCD детектором с охватом освещения высоты щели спектрометра в его фокальной плоскости с помощью  $m$  рядов пикселей.

Минимальные чувствительные полупроводниковые элементы детектора (пиксели) имеют ширину микронных размеров и высоту от 12 мкм до 1 мм. Таким образом, линейные размеры ширины пикселя меньше реальной ширины контура спектральной линии, разрешаемой спектральным прибором, что позволяет регистрировать интенсивность или абсорбцию спектральной линии по ее контуру одновременно несколькими пикселями (несколькими колонками пикселей – рис. 5).

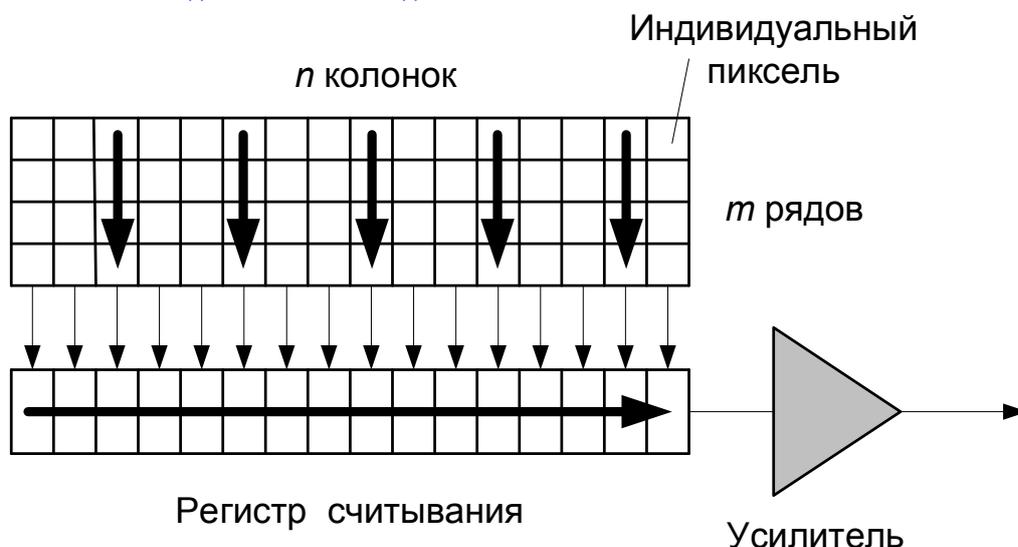


Рис. 5. Схема считывания накопленного сигнала в CCD двумерном детекторе

Таблица 1

Сопоставление некоторых характеристик фотоэлектрических приемников излучения, используемых в атомно-абсорбционном спектральном анализе (приборы с селективным источником света и приборы высокого разрешения с непрерывным источником света), в сравнении с характеристиками фотопластинки (по данным [18])

Приемник излучения	Спектральный диапазон, нм	Квантовая эффективность	Шум считывания	Емкость насыщения	Число чувствительных каналов
Фотопластинка	190-800	~0.1 зерно/фотон <sup>а</sup>	~30 зерен/линию <sup>б</sup>	~10000 зерен/линию	10000 линий <sup>с</sup>
Фотоумножитель с многощелочным катодом	190-850	0.1-0.3 электронов/фотон	Менее 10 электронов/с	Более 10 <sup>9</sup> электронов/с	1
Линейная фотодиодная площадка с кварцевым окном	190-1050	0.2-0.8 электрона/фотон	2000-3000 электронов/считывание	(1-2)·10 <sup>8</sup> электронов	256, 512, 1024, 2048 пикселей
Линейный детектор CCD, покрытый люминофором	120-1050	0.4-0.9 электрона/фотон	5-30 электронов/считывание	(1-8)·10 <sup>5</sup> электронов	256, 512, 1024, 2048 пикселей
Матричный детектор CID	120-1050	0.3-0.5 электрона/фотон	~ 250 электронов/считывание	1·10 <sup>6</sup> электронов	512x512 и более пикселей
Матричный детектор CCD, покрытый люминофором	120-1050	0.4-0.9 электрона/фотон	5-30 электронов/считывание	(0.4-6.0)·10 <sup>5</sup> электронов	10 <sup>4</sup> -10 <sup>7</sup> пикселей

Примечания: а - зерно фотоэмульсии диаметром ~(3-5) мкм; б – спектральная линия шириной 10 и высотой 5000 мкм; с – фотопластинка шириной 200 мм, разрешением 50 пар линий/мм; d – время интегрирования 10 мс.

Чувствительные элементы могут быть собраны в линейные или двумерные структуры, имеющие от сотен до сотен тысяч пикселей микронных размеров (табл. 1), что позволяет одновременно перекрывать большие спектральные диапазоны и регистрировать попадающие на них оптические сигналы с высоким разрешением.

Таким образом, каждый из миниатюрных чувствительных элементов полупроводникового детектора способен индивидуально сохранять заряд, генерированный в нем фотоном, и может быть отдельно опрошен для измерения накопленного во время измерения заряда. По величине этого заряда можно судить об интенсивности зарегистрированного светового потока. Такие малогабаритные высокочувствительные фотоэлектрические приемники находят сейчас массовое применение в аппаратуре атомного спектрального анализа, других направлениях науки и техники, где используется регистрация оптических сигналов, бытовых приборах (цифровые фотоаппараты, сотовые телефоны и многое др.).

Недостатком приборов с зарядовой связью является их низкая помехоустойчивость [17], из-за того, что накопленные маленькие пакеты зарядов при своем передвижении для считывания по сборке, испытывают потери (табл. 1). В результате этого процесса возникает дополнительный шумовой сигнал – шум считывания.

Предельное количество электронов, накопленных при освещении одного пикселя, составляет от 600000 до 800000 штук. Шум считывания обычно составляет от 5 до 30 электронов на пиксель (табл. 1). Это ограничивает динамический диапазон дробового шума значением от 600 до 800. Однако

данного диапазона вполне достаточно для атомно-абсорбционных приложений.

В табл. 1 сопоставлены характеристики различных фотоэлектрических приемников, применяемых сейчас в атомно-абсорбционном анализе (фотоумножитель, CCD и CID одномерные и двумерные конструкции, PDA – фотодиодные площадки), в сравнении с фотографической эмульсией. Эти данные позволяют наглядно установить достигнутый на сегодняшний день прогресс в разработке детекторов оптических сигналов в атомной спектроскопии.

3. Для постоянного и высокоточного контроля длины волны, выделяемой монохроматором, в современном приборостроении для атомного спектрального анализа успешно стали применять дополнительный спектр сравнения. Это хорошо можно проследить на приборах атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Первоначально для этих целей использовали спектр сравнения ртутной лампы. В настоящее время обычно применяют спектр сравнения неоновых ламп, имеющих малые габариты, простое питание, стабильное излучение, спектр умеренной, но достаточной для корректировки многолинейности.

При работе спектрометра выводимая на CCD детектор аналитическая длина волны (или диапазон длин волн) непрерывно и очень точно контролируется и корректируется по определенным линиям спектра неона. Но для реализации этой функции аналитическая линия и линии сравнения неона должны регистрироваться одновременно, но разными приемниками излучения, и должен быть быстрый шаговый сервопривод для управления положением оптических элементов спектрометра (диспергирующие

и/или отражательные элементы схемы и спектральные щели).

4. Возможность точного измерения двух сложных коррелированных сигналов падающего  $I_0$  и прошедшего излучения  $I$  стала доступной с развитием мощных современных ЭВМ, позволяющих:

- запоминать большие массивы различной спектральной информации (исходный спектр источника излучения, спектр поглощения пробы, фоновый спектр поглощения матричных компонентов и др.);
- проводить математическое описание спектров;
- статистически усреднять многие спектры, полученные за время интегрирования специфического сигнала;
- производить математическое вычитание из спектра пробы фоновых спектров.

## 2. Конструкция спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра

Успешное преодоление вышеуказанных технических сложностей привело к выпуску в 2004 г. первых коммерческих приборов высокого разрешения с одним непрерывным источником света серии ContrAA [4]. Принципиальные блок-схемы атомно-абсорбционных приборов с селективными источниками света и лампой непрерывного спектра сопоставлены на рис. 6.

Базисная конструкция атомно-абсорбционного прибора высокого разрешения с непрерывным источником спектров [4, 19] приведена на рис. 7. Она состоит из ксеноновой коротко-дуговой лампы высокого давления, работающей в режиме горячего пятна (hot-spot), двойного эшелле-монохроматора (Double Echelle Monochromator – DEMON) высокого разрешения по схеме Литтрова (фокусное расстояние 400 мм) и

линейной сборки миниатюрных полупроводниковых детекторов излучения CCD.

Непрерывный спектр излучения ксеноновой лампы фокусируется через атомизатор на входной щели спектрометра с помощью двух эллиптических зеркал 1 (рис. 7). Изображение от горячего пятна ксеноновой лампы увеличивается в 6 раз, что позволяет использовать большую высоту входной щели 4 для достижения максимальной светосилы прибора. Свет, прошедший входную щель 4, предварительно разлагается в спектр низкого разрешения призмным монохроматором. Призма 5 расположена на оптическом пути так, что выделенный ею небольшой участок непрерывного спектра, содержащий аналитическую линию, проходит через промежуточную щель 3 и входит в монохроматор с эшелле-решеткой 2, где достигается уже высокое спектральное разрешение данного узкого спектрального интервала (рис. 7 и 8). Второй монохроматор (с эшелле-решеткой) не имеет выходной щели. Поэтому входящая в него часть спектра, проходящая через промежуточную щель 3 и перекрывающая спектральный интервал 0.3-3 нм (в зависимости от диапазона длин волн), достигает линейной сборки детекторов CCD с 512 пикселями (рис. 7 и 8). В результате конволюционных процессов, обусловленных малой входной щелью и широкой промежуточной щелью, на выходе монохроматора высокого разрешения (т.е. в его фокальной плоскости) создается трапецевидный профиль интенсивности выделенного узкого участка сплошного спектра (рис. 9). Для каждой длины волны грубый профиль интенсивности может быть направлен на детектор путем управления серводвигателем перемещения ширины промежуточной щели. Вывод необходимого диапазона длин волн на детектор осуществляется поворотом призмы 5 и эшелле-решетки 2 (рис. 7).

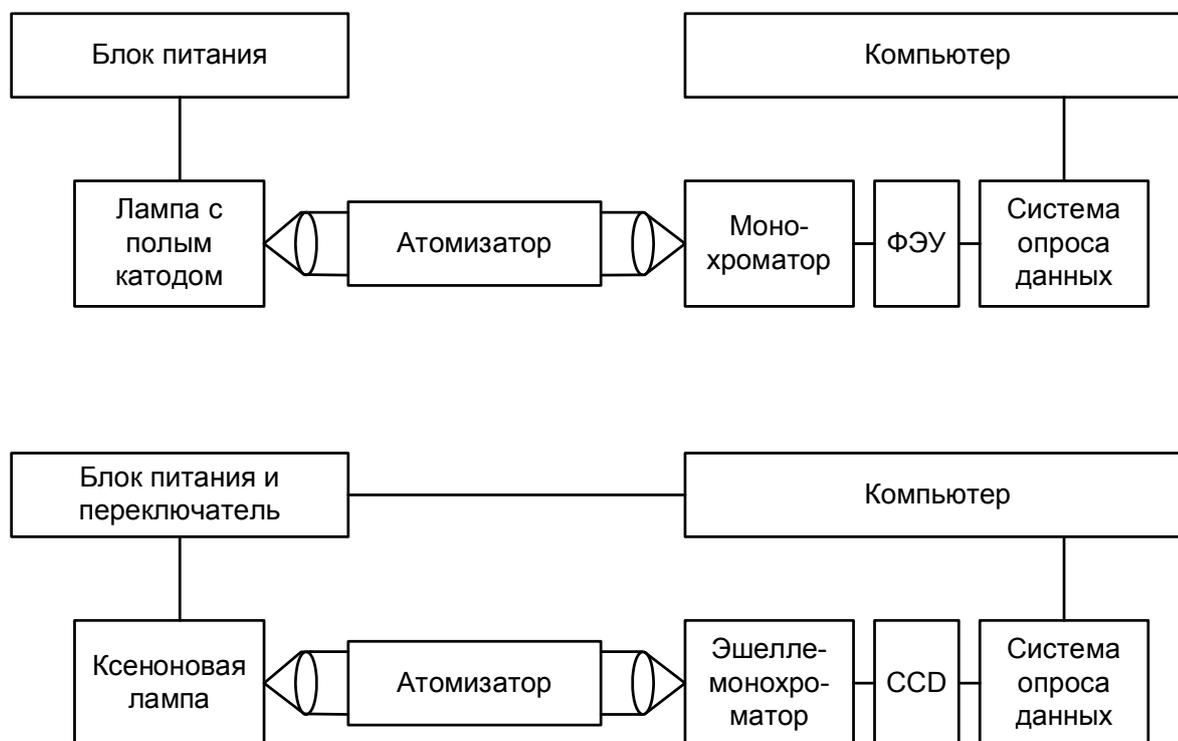


Рис. 6. Сопоставление традиционной схемы атомно-абсорбционных спектрометров с селективным источником света (верхний рисунок) и спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра (ксеноновая лампа) – нижний рисунок. ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, CCD – линейная многопиксельная сборка миниатюрных полупроводниковых детекторов излучения

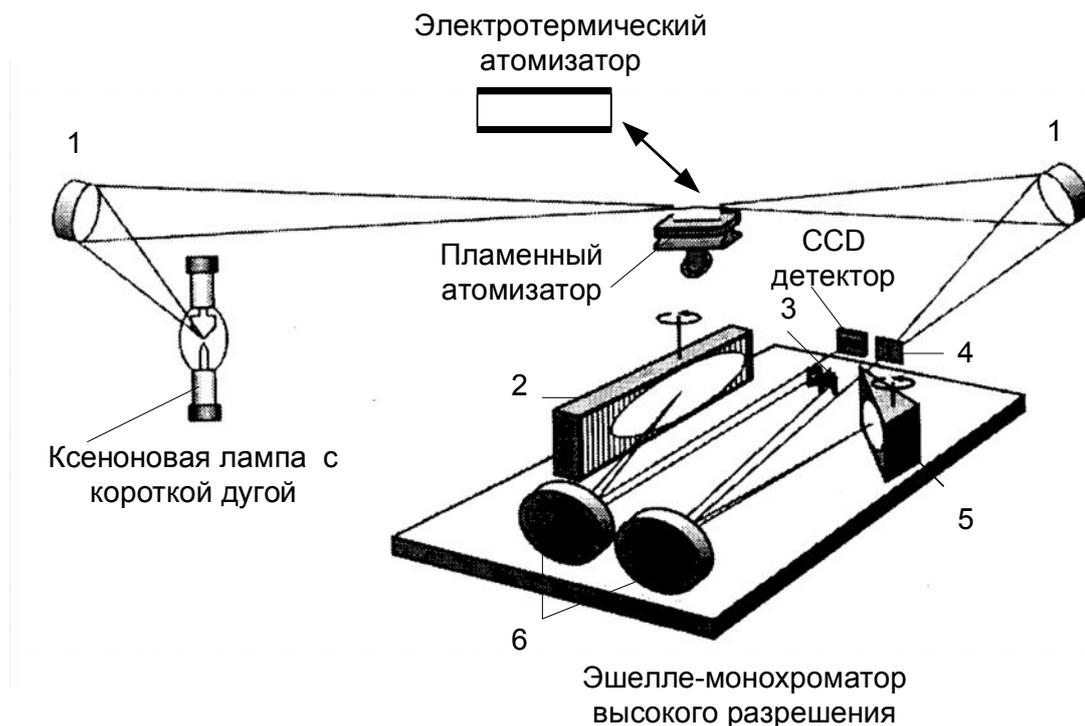


Рис. 7. Оптическая схема атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра (по данным [4, 19]). 1 – эллиптические зеркала, 2 – эшелле-решетка, 3 – створчатое зеркало и промежуточная щель, 4 – входная щель, 5 – призма, 6 – параболические зеркала

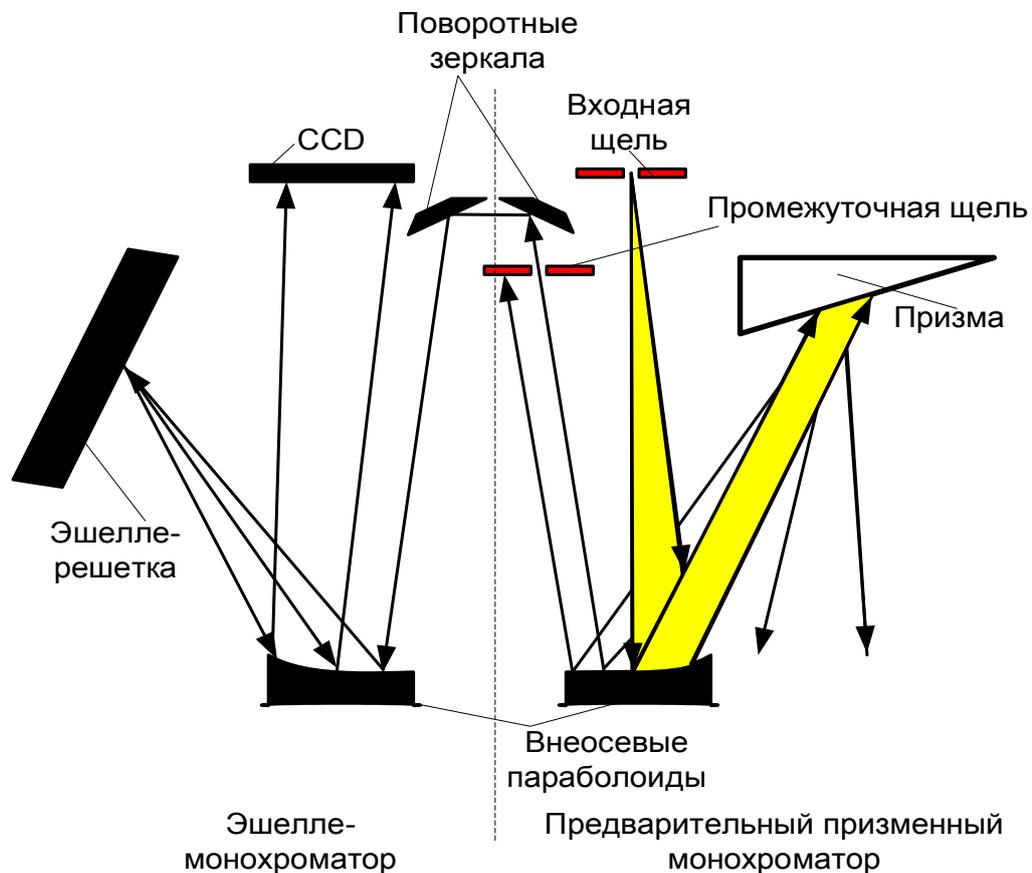


Рис. 8. Ход оптических лучей в спектрометре высокого разрешения с непрерывным источником спектра (по данным [4, 19])

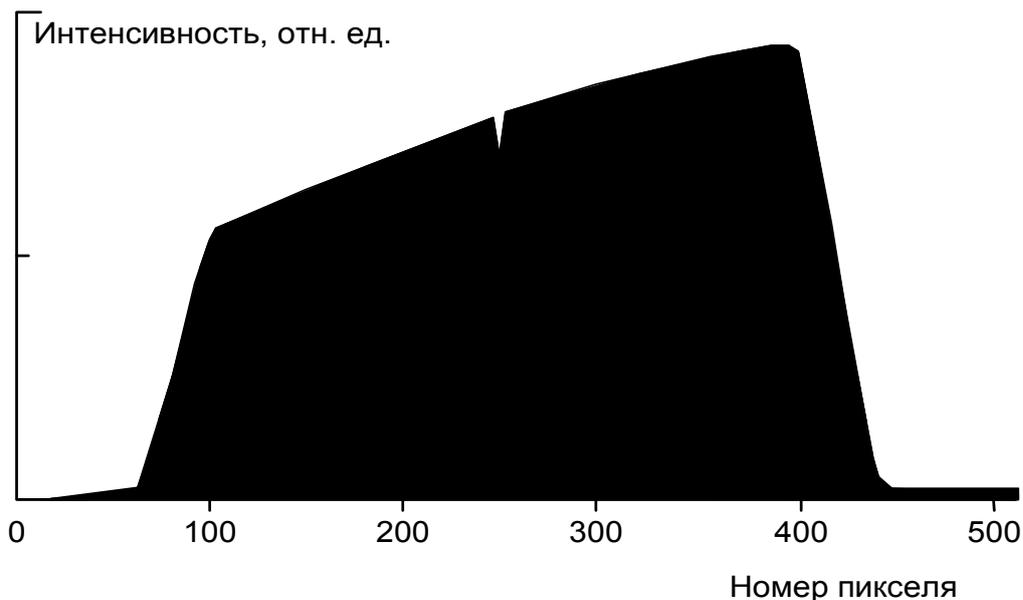


Рис. 9. Профиль интенсивности сплошного спектра с абсорбционной атомной линией в центре, зарегистрированный линейной сборкой детекторов CCD с помощью схемы прибора, приведенной на рис. 7 и 8 (по данным [4])

При селективном поглощении одной атомной линией непрерывного излучения ксеноновой лампы ослабление интенсивности  $I_0$  (рис. 1) регистрируется, за счет высокого спектрального разрешения двойного монохроматора, одновременно несколькими пикселями фотоэлектрического детектора по контуру спектральной линии поглощения. Пример регистрируемого с помощью такого спектрометра высокого разрешения спектра эмиссии для триплета линии Fe I 310 нм приведен на рис. 10. Спектр поглощения атомных линий выглядит аналогичным образом в координатах «Абсорбция – Номер пикселя».

Обычно только несколько пикселей линейки

CCD используются для изучения сигнала одной аналитической линии (рис. 10), в то время как все другие доступны для проведения коррекции изменений интенсивности источника света (ксеноновой лампы), которые проявляются на всех пикселях, и процедуры учета спектральных помех. Поскольку все пиксели освещаются и читаются одновременно, то данные коррекции можно осуществлять мгновенно и синхронно с измерением аналитического сигнала. Поэтому колебания в интенсивности эмиссии ксеноновой лампы с непрерывным спектром и учет фона могут корректироваться автоматически. Следовательно, данная однолучевая схема спектрометра (рис. 7 и 8)

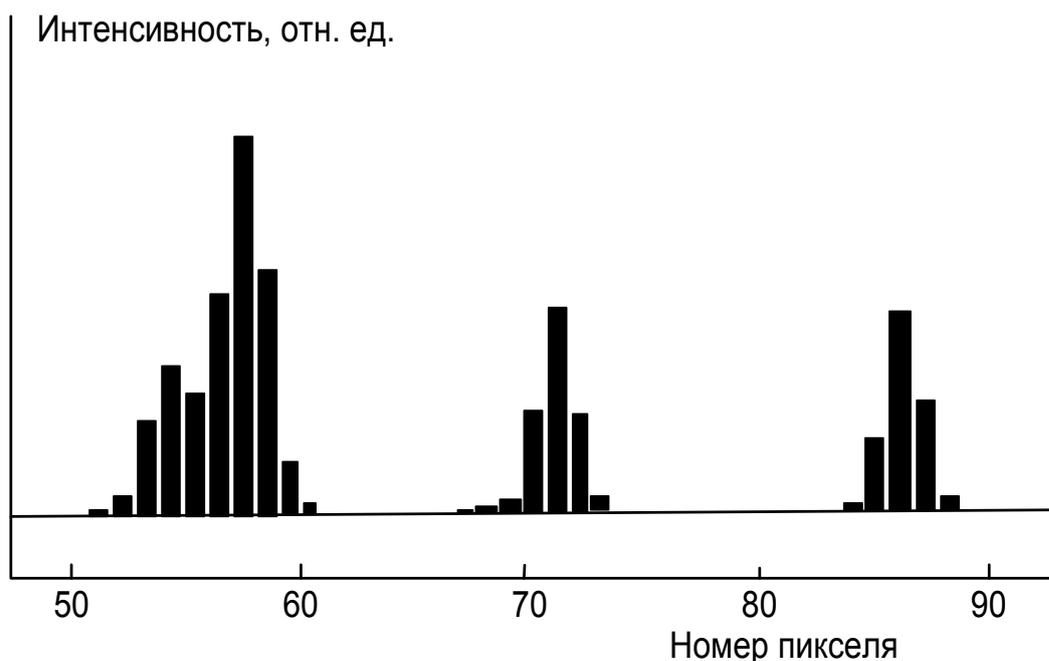


Рис. 10. Триплет спектральной линии Fe I 310 нм (309.997, 310.030 и 310.067 нм), зарегистрированный линейной сборкой детекторов CCD с помощью схемы прибора, приведенной на рис. 7 и 8 (по данным [4])

работает подобно одновременной двухлучевой системе, обеспечивая экстремально стабильную базовую линию.

Конструкция двойного монохроматора, представленная на рис. 7 и 8, позволяет получить разрешение  $R = \lambda / \Delta\lambda > 75000$ , что обеспечивает значение полуширины, т.е. полной ширины контура спектральной линии на половине ее высоты (Full Width at Half Maximum – FWHM), инструментального профиля спектральной линии 2.7 пм на длине волны 200 нм и 6.7 пм для 500 нм, соответственно [19]. Это хорошо согласуется с исходными требованиями к спектрометру, изложенными выше. Паспортное значение  $\lambda/\Delta\lambda$  для коммерческих приборов составляет 140000-145000, что обеспечивает разрешение 2 пм на пиксель при длине волны 200 нм.

Точное положение длины волны реализуется поворотами призмы и решетки с помощью шагового серводвигателя. Калибровка спектрометра по длинам волн во всем спектральном диапазоне осуществляется с помощью простой неоновой лампы тлеющего разряда. Для каждой позиции дифракционной решетки, по крайней мере, две известных спектральных линии неона могут быть сфокусированы на линейный многопиксельный детектор одновременно, что позволяет надежно осуществлять калибровку спектрометра по длинам волн.

Стабилизация длины волны при столь высоком разрешении спектрального прибора осуществляется активной коррекцией положения призмы в зависимости

от переменной промежуточной щели и активной коррекцией положения эшелле-решетки по спектру излучения неоновой лампы, встроенной в спектрометр [20]. Тем самым учитываются воздействие температуры, давления на конструкцию спектрометра и дрейф. Точность достигаемой стабилизации длины волны получается лучше, чем  $\pm 0.2$  пм.

Малый размер и хаотичные перемещения зоны горячей плазмы (катодное пятно) в ксеноновой лампе высокого давления с короткой дугой требуют для оптимизации освещения быстрой активной стабилизации изображения излучающего пятна относительно входной щели спектрометра. Это реализуется с помощью легкого плоского створчатого зеркала, близко расположенного к лампе [4] (рис. 11). Работа этого зеркала управляется пьезоэлектрическим или магнитомеханическим приводом. Это зеркало определяет сигнал 4-х секторного детектора, который облучается лампой с использованием частичного отражения тонких кварцевых пластин, смонтированных на фронте щели спектрометра. Контроль освещенности квадрантов детектора происходит непрерывно во время полного цикла регистрации атомно-абсорбционного сигнала и также непрерывно по этому сигналу 4-х секторного детектора происходит управление положением зеркала. Данным способом, в дополнении к коррекции положения горячего пятна, компенсируются термический дрейф пятна и дуги, также как и смещения, происходящие от замены ксеноновой лампы, выработавшей свой ресурс.

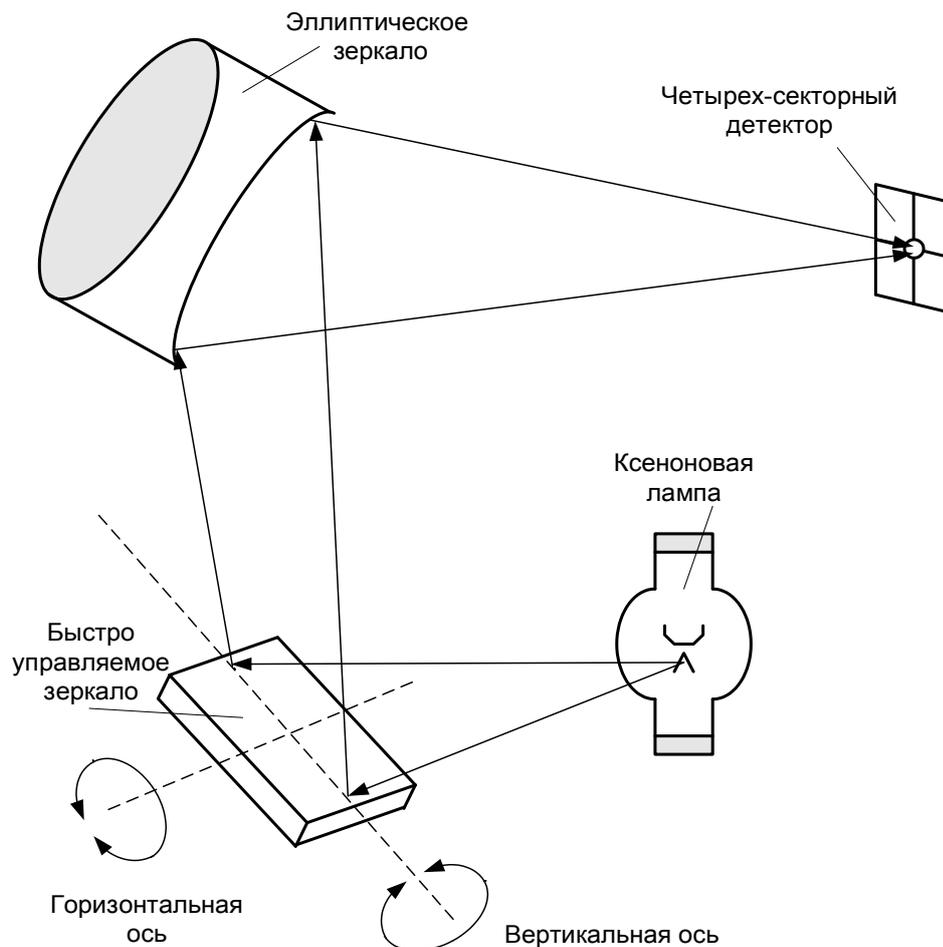


Рис. 11. Принцип стабилизации изображения горячего пятна ксеноновой лампы

### 3. Измерение сигналов и получение аналитического сигнала

#### 3.1. Аппаратурные способы измерения сигналов поглощения

Линии эмиссии ламп с полым катодом, используемых в качестве селективных источников света в атомно-абсорбционной спектрометрии, обычно имеет ширину спектрального контура ~2 пм, а абсорбционные спектральные линии в атомизаторах – до 5 пм и более [21]. Линейная сборка CCD в приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра (рис. 7 и 8) обеспечивает разрешение 2 пм/пиксель, что позволяет развернуть профиль атомно-абсорбционной линии поглощения на несколько пикселей.

Поскольку линейной сборкой детекторов CCD реально разрешается абсорбционный профиль каждой аналитической линии (см. пример на рис. 10), то это позволяет проводить количественный атомно-абсорбционный анализ, используя зависимость одного из параметров, определяющих контур спектральной линии поглощения, от концентрации атомов элемента в образце или поглощающем слое. Заметим, что при использовании схемы с селективным линейчатым источником света (рис. 6, верхний) измерения абсорбции осуществимы только в центре линии поглощения (с некоторым естественным смещением от максимума контура [22]).

Возможные способы регистрации атомного поглощения для одной спектральной линии элемента с использованием различных сочетаний пикселей линейки детекторов CCD приведены на рис. 12. На рис. 13, для примера, показаны получаемые при этом градуировочные характеристики для определения элементов.

Рис. 13 и 14 наглядно демонстрируют возможности атомно-абсорбционного прибора высокого разрешения с непрерывным источником света по изменению чувствительности определений и диапазона

градуировочного графика при регистрации аналитического сигнала поглощения с использованием хорошо разрешаемого контура спектральной линии поглощения.

Улучшение чувствительности определений наблюдается при повышении числа центральных пикселей (M1, M2, M3, M4 и т.д. – рис. 12) от которых регистрируется суммарный сигнал атомного поглощения (рис. 13) [23]. При этом можно заметить, что чувствительность определений элемента в случае использования для измерений только одного центрального пикселя M обычно несколько хуже, чем в случае применения для измерений в качестве источника света лампы с полым катодом. Однако при регистрации суммарного сигнала с трех и более центральных пикселей чувствительность измерений выше, чем при измерениях с использованием лампы с полым катодом.

Расширение динамического диапазона градуировочного графика достигается при регистрации суммарного сигнала с пар пикселей (рис. 14), фиксирующих края контура линии поглощения: N1, N2, N3 и т.д. - боковые пиксели (рис. 12).

Несколько более удобным можно считать обозначение измеряемых пикселей на контуре спектральной линии поглощения, введенное в работе [24] (рис. 15). В этом случае легко расшифровывается способ измерения сигнала поглощения:

- CP – регистрируется сигнал только центрального пикселя (central pixel);
- CP ± 1 – регистрируется суммарный сигнал трех центральных пикселей;
- CP ± 2 – регистрируется суммарный сигнал 5 центральных пикселей;
- CP ± 3 – регистрируется суммарный сигнал 7 центральных пикселей;
- +1, -1 – регистрируется суммарный сигнал пикселей +1 и -1;
- +2, -2 – регистрируется суммарный сигнал пикселей +2 и -2;
- +3, -3 – регистрируется суммарный сигнал пикселей +3 и -3 и т.д.

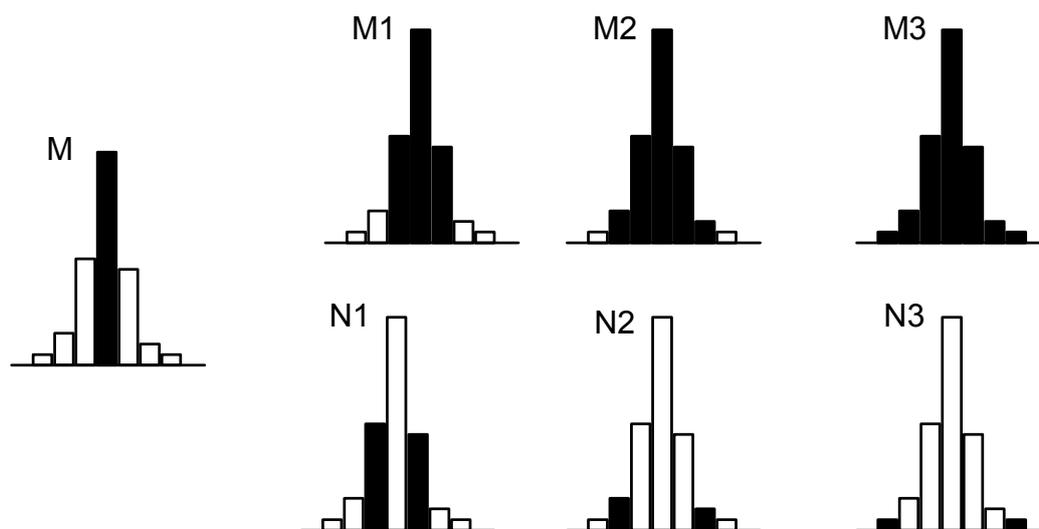


Рис. 12 Возможные способы регистрации атомного поглощения по контуру спектральной линии с использованием различных пикселей: M – измерение сигнала центральным пикселем; M1, M2 и M3 – суммирование сигналов от нескольких центральных пикселей – 3, 5 и 7, соответственно; N1, N2 и N3 - измерение сигналов от пар боковых пикселей (по данным [4])

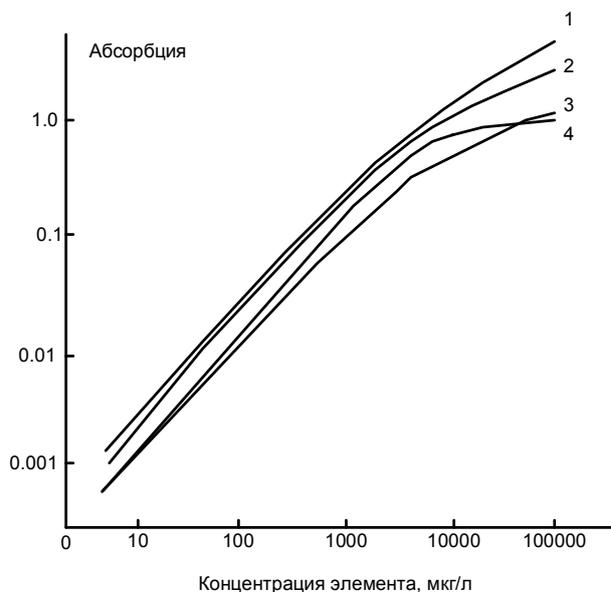


Рис. 13. Влияние способа регистрации атомного поглощения с использованием различных пикселей (рис. 12), фиксирующих контур спектральной линии поглощения, на чувствительность и линейность градуировочного графика определения элемента (по данным [4]): 1 – М5, 2 – М2, 3 – М, 4 – использование лампы с полым катодом

По графикам, представленным на рис. 16, можно проследить общий ход зависимостей характеристической концентрации (пламенная атомизация), характеристической массы (электротермическая атомизация) и предела обнаружения элементов (пламенная и электротермическая атомизация) в зависимости от суммарного числа измеряемых центральных пикселей по контуру линии поглощения. Хорошо видно, что лучшее сочетание чувствительности измерений и предела обнаружения элементов обычно достигается в режиме регистрации  $CP \pm 1$ , когда регистрируется суммарный сигнал трех центральных пикселей (рис. 15).

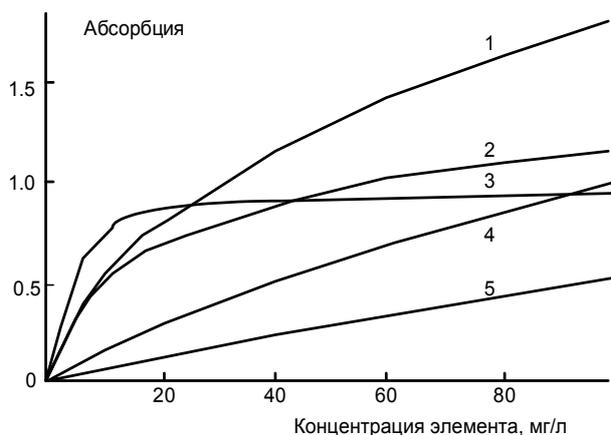


Рис. 14. Влияние способа регистрации атомного поглощения с использованием различных пикселей (рис. 12), фиксирующих контур спектральной линии поглощения, на чувствительность и линейность градуировочного графика определения элемента (по данным [4]): 1 – N1, 2 – М, 4 – N2, 5 – N3; 3 – использование лампы с полым катодом

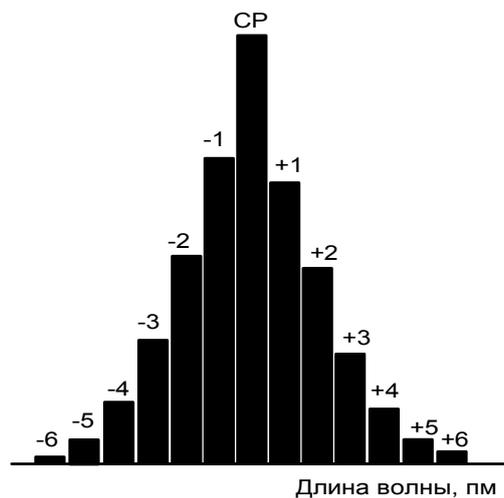


Рис. 15. Обозначения измеряемых пикселей на контуре спектральной линии поглощения, введенные в [24]. CP – центральный пиксель

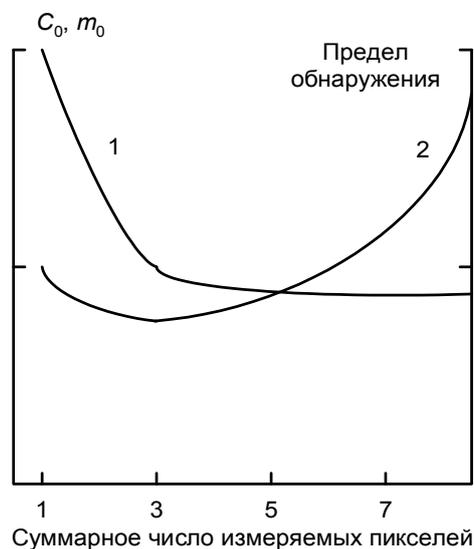


Рис. 16. Изменение характеристической концентрации  $C_0$  (пламенная атомизация), характеристической массы  $m_0$  (электротермическая атомизация) и пределов обнаружения элементов (оба способа атомизации) при регистрации суммарного сигнала с нескольких центральных пикселей для контура атомной линии поглощения:  $CP \pm X$  – рис. 15 (по данным [24])

Например, при определении алюминия в фармацевтических образцах, содержащие высокие концентрации железа (10-50 г/л) и сахара (электротермическая атомизация) был опробован способ измерения при регистрации сигнала от одного и суммарного сигнала от трех центральных пикселей на контуре спектральной линии поглощения одновременно. Достигнутые пределы обнаружения и характеристические массы в первом случае составляли 13 и 45 пг, во втором – 1.1 и 2.5 пг, соответственно [25].

Кроме того, если в выделяемый атомно-абсорбционным спектрометром высокого разрешения с непрерывным источником спектра узкий интервал регистрируемых длин волн попадает несколько спектральных линий определяемого элемента, то для повышения чувствительности измерений можно регистрировать суммарный сигнал атомного поглощения от этих линий. Но этот случай наблюдается

крайне редко. Однако для вращательных компонент молекулярных полос поглощения такое явление наблюдается часто и это можно использовать на практике.

На рис. 17 показаны изменения характеристик аналитического сигнала в зависимости от числа одновременно регистрируемых вращательных компонент молекулярной полосы. Хорошо видно, что с ростом числа одновременно измеряемых вращательных линий спектра молекулярного поглощения двухатомной молекулы происходит увеличение сигнала интегральной абсорбции и соответствующее снижение погрешности измерения этой величины.

Например, при увеличении одновременно измеряемых компонент вращательной полосы РО с одной до 5-6, интегральный сигнал молекулярного поглощения возрастает в 6 раз, а сходимость измерений улучшается в 2 раза [3].

### 3.2. Виды аналитических сигналов

В обычной пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с селективным источником света мы проводим одномерные измерения: спустя заданное время интегрирования получаем среднее значение полного (селективное и фоновое поглощение) и фонового сигналов за этот промежуток времени (обрабатывается серия автоматических дискретных измерений за время интегрирования) [22]. В обычной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с селективным источником света проводятся двухмерные измерения: регистрируется изменение сигналов поглощения (полного и фонового) во времени.

В атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра возможно проведение одно- (1D-абсорбция), двух- (2D-абсорбция) и трехмерных (3D-абсорбция) измерений. В последнем случае производится регистрация изменения сигнала поглощения во времени и по длинам волн (рис. 18), поскольку линейный CCD детектор регистрирует с высоким разрешением некоторый спектральный интервал (раздел 2).

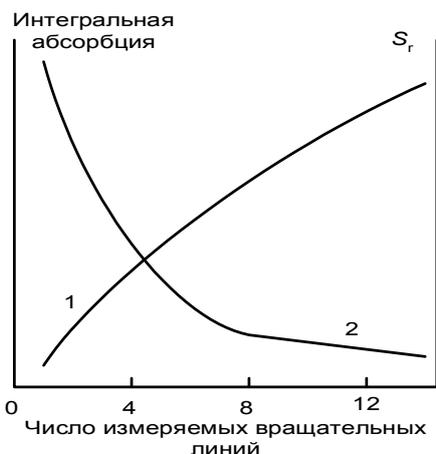


Рис. 17. Изменение значения интегрального абсорбционного сигнала (1) и относительной стандартной погрешности измерения  $S_r$  этого сигнала (2) в зависимости от числа одновременно измеряемых вращательных линий спектра молекулярного поглощения двухатомной молекулы (по данным [26])



Рис. 18. Способ трехмерной регистрации аналитического сигнала в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра (3D-графика)

Это позволяет выяснять причину спектральной фоновой помехи (раздел 3.3), что особенно важно для электротермической атомизации элементов, когда фоновый сигнал сильный, быстро развивается во времени и часто имеет сложную спектральную структуру вблизи аналитической линии. При этом важно, что в рассматриваемых атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра коррекция фонового сигнала проводится одновременно с измерением селективного сигнала поглощения. В традиционных схемах коррекции фонового поглощения (использование дополнительной лампы с непрерывным спектром, эффекта самообращения спектральных линий и эффекта Зеемана) измерение полного сигнала поглощения и фонового сигнала поглощения проводится только последовательно, с определенной частотой по мере развития импульса поглощения.

В атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра регистрируемая атомная абсорбция зависит, как и с традиционной техникой измерения с использованием селективных источников свет, от коэффициента поглощения на данной длине волны, длины поглощающего слоя и концентрации атомов данного сорта в нем. Кроме того, абсорбция зависит также и от спектрального интервала, в котором регистрируется сигнал, т.е. от спектрального диапазона, попадающего на один пиксель и числа используемых пикселей [24] (раздел 3.1). Это не является чем-то новым для атомно-абсорбционного анализа, поскольку проблемы, возникающие в связи с различной шириной контуров

### 3.3. Учет фонового поглощения

Коррекция фона, т.е. учет или компенсация фоновых спектральных помех от соиспаряющихся матричных компонентов, по образному выражению ведущих специалистов в области атомной абсорбции, остается ахиллесовой пятой метода атомно-абсорбционного анализа [19]. Корректор фонового поглощения должен справляться с быстрыми изменениями фонового сигнала, проявляемыми при электротермической атомизации проб. Но, в случае обычно применяемых корректоров фона с

использованием дополнительной лампы с аналитической линии или эффекта Зеемана, в атомно-абсорбционных приборах с селективными источниками света, часто наблюдаются трудности компенсации быстро изменяющихся фоновых сигналов, которые являются типичными для электротермической атомизации элементов в сложных матрицах. Это обусловлено последовательным характером измерения полного  $A_n$  и фонового  $A_f$  сигналов для их последующего вычитания и получения селективного сигнала  $A_c$  атомного поглощения с применением данных схем компенсации фонового поглощения:

$$A_c = A_n - A_f.$$

Для обеспечения точной коррекции фонового поглощения желательно одновременное измерение сигналов полного  $A_{пол.}$  и  $A_f$ , но в традиционной схеме измерения это невозможно, так как во время развития и регистрации пиковых сигналов поглощения прибор последовательно измеряет, синхронно с частотой модуляции, значения  $A_{пол.}$  и  $A_f$ .

Например, согласно рис. 19, по мере развития пикового сигнала поглощения во времени и в соответствии с общепринятой схемой последовательного измерения фонового поглощения, в точке А и С измеряется сигнал  $A_f$ , в точке В и D -  $A_{пол.}$ . Поэтому для получения селективного сигнала  $A_c$  необходимо из сигнала в точке В вычесть сигнал в точке А, из сигнала в точке D - сигнал в точке С.

Таким образом, в данной схеме коррекции фонового поглощения (рис. 19) осуществляется последовательное дискретное измерение сигналов  $A_{пол.}$  и  $A_f$ . Эти измерения проводятся через некоторые небольшие промежутки времени, определяемые частотой модуляции. Поскольку измерения сигналов  $A_{пол.}$  и  $A_f$  производятся в разные моменты времени, то это приводит к погрешности компенсации фонового сигнала.

Пик атомного поглощения в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии для большинства определяемых элементов является достаточно узким и его ширина на полувысоте обычно составляет 0.2-0.5 с. Пиковый сигнал аналита и фоновое поглощение света могут проявлять большую скорость изменения, достигающую в некоторых случаях до  $10 \text{ с}^{-1}$  и более. Следовательно, измерения двух сигналов должны быть выполнены как можно более близко друг к другу и использован подходящий математический алгоритм обработки данных сигналов, снижающий погрешности измерений. Для восстановления правильной формы пика селективного поглощения между точками В и D необходимо воспользоваться математической аппроксимацией, исходя из определенных предположений о форме пика.

Точность коррекции фонового поглощения может быть повышена, если по последовательно измеряемым значениям фоновых сигналов  $A_f'$  и  $A_f''$  (например, точки А и С на рис. 19), проводимым перед и после измерения полной абсорбции  $A_{пол.}$  (точка В на рис. 19), получают среднее значение сигнала фонового поглощения:

$$A_c = A_{пол.} - (A_f' + A_f'') / 2.$$

Этот простой метод интерполяции дает возможность уже в два-три раза увеличить скорость возможной более точной коррекции фонового поглощения. Использование интерполяции значений  $A_f$

непрерывным спектром, эффекта самопоглощения с помощью квадратичных полиномов дает возможность точнее компенсировать фоновое поглощение в 4-5 раз более быстрых пиков атомного поглощения.

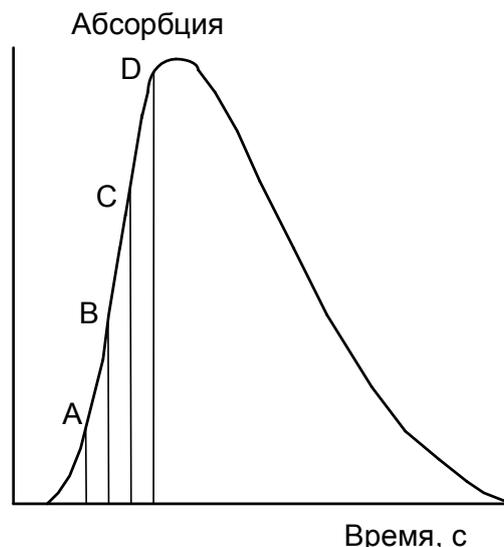


Рис. 19. Схема проведения измерений сигналов абсорбции при учете фонового поглощения по мере развития полного сигнала поглощения во времени: А и С — моменты времени для измерения фонового поглощения  $A_f$ , В и D — полного поглощения  $A_{пол.}$

По рис. 19 наглядно видно, что чем больше точек измерения сигналов по пику поглощения, тем точнее может быть описана форма пика и, следовательно, точнее проведено измерение селективного сигнала поглощения. Таким образом, для достижения точной коррекции фонового поглощения в схемах с последовательной регистрацией полного и фонового сигналов в первую очередь очень важен фактор скорости их измерения.

Проведенные многочисленными исследованиями показали, что для быстрых изменений пикового сигнала поглощения частота последовательного опроса суммарного и фонового сигналов поглощения в 10 Гц может привести к значительным погрешностям измерения амплитуды (высоты) пика или его площади. Для более точной коррекции фона при длительности сигнала поглощения порядка 1 с необходимо не менее 30 точек измерения через одинаковые дискретные промежутки времени. Это соответствует 30 измерениям сигнала полной абсорбции  $A_{пол.}$  и 30 измерениям сигнала фонового поглощения  $A_f$ . Погрешность компенсации фонового поглощения при этом существенно снижается, но остается значительной. Поэтому такие частоты опроса еще не подходят для точных измерений.

Дальнейшее увеличение частоты парных измерений, задаваемое частотой модуляции, будет еще больше повышать точность коррекции фонового поглощения (рис. 20) [27]. Частота опроса сигналов 60 Гц дает уже приемлемые результаты, а при 100-120 Гц погрешности измерения амплитуды и площади пиков становятся малыми. Здесь необходимо отметить, что частота модуляции 100 Гц с дейтериевой лампой и селективным источником света обеспечивает интервал времени между измерением полной абсорбции и фонового поглощения менее 0.5 мс. Исходя из изложенных соображений, еще лучшие качества при

компенсации фонового поглощения должна проявлять система прибора с частотой модуляции 400 Гц и более.

Ситуация с учетом фонового поглощения заметно отличается для атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с источником непрерывного спектра [4], хотя причины спектральных помех в данных приборах практически такие же, что и при использовании приборов с селективными источниками света.

Во-первых, при использовании приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра, обладающих разрешением в 100 раз более сильным, чем традиционные атомно-абсорбционные спектрометры с селективными источниками света, спектральные помехи уже снижаются.

Во-вторых, линейная сборка пикселей CCD позволяет с высоким разрешением детектировать одновременно аналитическую линию и спектральный диапазон в  $\sim 1$  нм вокруг нее. Обычно только около трех-семи пикселей сборки CCD используются для изучения сигнала аналитической линии (рис. 12), в то время как все другие из 200 пикселей (рис. 9) доступны для проведения процедуры коррекции фона. Фактически имеется около 200 независимых детекторов, которые могут быть использованы для регистрации большого спектрального интервала.

В данных приборах появилась необычная возможность наблюдать при высоком разрешении ближайшее спектральное окружение аналитической линии, т.е. сделать его «видимым». Поэтому вместо информации об изменении абсорбции только во времени, что является обычным в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии с селективным источником света, в приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра аналитик получает трехмерную информацию об абсорбции во времени и по длине волны (рис. 18). Это позволяет не только обнаруживать (визуализировать) с использованием трехмерной спектрометрии [28] и диагностировать причину спектральных помех, наблюдаемых с селективным источником света, но позволяет устранять их и гораздо более эффективно изучать методические условия анализа и оптимизировать их.

С использованием селективного источника света в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией можно наблюдать поглощение во времени только в небольшом спектральном интервале вокруг спектральной линии, выделяемом щелью монохроматора. Поэтому в случае спектральных помех виден только факт проявления помехи, но очень трудно установить ее причину, что существенно усложняет разработку методики анализа [28].

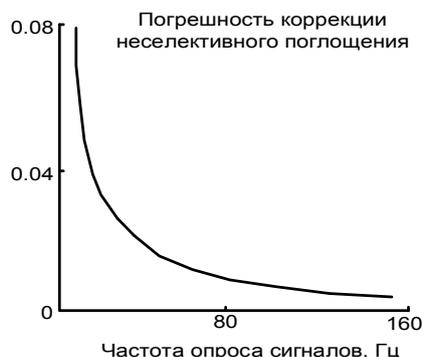


Рис. 20. Максимальная погрешность коррекции сигнала неселективного атомного поглощения полушириной 1.1 с в зависимости от частоты опроса сигналов (по данным [27])

Выбором соответствующих пикселей для коррекции фонового поглощения, т.е. участка регистрируемого спектрального диапазона, и времени регистрации во время развития пикового сигнала поглощения можно учесть или устранить фоновое поглощение, найти лучший путь для коррекции спектральной помехи.

Когда нет прямого наложения спектральной помехи на аналитическую линию (непрерывный широкополосный фон – неселективное поглощение), то коррекцию фона производят путем полиномиального преобразования спектрального диапазона по выбранной точке сравнения (пиксель) [28, 29]. Выбор этой точки сравнения может быть проведен вручную пользователем прибора (рис. 21). Недостатком является то, что эта операция не может быть выполнена автоматически через программное обеспечение прибора. Точка сравнения является динамически определяемой для каждого регистрируемого спектра с использованием специального алгоритма. Он основывается на критерии аппроксимации с максимальной точностью для базовой линии на измеряемом пикселе. При этом любой непрерывный спектральный фон устраняется автоматически и даже быстрые его изменения не вызывают погрешностей измерения [30], поскольку измерение аналитического сигнала и фона происходят одновременно.

Если атомная линия мешающего элемента прямо перекрывается с аналитической длиной волны, то можно проводить межэлементную коррекцию (Interelement Correction – IEC) [29]. Здесь используется тот же принцип, что и в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [31]. Для такой коррекции применяют другую спектральную линию, которая принадлежит мешающему элементу, свободна от спектральных помех и находится в той же узкой спектральной области наблюдения, что и аналитическая (т.е. их можно наблюдать одновременно без перекрытия спектрометра). В этом случае при разработке методики анализа предварительно определяют относительное поглощение этих двух линий мешающего элемента (коэффициент межэлементной коррекции). Затем, при измерении пробы, по этому коэффициенту и находимому сигналу поглощения свободной линии мешающего элемента определяется вклад спектральной помехи в аналитическую линию. Например, так можно проводить коррекцию спектральных помех от линий железа на аналитических длинах волн для Zn при 213 нм и Se при 196 нм.

Если тонкая структура фона перекрывает аналитическую длину волны и она не может быть устранена по координате времени, то может быть применен мультивариантный способ [19, 29]. При его исполнении структурный фон может быть устранен предварительным измерением и последующим вычитанием спектра сравнения матричного состава из спектра реального образца с использованием полиномиального преобразования спектров методом наименьших квадратов.

Например, двухатомные молекулы OH, NO и CN постоянно присутствуют в пламени. Молекулы NO, PO, SiO и CS могут генерироваться в присутствии высоких матричных концентраций в пламени и графитовой печи. Такие молекулы имеют тонкую вращательную структуру молекулярного спектра, что создает многочисленные структурные спектральные помехи при атомно-абсорбционных измерениях. В этом случае можно предварительно измерять спектр

сравнения пламени и/или матрицы пробы вычитать его из спектра образца с использованием алгоритма метода наименьших квадратов. Для графитовой печи это можно сделать во времени [28]. Данный способ особенно применим для техники электротермической атомизации твердых проб, когда высокая концентрация матричных паров в графитовой печи создает очень высокий уровень фонового поглощения.

В-третьих, поскольку все пиксели линейного приемника излучения освещаются и читаются точно одновременно, то вся коррекция фона осуществляется одновременно с измерением аналитического сигнала, а не последовательно, как в атомно-абсорбционных приборах с селективным источником света. По этой причине устраняется почва для значительных погрешностей учета фонового поглощения даже при очень быстром его изменении, что характерно для атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией элементов.

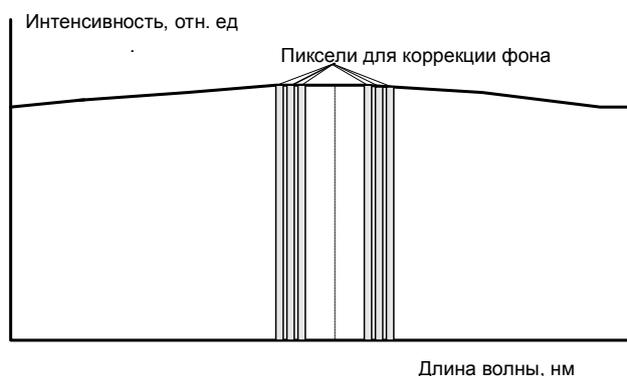


Рис. 21. Выбор пикселей для коррекции фонового поглощения в окрестности аналитической линии (пунктир)

Таким образом, многопиксельный приемник CCD обеспечивает идентификацию спектральных помех на линии определяемого элемента, идентификацию и компенсацию спектральных структурных помех пламени, эффективную идентификацию и коррекцию спектральных молекулярных структур от компонентов пробы. Это приводит к повышению точности и информативности анализа [32-34]. Использование подобного способа коррекции фона позволяет, по мнению разработчиков данной системы [19], проводить анализ без каких-либо спектральных помех даже без использования химических модификаторов при электротермической атомизации элементов из твердых проб и применяя для градуировки только водные образцы сравнения.

### 3.4. Обработка сигналов

При обработке сигналов с использованием атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра наблюдаются различные виды погрешностей [23].

1. Инструментальные: ошибки пикселей, флуктуация интенсивности источника света, дрейф из-за изменения температуры и давления.
2. Широкополосные эффекты: рассеяние света, термическая эмиссия.
3. Структурные эффекты: молекулярное поглощение света, помехи от других спектральных линий.

Для устранения погрешностей должен быть использован особый алгоритм обработки сигнала [23]:

Шаг 1. Коррекция значений интенсивности источника света с непрерывным спектром на ошибки пикселей, флуктуации интенсивности лампы и широкополосные эффекты.

Шаг 2. Измерение и расчет спектра абсорбции:  $I_0/I$ .

Шаг 3. Коррекция спектра абсорбции на молекулярные и атомные спектральные помехи с использованием алгоритма метода наименьших квадратов.

Данный алгоритм базируется на том, что все изменения в измеряемой интенсивности излучения, которые наблюдаются в одинаковой мере для всех корректирующих пикселей, будут откорректированы автоматически программным обеспечением [28]. Флуктуации в интенсивности эмиссии источника излучения учитываются однолучевой оптической схемой прибора, работающей как одновременная двухлучевая система. Флуктуации в абсорбции атомизатора учитываются одновременной корректирующей системой для непрерывной фоновой абсорбции

При реализации этого алгоритма выполняют следующие действия.

1. Первоначально, при блокировании света от ксеноновой лампы, записывается темновой спектр.
2. Несколько раз записывается, усредняется и нормализуется распределение интенсивности спектра ксеноновой лампы в выбранном узком спектральном диапазоне в окрестности аналитической линии.
3. Несколько раз регистрируются в этом диапазоне спектры поглощения реальной пробы, позволяя получить трехмерный график зависимости абсорбции от длины волны и времени.
4. Рассчитывается спектр абсорбции для выбранного спектрального интервала и проводится его коррекция на спектральные помехи.

Это дает возможность, в общем случае, наблюдать и выделять три типа сигналов: селективную абсорбцию аналита, непрерывную фоновую абсорбцию, тонкую структуру атомной и молекулярной абсорбции.

Более детальная схема обработки сигналов в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра представлена на рис. 22.

## 4. Методические возможности анализа

### 4.1. Пламенная атомизация

Для атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра в методиках пламенного анализа необходимо задавать следующие аппаратные параметры атомизации и измерения аналитического сигнала:

- определяемые элементы и последовательность их измерения;
- длины волн аналитических линий (может быть несколько спектральных линий для одного элемента, что позволяет расширить диапазон определяемых концентраций);
- тип пламени;
- расход горючего газа (соотношение расходов топлива и окислителя);
- тип горелки (длина щели);
- угол поворота горелки;
- высота оптической оси над насадкой горелки;
- время интегрирования сигнала;
- число параллельных измерений;

- пиксели для измерения сигнала абсорбции на данной спектральной линии;
- область спектрального наблюдения (спектральный диапазон в нм, определяемый числом одновременно измеряемых пикселей);
- пиксели для учета фонового сигнала или способ учета фона.

При этом тип горелки и угол ее поворота относительно оптической оси задаются вручную. Такие параметры пламени, как соотношение топливо/окислитель и высота оптической оси над насадкой горелки устанавливаются автоматически с помощью программного обеспечения прибора. Программное обеспечение прибора также позволяет комбинировать два типа пламени (ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид) в одной последовательности анализа. Однако данные о длительности таких переключений отсутствуют, хотя хорошо известно, что после переключении вида пламени необходимо несколько минут для стабилизации температурного режима горелки и, следовательно, проведения устойчивых аналитических измерений.

Для расширения диапазона определяемых концентраций элементов в пламенном атомно-абсорбционном анализе можно использовать нерезонансные атомные линии поглощения, обладающие меньшей поглощательной способностью [22]. При этом в традиционных схемах приборов с селективным источником света необходимо использовать более слабые их линии эмиссии и увеличивать коэффициент усиления системы регистрации сигнала (обычно это производится повышением напряжения питания фотоумножителя), что приводит к возрастанию уровня шумов, флуктуаций аналитических сигналов и, как следствие, погрешности

измерений. Особенно это заметно для таких элементов, как медь, магний и бериллий, чувствительность определения которых по дополнительным нерезонансным спектральным линиям в тысячи раз меньше, чем по резонансным, обычно используемым для анализа. В таких условиях проведение точных количественных измерений данных элементов практически невозможно.

При использовании для измерения сигналов линейного многопиксельного приемника CCD в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра ситуация меняется: абсолютный уровень электронных шумов при передаче накопленного заряда остается постоянным при любом уровне сигнала и составляет от 5 до 30 электронов/считывание (табл. 1). Поэтому использование дополнительных нерезонансных спектральных линий, имеющих в данном случае высокую интенсивность эмиссии из-за большой яркости ксеноновой лампы, будет приводить к меньшим погрешностям измерений, несмотря на меньшую поглощательную способность этих линий, в отличие от традиционной системы регистрации с селективными источниками света и фотоумножителем.

По этой причине в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра можно гораздо более широко использовать дополнительные спектральные линии для расширения диапазона градуировочного графика и определять элементы на разных концентрационных уровнях из одного раствора пробы без ее традиционного разбавления. Отмечается, что можно использовать дополнительные спектральные линии, которые даже недоступны при использовании ламп с полым катодом.

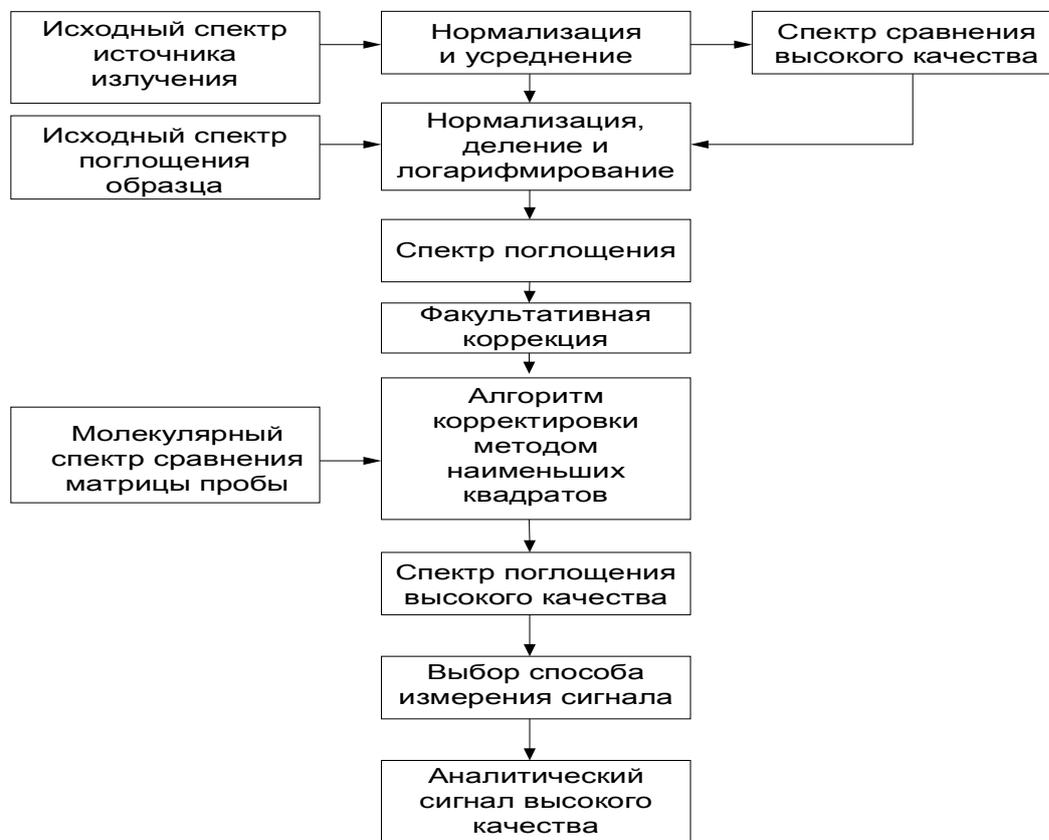


Рис. 22. Схема обработки сигналов в атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра

В табл. 2 приведены для некоторых элементов такие дополнительные (альтернативные) спектральные линии и указан перекрываемый динамический диапазон концентраций определяемых элементов.

Программное обеспечение прибора позволяет реализовать последовательный многоэлементный анализ из каждой распыляемой пробы, достаточно быстро перестраивая монохроматор, условия атомизации и измерений при переходе от одного определяемого элемента к другому. Более детально возможности многоэлементного анализа на данном типе приборов рассмотрены в разделе 4.6.

Опубликованные к настоящему времени методики анализа с использованием пламенной атомизации и атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектров приведены в табл. 3.

Таблица 2

Возможные для использования в приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектров альтернативные спектральные линии некоторых элементов [3]

Элемент	Число альтернативных линий атомного поглощения	Перекрываемый динамический диапазон концентраций элементов
Fe	601	230000
Co	575	170000
Ti	352	1100
Ni	344	140000
Cr	193	36000
Mn	61	290000
Pd	48	4300
Pb	41	100000
Cu	32	350000
Na	24	5000000
Ca	23	390000
Mg	12	1600000
Zn	4	50000

Таблица 3

Опубликованные методики определения элементов в различных видах анализируемых проб с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектров

Техника анализа	Определяемые элементы	Вид анализируемых проб	Методика анализа [32] или опубликованная работа
1	2	3	4
Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия	W	Молибден	CSAA_FL_01_04_e
	K, Cu, Mn, Ni, Fe	Травяная мука и корм животных	CSAA_FL_02_04_e
	K, Na	Вино	CSAA_FL_03_04_e
	Fe, Cu, Pb	CrCl <sub>3</sub>	CSAA_FL_04_04_e
	Mg, Cu, Pb	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CSAA_FL_04_04_e
	Cu, Fe	Вино	CSAA_FL_05_04_e
	Cs	Карбонат калия	CSAA_FL_06_04_e
	Zn, Na, Ca	Металлорганические образцы	CSAA_FL_01_05_e
	Cu, Zn	Растворы гальванических ванн	CSAA_FL_02_05_e
	P	Растворы обезжиривания	CSAA_FL_03_05_e
	B	Овсянка	CSAA_FL_04_05_e
	Cu, Pb, Fe, Mn, Na	Химикаты	CSAA_FL_05_05_e
	Ag	Образцы фотопромышленности	CSAA_FL_06_05_e
	Sn	Металлорганические образцы	CSAA_FL_07_05_e
	Cu, Ni, Fe	Растворы гальванических ванн	CSAA_FL_08_05_e
	Cu, Ni, Fe	Сточные воды	CSAA_FL_09_05_e
	Na, K, Mg, Ca	Питьевая вода	CSAA_FL_10_05_e
	P, Sn, Si, Zn	Медь и латунь	CSAA_FL_11_05_e
	Ni, Mn, Fe, Cr	Растворы перманганата калия, щавелевой кислоты, и гликоциловой кислоты	CSAA_FL_12_05_e
	Ni, Fe, Cr	Растворы чистящих ванн для нержавеющей сталей	CSAA_FL_13_05_e
	Ba, Cd, Pb	Элюат и водные вытяжки шлака	CSAA_FL_14_05_e
	Al, Ca, Na, K, Mg	Природные и сточные воды	CSAA_FL_15_05_e
	Gd	Растворы органических гадолиниевых матриц	CSAA_FL_17_05_e
	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb	Глютамат натрия	CSAA_FL_02_06_e
	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb	Высококцентрированные растворы сахара	CSAA_FL_03_06_e
	Al, B, Ca, Fe, Ni	Органические растворы гадолиния	CSAA_FL_04_06_e

1	2	3	4
	Ca, Na, K, Mg, Fe	Родниковая вода	CSAA_FL_05_06_e
	Mg, Na, K, Ca	Биодизельное топливо	CSAA_FL_09_06_e
	Mg, Ca, Fe, Al	Керамики	CSAA_FL_01_07_e
	Al, Mo, Si, Fe, Ni, Co	Вольфрам	CSAA_FL_02_07_e
	Fe, Mo	Вольфрам	CSAA_FL_03_07_e
	Bi, Pb	Растворы никеля	CSAA_FL_04_07_e
	Na, Mg, Ca	Карбонат калия	CSAA_FL_05_07_e
	Ca, Mg	Образцы настоев	CSAA_FL_06_07_e
	Ca, Cu, Fe, Zn	Пиво	CSAA_FL_07_07_e
	Cd, Pb	Корма животных	CSAA_FL_01_08_e
	Cu, Ni, Mn, Cr, Mo, Si	Сталь	CSAA_FL_02_08_e
	Ca, K, Na, Mg	Чистый SiO <sub>2</sub>	CSAA_FL_03_08_e
	Pb, Cu, Ca, Fe, Mn, Zn, Ni	Почвы и осадки	CSAA_FL_04_08_e
	Cu, Fe, Zn, Al	Растворы гальванических ванн	CSAA_FL_05_08_e
	Cu, Mn	Порошковое молоко	CSAA_FL_06_08_e
	Si, Pb, Zn	Свинцовый и цинковый концентраты	CSAA_FL_07_08_e
	Fe, Si, Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CSAA_FL_08_08_e
	Cu, Au, Mo	Силикаты	CSAA_FL_09_08_e
	Pb	Фосфорная кислота	[35]
Молекулярно-абсорбционная пламенная спектрометрия	S	Вино	CSAA_FL_16_05_e, [36]
	P	Чугун	[37]
	P	Сосновые иглы	[38]
	Cl	Порошковое молоко, морские осадки	[39]
Атомно-эмиссионная пламенная спектрометрия	Na, K, Li,	Питьевая вода	CSAA_FL_01_06_e
Атомно-абсорбционная спектрометрия с техникой «холодного пара»	Hg	Листы Sn	CSAA_HS_01_08_e
Атомно-абсорбционная спектрометрия с техникой гидридов	Se	Порошковое молоко	CSAA_HS_02_08_e
Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия растворов	P	Воды просачивания	CSAA_EA_01_07_e
	Cd, Pb	Водные вытяжки из пищевых продуктов	CSAA_EA_02_07_e
	Cu, Cd	Экстракты из почв с NaNO <sub>3</sub>	CSAA_EA_03_07_e
	Ni	Сточные воды	CSAA_EA_04_07_e
	As	Осадки	CSAA_EA_05_07_e
	Cd, Pb	Урина	CSAA_EA_06_07_e
	Cu, Cr, Ni	Карбонат калия	CSAA_EA_07_07_e
	Si	Пропанол-2	CSAA_EA_08_07_e
	Al	Травяные настои	CSAA_EA_09_07_e
	Tl, Ge	ZnSO <sub>4</sub>	CSAA_EA_01_08_e
	Pb, Cd, Ni	Цельная кровь, сыворотка и урина	CSAA_EA_02_08_e
	Pb, Se, Sn	Природная вода и ил	CSAA_EA_03_08_e
	Al, Pb	Листы Fe и Sn	CSAA_EA_05_08_e
	As, Sb	Листы Fe и Sn	CSAA_EA_06_08_e
	V, Cr, Mo	Шлаковые элюаты	CSAA_EA_08_08_e
	Ni	Нефть	[40]
	V	Нефть	[41]
	Cd	Уголь	[42]
	Tl	Морские осадки	[43]
	Al	Фармацевтические препараты с высоким содержанием железа и сахара	[25]
Электротермическая молекулярно-абсорбционная спектрометрия	Cl, F, P, S	-	[44]

Окончание табл. 3

1	2	3	4
Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия твердых проб	Pb, Cr, Na	Резина и воск	CSAA_SS_01_08_e
	Pb	Стекло	CSAA_SS_02_08_e
	Cd, Pb	Минералы	CSAA_SS_03_08_e
	Cd, Pb	ZnO	CSAA_SS_04_08_e
	Cd, Pb	Корм животных	CSAA_SS_05_08_e
	Cd, Pb	Стекло	CSAA_SS_06_08_e
	Se	Стекло	CSAA_SS_07_08_e
	Pb	Косметические пигментные порошки на основе металлов	CSAA_SS_08_08_e
	Pb	Биологические образцы	[45]
	Co	Биологические образцы	[46]
	Hg	Биологические образцы	[47]
	Cd	Уголь	[48]
	Pb	Уголь	[49]
	Tl	Уголь	[50]

В публикациях и презентациях, посвященных характеристикам атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектров, подчеркивается, что из-за большой яркости спектрального источника предел обнаружения при пламенной атомизации в ~5 раз лучше, чем при использовании приборов с селективным источником света [20]. Причем улучшение пределов обнаружения варьирует от элемента к элементу.

Проведенное нами сопоставление опубликованных достигнутых пределов обнаружения показывает тенденцию их улучшения с увеличением аналитической длины волны определяемого элемента (рис. 23).

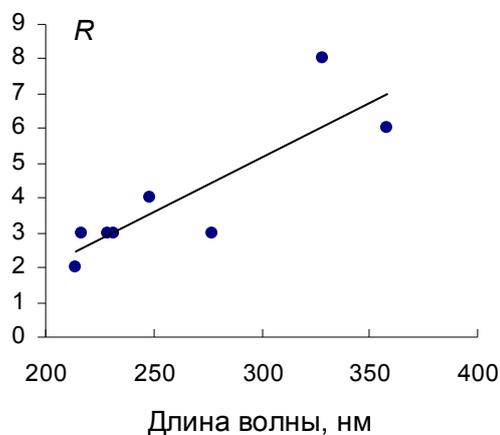


Рис. 23. Сопоставление длин волн, используемых для измерений аналитических спектральных линий, и достигнутых с помощью атомно-абсорбционного прибора высокого разрешения с непрерывным источником спектра улучшений  $R$  пределов обнаружения некоторых элементов по сравнению с традиционными приборами с селективными источниками света [21]

Как известно, доплеровское уширение спектральных линий  $\Delta\nu_D$  определяется как

$$\Delta\nu_D \sim \nu (T/m)^{1/2},$$

где  $\nu = c/\lambda$  - частота излучения или поглощения света,  $c$  - скорость света,  $\lambda$  - длина волны излучения или поглощения света,  $T$  - температура,  $m$  - масса излучающих или поглощающих атомов. Следовательно,

уширение спектральной линии  $\Delta\lambda$  в общем случае пропорционально ее длине волны. Поэтому можно считать, что достигнутое улучшение пределов обнаружения элементов (рис. 23) связано не с увеличением яркости источника излучения, а с возможностью регистрации поглощения по всему уширенному контуру спектральной линии (раздел 3.1).

Кроме того, согласно [29], скорость потребления раствора пробы в приборах ContrAA® 300, для которых приведены опубликованные данные по улучшению пределов обнаружения элементов в пламени, составляет 4-7 мл/мин, то есть почти в два раза выше, чем у приборов других фирм с традиционной схемой измерения. Сравнение пределов обнаружения применительно к новым схемам измерения, конечно, нужно проводить при одинаковой эффективности работы распылительной системы.

И, наконец, необходимо помнить простое правило. Пределы обнаружения прямо не измеряются, а рассчитываются исходя из уровня шума, который трудно измерить точно. Поэтому разницу в пределах обнаружения, меньше чем в два раза, не следует считать значимой [51].

В опубликованной литературе неоднократно приведены данные по пределам обнаружения в пламени с использованием атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра таких элементов Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Tl и Zn, т.е. по легко- и среднеатомизируемым элементам с аналитической длиной от 210 до 370 нм. При этом нам не удалось найти подобных данных для таких проблемных элементов как, например, As, B, Mo, Se, Sn, W, Zr и др., т.е. трудноатомизируемым в пламени элементам и элементам с аналитической линией в области длин волн менее 210 нм.

Во многих проспектах к приборам серии ContrAA подчеркивается, что возможно последовательное определение в пламени до 10-15 элементов в минуту. В опубликованных методиках пламенного атомно-абсорбционного анализа (табл. 3) в подавляющем большинстве случаев для пламен ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид используются обычные времена интегрирования сигнала 3 с и проводится по 3 параллельных измерения сигнала из одного раствора пробы. Элементарный расчет показывает, что в этом случае, даже при перестройке спектрометра и параметров пламени за 1 с (что невозможно для установления его стабильного горения), в течении 1 минуты определять не более 6 элементов. Если в методике применяется комбинация использования двух пламен (ацетилен воздух и

ацетилен-динитрооксид), то количество определяемых в 1 минуту элементов будет еще существенно меньше.

Уменьшение времени интегрирования сигнала менее 3 с на одно измерение в пламени должно вести к повышению погрешности измерений, так как здесь сильнее проявляются нестабильности системы ввода пробы и горения пламени, чем погрешности регистрации сигнала. И данная закономерность является общей для атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра и традиционных приборов с селективными источниками света.

Хотя в отдельных методиках пламенного атомно-абсорбционного анализа с использованием спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра (табл. 3) используются более короткие времена интегрирования – вплоть до 0,5 с, однако нам не удалось найти зависимости погрешности определений от времени интегрирования для данных приборов.

Атомно-абсорбционные приборы высокого разрешения с непрерывным источником спектра позволяют и в режиме эмиссии проводить последовательный многоэлементный спектральный анализ (табл. 3). Отмеченные выше достоинства и недостатки методической работы для пламенного атомно-абсорбционного анализа в полной мере относятся и к режиму пламенной эмиссии.

## 4.2. Молекулярно-абсорбционный анализ

Использование источника непрерывного спектра вместо селективных источников света позволяет использовать для абсорбционных измерений не только атомные линии, но и компоненты молекулярных полос, попадающие в выделяемый спектральный диапазон прибора. Например, можно проводить определение фосфора, серы, фтора и хлора с использованием абсорбционных узких компонентов молекулярных полос, выбранных из тонкой структуры электронных переходов двухатомных молекул, содержащих эти элементы и наблюдаемых в пламени ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид [19, 36, 44, 52-54] (табл. 3).

При этом можно также использовать еще одно достоинство пламени: возможность регулирования стехиометрии пламени и тем самым изменения окислительно-восстановительных свойств газов пламени. Например, в окислительном пламени выше вероятность получения для измерений оксидов типа  $PO$ , а в восстановительном – карбидов, типа  $CS$ .

Используемые спектральные линии и достигаемые информационные характеристики определения неметаллов по молекулярному поглощению в пламени ацетилен-воздух приведены в табл. 4.

В графитовой печи с использованием разнообразных химических веществ (своеобразных химических модификаторов), можно также создавать молекулы  $AlCl$ ,  $AlF$ ,  $GaF$ ,  $PO$ ,  $CS$  и др., и использовать их молекулярное поглощение для аналитических целей. Это вполне перспективное направление для исследований в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 3) [44].

Предел обнаружения неметаллов по линиям молекулярного поглощения их двухатомных молекул существенно меньше, чем металлов (табл. 4). Методически мало проработанным пока является влияние химической формы определяемого неметалла

в анализируемом растворе и растворе сравнения на значение аналитического сигнала [36, 44, 53, 54].

## 4.3. Изотопный анализ

В работе [55] рассмотрена возможность проведения изотопного анализа с использованием атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Известно, что наличие изотопов элементов вызывает расширение и даже полное расщепление их некоторых спектральных линий [56-58]. Подобный изотопический эффект наиболее сильно проявляется для самых легких и самых тяжелых элементов.

Проведенные в [55] эксперименты в варианте пламенной атомизации показали:

- для лития наблюдается появление «плеча» на контуре спектральной линии;
- для бора происходит уширение контура спектральной линии и смещение положения ее максимума;
- для свинца значимого изотопического смещения спектральных линий не проявляется;
- для таллия наблюдается появление «плеча» на контуре спектральной линии.

Столь малое проявление изотопического эффекта обусловлено, по мнению авторов [55] сильным ударным уширением контуров спектральных линий за счет доплеровского и лорентцевского эффектов [60, 65], так как эксперимент проведен в условиях высокой газовой температуры пламени и при атмосферном давлении. Тем не менее, в работе [59] была получена по смещению положения максимума пика поглощения спектральной линии бора градуировочная кривая определения его изотопного состава ( $^{10}B$  и  $^{11}B$ ). Авторы [59] заключают, что точность изотопного анализа с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра хуже, чем масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и много хуже, чем термоионной масс-спектрометрии. Но такой анализ можно проводить, по их мнению, достаточно быстро без наличия масс-спектрометрической аппаратуры.

По нашему мнению использование выпускаемых сейчас коммерческих атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с источником непрерывного спектра для проведения изотопного анализа не является перспективным. Для реального количественного измерения изотопного состава элементов по спектрам атомного поглощения необходимо улучшение их разрешения не менее, чем на порядок. Но даже и в этом случае такие приборы при изотопном анализе не смогут составить практической конкуренции масс-спектрометрам даже низкого разрешения.

## 4.4. Электротермическая атомизация

В методиках электротермического анализа с использованием атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра необходимо задавать следующие аппаратные параметры атомизации и измерения аналитического сигнала:

- определяемые элементы;
- длины волн аналитических линий (может быть несколько спектральных линий для одного элемента с целью расширения динамического диапазона определяемых концентраций);
- дозировку пробы;

Таблица 4

Рекомендуемые длины волн и информационные характеристики определения неметаллов по компонентам спектров молекулярного поглощения в пламени ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра [3, 33]

Определяемый элемент	Молекулярная полоса	Длина волны компоненты молекулярной полосы, нм	Предел обнаружения, мг/л	Линейный диапазон градуировочного графика до, мг/л	Возможность альтернативного определения
P	PO	246.40, 247.62, 247.78, 324.62, 327.04	2.6	4000	P в пламени ацетилен-динитрооксид
S	CS	257.595, 257.959, 258.056	2.4	3200	CS в пламени ацетилен-динитрооксид
F	AIF	227.47, 227.66 [22]	-	-	GaF
	GaF	211.248	1.0	4500	AIF
Cl	AlCl	261.44	-	-	GaCl, InCl
	GaCl	249.06	-	-	AlCl, InCl
	InCl	267.240	3.0	1800	AlCl, GaCl

- тип и дозировку химического модификатора (если это необходимо);
- температурно-временную программу атомизации, детализированную по различным стадиям (высушивание, пиролиз, атомизация и очистка);
- число параллельных измерений;
- пиксели для измерения сигнала абсорбции на данной спектральной линии;
- область спектрального наблюдения (спектральный диапазон в нм, определяемый числом одновременно измеряемых пикселей);
- способ учета фона.

Из-за кратковременности пикового сигнала атомного поглощения в этом случае можно проводить только одноэлементные определения, как и при использовании атомно-абсорбционных приборов с селективными источниками света.

Основным достоинством использования атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником света при электротермической атомизации является возможность выявления типа спектральной помехи, ее эффективного учета или устранения с использованием трехмерной регистрации сигнала в координатах «Абсорбция – Время - Длина волны». При разработке методик анализа производится наглядная оптимизация стадий пиролиза и атомизации по фоновому и селективному сигналу поглощения.

Обзор возможностей применения атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра и электротермической атомизацией элементов сделан в [19]. Опубликованные методики анализа растворов для различных видов проб приведены в табл. 3.

Особенно достоинство учета сложных и больших фоновых сигналов проявляется при прямом электротермическом атомно-абсорбционном анализе твердых проб, когда резко увеличивается скорость нарастания фонового поглощения и его уровень на стадии атомизации. Конструкция прибора позволяет точно учесть фоновое спектральное окружение аналитической линии [30, 60]. За счет этого получение градуировочных функций при прямом анализе твердого можно выполнять с использованием водных стандартных образцов [19, 30, 36, 48].

Обзор возможностей прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб с использованием атомно-абсорбционных приборов

высокого разрешения с непрерывным источником спектров за 1995-2005 гг. сделан в [61]. Опубликованные методики анализа для данной техники измерений приведены в табл. 3.

#### 4.5. Ртутно-гидридная техника

Атомно-абсорбционные приборы высокого разрешения с непрерывным источником спектров, точно так же, как и традиционные приборы с селективными источниками света [22], позволяют определять ртуть с использованием техники «холодного пара» и некоторые гидридообразующие элементы с техникой гидридов при атомизации элементов в кварцевой ячейке, нагреваемой пламенем, или в графитовой печи.

Поскольку здесь регистрируется пиковый сигнал атомного поглощения, а условия переведения элементов в газовую фазу индивидуальны, то проводится только одноэлементный анализ.

Отделение определяемого элемента от матричного раствора пробы практически устраняет фоновые помехи, что не требует использования достоинств приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектров для регистрации сигналов в присутствии спектрального фона.

Таким образом, информационные, метрологические показатели и производительность анализа для традиционных приборов с селективными источниками света и приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектров для этих техник анализа, учитывая значительную длительность неизбежного аналитического цикла (например, в случае техники гидридов, ввод проб, продувка, образование гидридов, вновь продувка) должны быть практически одинаковыми.

Опубликованные немногочисленные методики определения ртути и гидридообразующих элементов с использованием рассматриваемых техник приведены в табл. 3.

#### 4.6. Многоэлементный анализ

Теперь рассмотрим возможности проведения многоэлементного анализа с использованием атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра.

При реализации одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с использованием различных схем атомно-абсорбционных приборов с селективными источниками света любых приборных схем систем, возникают общие трудности, связанные с фундаментальными основами метода и схемами измерений [22].

Первый фактор обусловлен тем, что оптимальные условия атомизации индивидуальны для каждого элемента в любом атомизаторе. Например, для эффективной атомизации конкретного элемента в пламени необходимо подбирать тип пламени, соотношение топлива и окислителя, высоту зоны наблюдения атомного поглощения. Поэтому одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный анализ с использованием пламени практически не применяется, хотя возможно определение некоторых сочетаний элементов в отдельных видах проб в компромиссно-оптимальных условиях анализа.

Одновременное определение легко- и, допустим, среднелетучего элементов с использованием электротермической атомизации (при реализации каких-то компромиссных температурно-временных условий атомизации) не позволяет достигнуть для каждого из этих элементов лучших пределов обнаружения. Проблемы проведения анализа резко возрастают, если рассматривать возможность одновременного определения, например, легко- и труднолетучего элемента. Кроме того, в этих случаях затруднительно использовать оптимальный режим предварительной термической обработки сложных проб для удаления сложной матрицы и снижения фонового поглощения. Но для уменьшения помех здесь можно применять прием разбавления пробы, который можно осуществлять за счет высокой чувствительности электротермических определений. Использование специальных химических модификаторов дает возможность унифицировать поведение элементов на стадии предварительной термической обработки. Поэтому одновременные многоэлементные атомно-абсорбционные измерения выполняют только при электротермической атомизации проб с использованием специальных конструкций приборов с селективными источниками света [22].

Вторым затрудняющим фактором является то, что концентрации каждого элемента в пробах отличны друг от друга, а коэффициенты поглощения для разных резонансных спектральных линий и разных элементов не одинаковы. В результате этого динамические диапазоны градуировочных графиков, которые в атомной абсорбции составляют не более 2-2.5 порядков концентраций, для разных элементов существенно различаются.

Например, в реальной пробе один элемент (б) дает очень малый сигнал  $A^b$ , а второй (а) - аналитический сигнал  $A^a$ , попадающий в область искривления градуировочного графика (рис. 24). В этом варианте для нормальных высокоточных измерений необходимо повысить концентрацию первого элемента в анализируемом растворе и понизить концентрацию второго элемента в этом же растворе. Следовательно, в обоих случаях, повышая точность измерения одного элемента, мы одновременно ухудшаем точность измерения другого [22].

Переход на альтернативные спектральные линии частично решает проблему второго фактора, но здесь возникает проблема снижения точности определений, описанная в разделе 4.1 для традиционных схем приборов с селективным

источником света и фотоумножителем в качестве приемника излучения.

К третьему фактору необходимо отнести возможность одновременного использования нескольких селективных источников света и нескольких фотоприемников со своими устройствами регистрации сигналов, что технически сложно, но решаемо [62].

Таким образом, из-за лимитированности динамического диапазона градуировочного графика в методе атомно-абсорбционной спектрометрии и разных оптимальных условий атомизации элементов применимость традиционных приборов низкого разрешения с селективными источниками света для одновременного многоэлементного определения резко ограничена. Их выгодно использовать только в том случае, если элементы имеют близкие оптимальные условия электротермической атомизации (или такие условия созданы с помощью атомизации химической модификации) для анализа объектов с достаточно узкими диапазонами варьирования содержания определяемых примесных элементов.

Рассмотрим, какой вклад вносят описанные трудности в реализацию многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с использованием приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра.

Оптимальные условия атомизации и в этом случае индивидуальны для каждого элемента, поскольку техника атомизации осталась неизменной. Поэтому подобная техника одновременных многоэлементных атомно-абсорбционных измерений очень мало применима для пламенной атомизации и ограничено применима для электротермической атомизации: небольшие группы определяемых элементов, близких по термохимическим свойствам атомизации; использование химических модификаторов. Второй фактор – ограниченный диапазон градуировочных графиков, действительно разрешается с использованием приборов высокого разрешения с непрерывным источником света за счет применения альтернативных спектральных линий некоторых элементов, но только в сторону ухудшения чувствительности их определения. Это применимо как для пламенной, так и электротермической атомизации.

Составляющая третьего фактора – необходимость наличия спектрального излучения одновременно многих элементов решается самим принципом использования в качестве источника света лампы с непрерывным спектром, в котором имеются все необходимые для практической работы диапазоны длин волн для всех определяемых элементов. Используемые конструкции коммерческих приборов позволяют выделять узкий спектральный интервал, регистрируемый с высоким разрешением, но ширина этого интервала составляет всего лишь до 3 нм [19]. При этом через промежуточную щель прибора проходит не более чем одна резонансная аналитическая линия (рис. 7 и 8) (предполагается, что можно найти некоторые ограниченные случаи, когда в этот интервал попадет несколько аналитических линий разных элементов [19]). Поэтому оптическая схема такого прибора не позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ ни в пламенном, ни в электротермическом вариантах атомизации. Однако данная схема является основой других конструкций приборов, которые могут использоваться, в том числе, и для многоэлементного анализа. По оценкам разработчиков схем таких приборов может быть возможным одновременное определение до 30-40

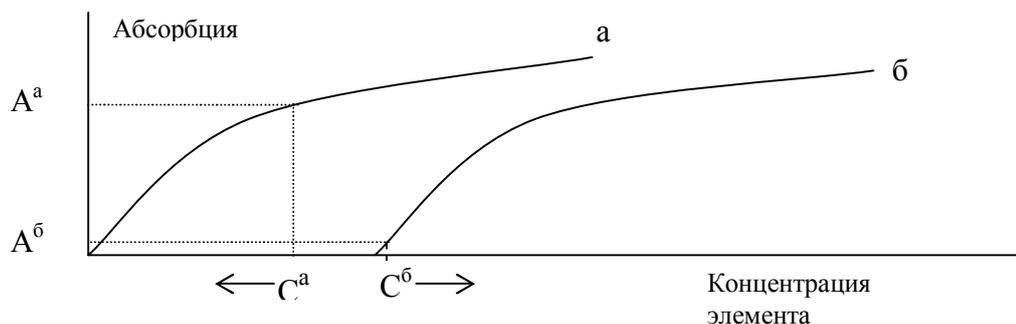


Рис. 24. Возможный вариант градуировочных графиков для двухканального измерения определяемых элементов (а и б), где  $A^a$  и  $A^b$  – измеренные аналитические сигналы элементов. Стрелочками указаны желательные направления изменения концентраций элементов в анализируемом растворе для проведения высокоточных измерений

элементов [19] при использовании эшелле-спектрометра и матричного CCD детектора (табл. 1).

Однако такие коммерческие приборы пока отсутствуют на рынке и, кроме того, их применимость будет резко ограниченной в силу трудностей, описанных выше как фактор один и частично фактор два.

Но выпускаемые сейчас атомно-абсорбционные приборы высокого разрешения с непрерывным источником спектра позволяют уже сейчас проводить более быстрый, чем на традиционных приборах, последовательный многоэлементный абсорбционный и эмиссионный анализ с применением пламени. В этом случае с использованием образцов сравнения предварительно обычным путем получают градуировочные функции для нескольких определяемых элементов. Затем выполняется анализ проб. Но при вводе раствора пробы в атомизатор, после обычного измерения аналитического сигнала одного элемента, спектрометр программно быстро перестраивается на длину волны другого элемента, изменяет условия атомизации для этого элемента, проводит измерение его аналитического сигнала из продолжающего распыляться раствора пробы и т.д.

Считается, что скорость таких измерений одинакова со скоростью последовательных атомно-эмиссионных приборов с индуктивно связанной плазмой, в то время как эксплуатационные расходы гораздо ниже. Однако современные атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой практически все выпускаются для одновременного, а не последовательного многоэлементного анализа, т.е. обладают значительно большей производительностью, чем спектрометры последовательного действия. Пределы обнаружения элементов с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой лучше, чем пламенным атомно-абсорбционным анализом, для групп средне- и, особенно, трудноатомизируемых элементов.

По нашему мнению, логичнее было бы проводить сравнение с выпускаемыми сейчас коммерческими атомно-абсорбционными приборами с селективными источниками света, программное обеспечение которых позволяет реализовать последовательные многоэлементные определения в пламени.

По табл. 3 легко проследить какие последовательные многоэлементные определения

выполняют сейчас атомно-абсорбционными приборами высокого разрешения с непрерывным источником спектра и пламенной атомизацией. Проведенная нами обработка этих данных показала, однако, что в большинстве разработанных к настоящему времени методик проводят многоэлементное определение только до 3-5 элементов (рис. 25), хотя описаны показательные методики определения 7 элементов (табл. 3) [33, 63] и даже вариант последовательного многоэлементного определения Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb и Zn (13 элементов) в морских осадках с содержанием компонентов от десятков до десятков тысяч мг/г (растворение 2 г образца в смеси HCl, HNO<sub>3</sub> и HF; доведение раствора до 200 мл водой – до концентрации по матричному составу 10 г/л с добавлением до 2 г/л Cs и 1 г/л Sr) [3].

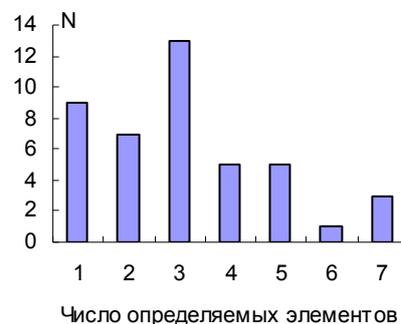


Рис. 25. Соотношение между количеством опубликованных методик анализа  $N$  [32-34] и числом элементов, определяемых по этим методикам последовательным многоэлементным анализом с использованием пламенных атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра

При реализации методик последовательного многоэлементного анализа проводят вскрытие пробы, переведение всех компонентов раствор и анализ из достаточно концентрированного по матрице раствора пробы. При этом, как правило, для части элементов определение ведут по альтернативным спектральным линиям, так как эти элементы в реальных пробах находятся в очень разных концентрационных диапазонах. Данные о длительности проведения многоэлементного анализа, например, для вышеописанной методики определения 13 элементов [3], когда для определения необходимо обязательно использовать два типа пламени, отсутствуют.

Также в литературе нам не удалось найти данных по стабильности градуировочной функции во времени при проведении таких последовательных действительно многоэлементных определений с переключением типа пламени. А это очень важный фактор для проведения практического анализа.

Подчеркнем еще раз: быстрый последовательный многоэлементный анализ реализуется только в пламенном варианте атомизации. При электротермической атомизации, использовании техник гидридов и «холодного пара» атомно-абсорбционные приборы высокого разрешения с непрерывным источником спектра серии ContrAA могут выполнять только традиционные одноэлементные определения.

## Заключение

Заканчивая рассмотрение атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра можно констатировать, что основные технические сложности при создании таких приборов преодолены, а их ожидаемые возможности, очерченные во введении к данной публикации, большей частью реализованы, за исключением проведения одновременного многоэлементного анализа. Достигнуто реальное улучшение скорости проведения последовательного многоэлементного анализа с пламенной атомизацией, существенное улучшение коррекции фона для электротермической атомизации.

К достоинствам атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником света, достигнутым на сегодняшний день, необходимо отнести следующие качества [с учетом 20, 29, 64 и др.].

1. Использование только одного источника света для определения всех элементов.
2. Перспективная возможность определения новых для атомно-абсорбционного анализа элементов, для которых пока не было коммерческих селективных спектральных источников (например, Fr, Tc).
3. Возможность использования альтернативных спектральных линий, гораздо более слабых по поглощательной способности, чем обычно применяемые резонансные линии, без значимого ухудшения погрешности измерений.
4. Возможность использования для аналитических измерений дискретные компоненты молекулярных полос.
5. Отсутствие необходимости применять дополнительный источник света для коррекции фона.
6. Возможность одновременной регистрация аналитического сигнала атомного поглощения и фона.
7. Отсутствие потери чувствительности измерений при коррекции фона.
8. Регистрация достаточно большого спектрального интервала вокруг аналитической линии определяемого элемента, что делает видимым ее спектральное окружение и дает гораздо больше информации для выявления причины, учета или устранения фона, чем в случае традиционных атомно-абсорбционных приборов с селективным источником света.
9. Использование линейных детекторов CCD добавляет третью координату к аналитическому сигналу в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (длина волны), что дает возможность использования трехмерной графики (Абсорбция – Длина волны – Время) и позволяет получать более детальную информацию о природе фона.

10. Возможность широкого выбора регистрируемого вида аналитического сигнала.

11. Возможность с помощью программного обеспечения прибора учитывать экспериментальный спектр сравнения, например, от молекулярного поглощения с вращательной тонкой структурой, и вычитать такой спектр из спектра реального образца, используя алгоритм метода наименьших квадратов;

12. Некоторое расширение динамического диапазона градуировочной характеристики выбором между одно- и многопиксельной регистрацией и применением альтернативных спектральных линий.

13. Улучшение соотношения сигнал/шум, так как высокая интенсивность ксеноновой лампы с непрерывным спектром и низкий шум CCD детектора улучшает фотометрическую точность измерений, что приводит к снижению пределов обнаружения некоторых элементов;

14. Большая применимость для определения следовых элементов в сложных матрицах, особенно в случае электротермической атомизации твердых проб.

15. Возможность проведения быстрых последовательных измерений в пламенном атомно-абсорбционном анализе.

16. Практическая возможность использования линии внутреннего стандарта (например, применение внутреннего стандарта Co в [35] при определении свинца в фосфорной кислоте).

17. Некоторое улучшение линейности градуировочных графиков, например, для Ni, Se и Sb, так как высокое спектральное разрешение обнаруживает сверхтонкую структуры спектральных линий и мультиплеты.

18. Использование новых принципов борьбы с некоторыми погрешностями атомно-абсорбционных измерений, что повышает надежность анализа (табл. 5).

Таблица 5

Сопоставление возможностей атомно-абсорбционных приборов традиционной схемы измерений и схемы высокого разрешения с непрерывным источником света по способам и возможностям учета некоторых погрешностей измерения [4, 19]

Некоторые источники погрешностей при атомно-абсорбционных измерениях	Традиционная схема измерений с селективным источником света	Схема высокого разрешения с непрерывным источником спектра
Дрейф интенсивности источника света	Двухлучевая оптика, последовательные измерения	Использование пикселей сравнения, одновременные измерения
Термическая эмиссия атомов и молекул из атомизатора	Модуляция излучения источника света, последовательные измерения	Использование пикселей сравнения, одновременные измерения
Фоновое поглощение света	Использование специальных корректоров фона, последовательные измерения	Использование пикселей сравнения, сравнение больших участков спектров, одновременные измерения

Дрейф интенсивности источника света с непрерывным спектром и широкополосные эффекты немедленно устраняются из спектра автоматически и одновременно коррекцией фона по выбранному корректирующему пикселю с использованием однолучевой схемы атомно-абсорбционных измерений, фактически выполняющей функции одновременной двухлучевой схемы.

19. Открытие новых возможностей для проведения исследовательских работ по различным направлениям атомно-абсорбционного анализа (например, исследование атомизации фосфора в графитовой печи [65, 66]).

Можно подчеркнуть еще раз, что чувствительность измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии не зависит от интенсивности источника излучения. Поэтому она одинакова для приборов двух типов: спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра и традиционных спектрометров с селективными источниками света. Но в первых типах приборов можно несколько увеличить чувствительность измерений при суммировании сигналов от 3 пикселей, перекрывающих центр спектральной линии, и ближайший к нему контур крыльев линии. Кроме того, чувствительность измерений можно и снизить, измеряя только центральный пиксель или пары пикселей, равно отстоящих от центрального:  $\pm 2$ ,  $\pm 3$  или только на крыльях линии.

Теперь изложим видимые сейчас, по нашему мнению, недостатки атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра и еще не проясненные особенности их эксплуатации.

1. Сравнительно высокая стоимость приборов, по сравнению с приборами с селективными источниками света, особенно в варианте конструкции с одним пламенным атомизатором.

2. Сложность освоения новых возможностей атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра практическими аналитиками, осуществляющими, как показывает уже некоторый опыт, традиционный подход к процедуре измерений с помощью этих приборов, как в варианте спектрометров с селективными источниками света.

3. Падение интенсивности излучения ксеноновой

лампы со временем эксплуатации должно приводить к некоторому ухудшению пределов обнаружения элементов, ограниченному кратковременным шумом, однако экспериментальные данные, подтверждающие или опровергающие это положение, пока отсутствуют.

4. Ограниченный срок службы ксеноновой лампы, непрерывно работающей при всех видах измерений. Реальные сведения от потребителей о работоспособности таких ламп пока отсутствуют.

5. Отсутствие данных о пределах обнаружения трудноатомизируемых элементов и элементов с самыми короткими по длине волны аналитическими линиями.

6. Отсутствие данных о реальной производительности приборов при последовательном многоэлементном анализе с переключением для каждой пробы вида пламени.

7. Малое количество реально опубликованных данных о разработках методик действительно многоэлементных определений (более 6-7).

8. Отсутствие экспериментальных данных о стабильности градуировочных функций при последовательном многоэлементном анализе и, особенно, при переключении вида пламени.

9. Отсутствие экспериментальных данных квалифицированных потребителей приборов, реально подтверждающих заявленную возможность регистрации сигналов при пламенной атомизации с очень короткими временами интегрирования.

10. Сравнение производительности прибора с последовательной атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, имеющей существенно лучшую чувствительность определений и используемой сейчас преимущественно в варианте одновременного многоэлементного анализа, выглядит некорректным.

11. Ощутимых преимуществ новых приборов в реализации техники гидридов и «холодного пара» не прослеживается.

12. Очень малое число коммерческих приборов, приобретенных и эксплуатируемых квалифицированными потребителями, которые могут существенно расширить информацию об особенностях приборов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/150\\_years\\_atomics\\_spectroscopy.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/150_years_atomics_spectroscopy.pdf) (дата обращения 10.12.2008).

2. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.

3. Heitman U. High resolution continuum source AAS. Analytic Jena AG. 2007. 9 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/Xenon\\_Uwe\\_Heitman.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/Xenon_Uwe_Heitman.pdf) (дата обращения 10.12.2008).

4. Welz B., Becker-Ross H., Heitmann U, Florek S. High-resolution continuum source AAS. The better way to do atomic absorption spectrometry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 295 p.

5. Fassel V.A., Mossofi V.G., Grossman W.G., Kniseley R.N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part B. 1966. V. 22. P. 347-357.

6. Keliher P.N., Wohlers C.C. High resolution atomic absorption spectrometry using a echelle grating monochromator // Analytical Chemistry. 1974. V. 46. P. 682-687.

7. Zander A.T., O'Haver T.C., Keliher P.N. Continuum source atomic absorption spectrometry with high resolution and wavelength modulation // Analytical Chemistry. 1976. V. 48. P. 1166-1175.

8. Harnly J.M., O'Haver T.C., Golden B., Wolf W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer // Analytical Chemistry. 1979. V. 51. P. 2007-2014.

9. Harnly J.M., Miller-Ihli N.J., O'Haver T.C. Simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // Spectrochim. Acta. Part B. 1984. V. 39. P. 305-320.

10. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Continuum source atomic absorption spectrometry with a pulsed source and a photodiode array detector // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 1989. V. 4. P. 673-674.

11. Schmidt K.P., Becker-Ross H., Florek S. A combination of a pulsed continuum light source, a high resolution spectrometer, and a charge coupled device detector for multielement atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V. 45. P. 1203-1210.

12. Harnly J.M. The effect of spectral bandpass on signal-to-noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry with a linear photodiode-array detector // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48. P. 909-924.
13. Smith C.M.M., Harnly J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1994. V. 49. P. 387-398.
14. Becker-Ross H., Florek S., Tishendorf R., Schmecher G.R. Flashlamp continuum AAS: time resolved spectra // *J. of Analyt. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 61-64.
15. Florek S. Fundamentals of HR-CS-AAS. The way of the photon to the detector. 2006. 6 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Florek.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Florek.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
16. Рохлин Г.Н. Газоразрядные источники света. М.-Л.: Энергия, 1966. 560 с.
17. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Издательство МГУ, 1994. 364 с.
18. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: a historical perspective // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 1015-1030.
19. Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G., Vale M.G.R., Heitmann U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – An analytical and diagnostic tool for trace analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62. P. 873-883.
20. Welz B. High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 381. P. 69-71.
21. Schlemmer G., Gleisner H., Guo T., Herkle R., Heitman U. Continuum source flame AAS in the world of routine analytical application. 8 th Rio Symposium. Parate, Brazil, 1-6 August, 2004. 38 p.
22. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного спектрального анализа. Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 441 с.
23. Heitman U. Fascinating new possibilities for the element analysis. 8 th Rio Symposium. Parate, Brazil, 1-6 August, 2004. 38 p.
24. Heitman U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62. P. 1222-1230.
25. Bohrer D., Heitman U., Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Welz B., Bertagnolli D. Determination of aluminium in highly concentrated iron samples: study of interferences using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62. P. 1012-1018.
26. Heitman U. Flexible signal evaluation with HR-CS-AAS. But how? 2006. 4 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Heitmann.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Heitmann.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
27. Brown A.A. Atomic absorption with electrothermal atomization. Philips Scientific, 1989. 67 p.
28. Welz B. Background absorption and background correction – the Achilles heel of AAS. Analytic Jena AG. 2007. 7 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/Background\\_Welz.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/Background_Welz.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
29. ContrAA® 300. Continuum source atomic absorption spectrometry. Analytic Jena AG. 2005. 53 s.
30. Welz B., Vale M.G.R., Borges D.L.G., Heitman U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389. P. 2085-2095.
31. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.
32. [Электронный ресурс]: [www.analytik-jena.com/frontend/index.php?itid=387&](http://www.analytik-jena.com/frontend/index.php?itid=387&) (дата обращения 10.12.2008).
33. Glomb A. High resolution continuum source AAS. Analytic Jena AG. 2007. 17 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/contrAA\\_glomb\\_15\\_05.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/contrAA_glomb_15_05.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
34. Welz B. New possibilities in environmental analysis with HR-CS GF AAS Analytic Jena AG. 2007. 8 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/Environmental\\_HR\\_CS\\_Welz.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/Environmental_HR_CS_Welz.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
35. Jr. Raposo J.L., Oliveira S.R., Nobrega J.A., Neto Gomes J.A. Internal standartization and least-squares background correction in high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to eliminate interferences on determination of Pb in phosphoric acid // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V.63. P. 992-995.
36. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U., Okrus M. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 1877-1881.
37. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U., Okrus M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. of Analyt. Atom. Spectrometry.* 2006. V. 21. P. 338-345.
38. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U., Okrus M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. of Analyt. Atom. Spectrometry.* 2006. V. 21. P. 346-349.
39. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U., Okrus M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V.62. P. 959-964.
40. Vale M.G.R., Damin I.C.F., Klassen A., Silva M.M., Welz B., Silva A.F., Lepri F.G., Borges D.L.G., Heitman U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchem. J.* 2004. V. 77. P. 131-140.
41. Lepri F.G., Welz B., Borges D.L.G., Silva A.F., Vale M.G.R., Heitman U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 558. P. 195-200.
42. Bianchin L., Nadvorny D., da Silva A.F., Vale M.G.R., da Silva M.M., dos Santos W.N.L., Ferreira S.L.C., Welz B., Heitman U. Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // *Microchem. J.* 2006. V. 82. P. 174-182.
43. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross H., Huang M.D., Florek S., Heitman 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. V. 57. P. 1043-1055.
44. Heitman U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okrus M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization // J. of Analyt. Atom. Spectrometry. 2006. V. 21. P. 1314-1320.
45. Borges D.L.G., Silva A.F., Welz B., Curtius A.J., Heitman U. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling // J. of Analyt. Atom. Spectrometry. 2006. V. 21. P. 763-769.
46. Ribeiro A.S., Vieira M.A., da Silva A.F., Borges D.L.G., Welz B., Heitman U., Curtius A.J. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. Spectrochim. Acta. Part B. 2005. V.60. P. 693-698.
47. da Silva A.F., Lepri F.G., Borges D.L.G., Welz B., Curtius A.J., Heitman U. Determination of mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards // J. of Analyt. Atom. Spectrometry. 2006. V. 21. P. 1321-1326.
48. da Silva A.F., Borges D.L.G., Lepri F.G., Welz B., Curtius A.J., Heitman U. Determination of cadmium in coal using direct solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382. P. 1835-1841.
49. Borges D.L.G., da Silva A.F., Curtius A.J., Welz B., Heitman U. Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. 2006. V. 154. P. 101-107.
50. Silva A.F., Borges D.L.G., Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Klassen A., Heitman U. Method development for the determination of thallium using solid sampling furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and CCD array detector // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 841-850.
51. Спектрометрические методы определения следов / Под. ред. Дж. Вайнфорднера. М.: Мир, 1979. С.38.
52. Acker J., Bucker S. Determination of non-metals by means of high resolution continuum source. 2008. 5 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Acker.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Acker.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
53. Gomes M.S., Trevizan L.C., Nobrega J.A. Integration of analytical techniques and undergraduate laboratory in instrumental analysis: use of an atomic absorption spectrometer for molecular absorption measurements (Порт.) // Quim. Nova. 2006. V.29, № 4. P. 868-871.
54. Okrus M. Molecules in HR-CS-AAS: Friend or Enemy? 2006. 8 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Okruss.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Okruss.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
55. Stark H.-J., Wennrich R. Isotope analysis by means of HR-CS-AAS. Possible or impossible? 2008. 7 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Staerk.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Staerk.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
56. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Гос. изд.-во физ.-мат. литературы, 1962. 892 с.
57. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.-Л.: Гос. изд.-во физ.-мат. литературы, 1963. 640 с.
58. Петров А.А. Спектрально-изотопный метод исследования материалов. Л.: Изд.-во ЛГУ, 1974. 327 с.
59. Wiltshie H., Prattes K., Zischka M. Determination of B isotope ratios by HR-CS-FAAS. 2008. 3 p. [Электронный ресурс]: [www.joerg\\_thurner.de/isocss/assets/Lecture\\_Wiltshie.pdf](http://www.joerg_thurner.de/isocss/assets/Lecture_Wiltshie.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
60. Korn M. das A., da Boa Morte E.S., dos Santos D.C.M.B., Castro J.T., Barbosa J.T.P., Teixeira A.P., Fernandes A.P., Welz B., dos Santos W.P.C, dos Santos E.B.G.N., Korn M. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – a review // Applied Spectroscopy Reviews. 2008. V. 43. P. 67-72.
61. Vale M.G.R., Oleszczuk N., dos Santos W.N.L. Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – a critical review of the development between 1995 and 2005 // Applied Spectroscopy Reviews. 2006. V. 41. P. 377-400.
62. Sneddon J., Farah K.S. Multielement graphite furnace and flame atomic absorption spectrometry // Advances in atomic spectroscopy. V. 3. JAI Press Inc. 1997. P. 33-62.
63. HR-CS FL-AAS. Software concept and source application examples. Analytic Jena AG. 2007. 32 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/ContrAA\\_Rene-Novka.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/ContrAA_Rene-Novka.pdf) (дата обращения 10.12.2008).
64. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitman U., Vale M.G.R. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry – What can we expect? // J. Braz. Chem. Soc. 2003. V.14, № 2. P. 220-229.
65. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Lepri F.G., Welz B., Heitman U. Investigation of phosphorus atomization using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V.62. P. 429-434.
66. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Lepri F.G., Borges D.L.G., Welz B., Silva M.M., Heitman U. Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V.63. P. 337-348.

## THE HIGH-RESOLUTION CONTINUUM SOURCE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS

*A.A. Pupyshev*

Technical challenges that were overcome during the invention of the high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers are investigated. The action principles, design and optical schemes of the similar commercial devices are described. The hardware possibilities for the measuring of the absorption signals with the use of these devices, types of analytical signals, the possibility to account for the background signals and algorithm for the software processing of these signals are shown.

The methodical possibilities of the high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers during the use of the flame and electrothermal atomization, the "cold steam" techniques and hydrides, the carrying out the multielement analysis, the defining of the nonmetals and the isotope composition of the elements are investigated. Advantages and disadvantages of the given devices are specified.

**Keywords:** atomic absorption analysis, high-resolution continuum source spectrometer, background correction, xenon short-arc lamp, CCD linear array detector, pixel, multielement analysis, echelle monochromator, flame and electrothermal atomization, cold vapor, molecules spectrometry