

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

А.О. Дьяков, Б.В. Львов, Е.В. Новиков

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

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

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

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

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

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

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

Введение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta A_{\min} = (0.19 \pm 0.01) \times 10^{\frac{-E}{(2.22 \pm 0.4)}}. \quad (4)$$

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

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

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

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

Экспериментальная часть

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

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

тенсивности их излучения, попадающего на фотоумножитель, варьировали ширину спектральных щелей (0.2; 0.5; 0.8; 1.2 нм) и ток питания, не превышая допустимые производителем значения. В данном эксперименте проводили измерения интегральной атомной абсорбционности без дозирования проб при различных t_{int} от 3 до 20 с.

Результаты и их обсуждение

Поскольку исследуемые спектрометры не позволяют, как в работе [6], непосредственно рассчитать стандартное отклонение амплитудной атомной абсорбционности в шумовой дорожке аналитического сигнала, мы для нахождения ΔA_{min} использовали формулу (3), измеряя на спектрометре ΔQ_A при разных значениях U . Величину ΔQ_A приравнивали к стандартному отклонению 10-ти параллельных измерений холостого интегрального сигнала атомной абсорбции Q_A . Это оправдано тем, что Q_A и единичный отсчет амплитудной атомной абсорбционности $A_{\text{min}k}$ связаны соотношением $Q_A = \sum_{k=1}^{f \cdot t_{\text{int}}} A_{\text{min}k}$.

Зависимость ΔA_{min} от U , полученная при $t_{\text{int}} = 3$ с, представлена на рис. 1 в логарифмическом масштабе. Увеличение t_{int} до 20 с не меняет ее заметным образом. Аппроксимация дает выражение:

$$\Delta A_{\text{min}} = 2 \times 10^{-4} \times \exp(0.085U). \quad (5)$$

Таким образом, для оценки ПО интегральной атомной абсорбционности по способу [6] на спектрометре ZEEnit-650P с учетом $f = 100$ Гц служит выражение:

$$\Delta Q_A = 2 \times 10^{-5} \times \exp(0.085U) \times t_{\text{int}} \left[10^{0.5 \left[A_{\text{bg}} + \frac{Q_{\text{bg}}}{t_{\text{int}}} \right] t_{\text{int}}^{-1} + t_{\text{boc}}^{-1} \right]^{0.5} \quad (6)$$

В таблице представлены рассчитанные и измеренные ПО атомной абсорбционности на различных спектрометрах. Результатом измерения являлось утроенное (по 3- σ критерию) стандартное отклонение 15-ти параллельных отсчетов Q_A . Видно, что отличие соответствующих конкретным параметрам эксперимента измеренных и расчетных величин ПО не превышает 30%. То есть оно находится в пределах погрешности экспериментального определения ПО по официальному методу [1]. Это справедливо и в отношении проб, создающих неселективное поглощение. Следовательно, формула (6), адаптированная к одному спектрометру ZEEnit-650P, пригодна для приборов всей этой серии. Измерения, проведенные для спектрометра серии повАА, показывают принципиальную возможность применения выражения (6) для спектрометров Analytik Jena других серий, в системе регистрации которых используется одинаковый ФЭУ (R928).

Для наглядности все измеренные и рассчитанные ПО таблицы, за исключением случаев с наличием неселективного поглощения, представлены на рис. 2 и аппроксимированы кривыми 1 и 2. Эти кривые практически совпадают друг с другом.

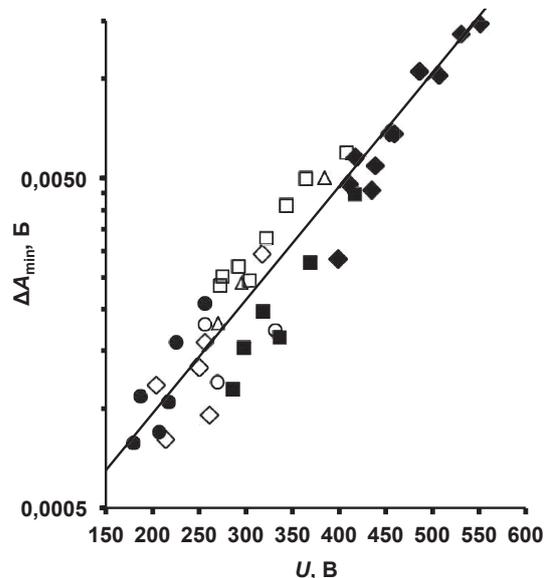


Рис. 1. Аппроксимация зависимости фотометрической погрешности ΔA_{min} от напряжения U на фотоэлектронном умножителе спектрометра ZEEnit-650P для различных спектральных линий и соответствующих ламп: ● – Ag 328.1 нм, ◇ – Cu 324.8 нм, ◆ – Se 196.0 нм, □ – V 318.4 нм, △ – 438.5 нм, ■ – Zn 213.9 нм, ○ – Zn 307.6 нм

Видно, что ПО интегральной атомной абсорбционности составляет 1-3 мБ·с при напряжениях в интервале от 210 до 350 В, а затем достаточно резко экспоненциально ухудшается при увеличении напряжения вследствие возрастания дробовых шумов фотоумножителя. Для сравнения на этом рисунке кривой (4) представлены данные из работы [6]. Они получены при $t_{\text{boc}} = 5$ с и $t_{\text{int}} = 1$ с. Поскольку кривые (1) и (2) соответствуют t_{int} от 2 до 5 с, то зависимость (4) мы пересчитали для $t_{\text{int}} = 5$ с, увеличив ее в 3.16 раза в соответствии с формулой (3), и получили кривую (3). Эта кривая имеет менее выраженный загиб, но в нижней части практически совпадает с (1) и (2), если ее сместить влево примерно на 100 В. То есть минимальные фотометрические ПО сравниваемых спектрометров практически совпадают. Наблюдаемые различия в кривых связаны с марками фотоумножителей, применяемых в спектрометрах ZEEnit и в Perkin-Elmer Model 4100ZL. Например, по данным Analytik Jena рабочие напряжения для их приборов составляют 250-550 В, а у Perkin-Elmer они достигают 750 В.

Итак, для приблизительной оценки концентрационного ПО элемента в простых по матричному составу пробах на спектрометрах серии ZEEnit при типичном $t_{\text{int}} = 5$ с и U , не превышающем среднего рабочего значения, в формуле (1) вместо $3\Delta Q_A$ можно использовать 0.003 Б·с. Величина m_0 берется из паспорта прибора. Например, у кадмия $m_0 = 1$ пг. Тогда для дозирования раствора $V = 20$ мкл концентрационный ПО будет равен $C_L = 0.034$ пг/мкл.

Если этого уровня ПО недостаточно, то можно перейти к оптимизации условий измерения и потенциально уменьшить его примерно в 3 раза. Для легколетучих в графитовой печи элементов

Таблица

Сравнение рассчитанных и измеренных пределов обнаружения интегральной атомной абсорбционности ($3\Delta Q_A$) на спектрометрах серии ZEEnit при различных условиях эксперимента

ZEEnit-	Линия, нм	U, В	$t_{\text{бoc}}$, с	t_{int} , с	A_{bg} , Б	Q_{bg} , Б·с	$3\Delta Q_A$, мБ·с	
							Измерение	Расчет
600	Cd 228.8	300	3.0	3.0	-	-	1.4	2.0
	Pb 217.0	300	4.0	4.0	-	-	1.8	2.2
	Pb 283.3	258	4.0	4.0	-	-	1.2	1.5
	Ni 232.0	319	5.0	5.0	-	-	2.3	2.8
	Mn 259.5	369	3.0	3.0	-	-	2.7	3.3
600	As 193.7	460	3.0	3.0	-	-	8.4	7.2
	Al 309.3	300	2.0	2.0	-	-	1.6	1.5
	Cd 228.8	230	3.0	3.0	-	-	0.78	1.1
	Pb 217.0	328	4.0	4.0	-	-	3.0	3.0
	Pb 283.3	264	4.0	4.0	-	-	1.2	1.5
	Se 196.0	380	5.0	5.0	-	-	5.4	4.8
	Sn 224.6	322	3.0	3.0	-	-	1.8	2.3
650	As 193.7	385	4.0	4.0	-	-	4.2	4.5
	As 193.7	525	4.0	4.0	-	-	14	15
	Cd 228.8	285	2.0	2.0	-	-	1.7	1.4
	Pb 217.0	390	3.0	3.0	-	-	3.6	3.9
	Pb 283.3	303	3.0	3.0	-	-	1.4	1.9
	Ni 232.0	403	5.0	5.0	-	-	5.7	5.7
	Hg 253.7	320	2.0	2.0	-	-	1.7	1.8
	Hg 253.7	280	2.0	2.0	-	-	1.3	1.3
	As 193.7	378	4.5	4.5	0.5	0.9	6.2	5.7
	Pb 217.0	393	4.0	4.0	0.5	0.5	5.6	5.9
	Pb 217.0	393	4.0	4.0	1.0	0.9	6.2	7.7
	Ni 232.0	380	3.0	3.0	0.6	0.6	5.2	5.6
	650P	Cd 228.8	275	3.0	2.5	-	-	1.0
Mn 279.5		282	3.0	3.0	-	-	1.2	1.6
Cr 357.9		238	3.0	4.5	-	-	1.4	1.5
700P	Pb 283.3	312	3.0	3.0	-	-	1.6	2.1
	Cu 324.7	276	3.0	4.0	-	-	1.4	1.9
700P	Cd 228.8	294	3.0	3.5	-	-	2.2	2.0
novAA 400P	Cd 228.8	316	3.0	3.0	-	-	2.6	2.2
	Cu 324.7	299	3.0	3.0	-	-	2.0	1.9
	Pb 217.0	377	3.0	5.0	-	-	6.4	5.4
	Pb 283.3	279	3.0	5.0	-	-	2.9	2.3
	Zn 213.9	335	3.0	3.0	-	-	3.0	2.5

при измерениях вблизи ПО t_{int} можно сокращать до 1 с [6]. Но для труднолетучих и карбидообразующих элементов, сигналы абсорбции которых имеют затяжной характер, этот параметр придется держать на уровне 5 и более секунд. В этом плане, как известно, преимущественно обладают атомизаторы с поперечным нагревом печи, обеспечивающие сравнительно узкие импульсы атомизации [7]. Однако в таких быстро нагреваемых по всему объему печах существенно ускоряется и сигнал неселективного поглощения. Это обстоятельство может приводить к эффекту перекомпенсации фона даже при низких A_{bg} , как, например, демонстрировалось в [8]. В случаях таких сложных проб формула (3) не будет работать, и поэтому требуется особая пробоподготовка. Здесь может помочь матричный модификатор [7] либо

более радикальный способ устранения матричных помех, например, активно развиваемая в последнее время техника двухстадийной зондовой атомизации [9].

Рассмотрим то, насколько в отсутствие перекомпенсации фона на ΔQ_A и, соответственно, на ПО повлияет весьма интенсивное неселективное поглощение с $A_{\text{bg}} = 1$ Б и $Q_{\text{bg}} = 1$ Б·с при $t_{\text{int}} = 5$ с. Расчет показывает, что коэффициент $t_{\text{int}} \left[10^{0.5[A_{\text{bg}} + Q_{\text{bg}}]} t_{\text{int}}^{-1} + t_{\text{бoc}}^{-1} \right]^{0.5}$.

в формуле (6) возрастет с $3.16 \text{ с}^{-1/2}$ до $5 \text{ с}^{-1/2}$, то есть за счет этого ПО ухудшается в 1.6 раза. Это, конечно, не превышает статистически значимую разницу для двух значений ПО, которая равна 2 [10]. Однако оптимизация малозначимых по отдельности параметров измерения в совокупности дает реальное снижение ПО.

Следует иметь в виду, что расчет по формуле (6) пока что не учитывает негативного вклада в ПО от свечения печи при температурах 1500-2800 °С, применяемых на практике. Этот вклад, как правило, возрастает при увеличении температуры и длины волны спектральной линии. Ранее в [6] на примере определения ПО кадмия в крови и таллия в фосфатной и сульфатной матрицах было показано, что формула (3), а, следовательно, и (6), вполне пригодны для оценки ПО легколетучих элементов с аналитическими линиями в коротковолновой части спектрального диапазона ЭТААС, где свечение печи пренебрежимо мало. Но они будут занижать ПО таких элементов как Ni, Cu, Cr, V и других при их реальных температурах атомизации.

Очевидно, что влияние атомизатора во многом зависит от конструктивных особенностей спектрометра. А именно от того, как в его оптической системе организовано диафрагмирование паразитного излучения от печи и насколько устойчив электронный тракт спектрометра к электромагнитным помехам от блока питания атомизатора. Поэтому дальнейшее развитие рассмотренного способа оперативной оценки и оптимизации ПО по индивидуальной функциональной зависимости фотометрической погрешности связано с введением в соотношения (4) и (5) наряду с E или U еще и температуры атомизатора с длиной волны аналитической линии. Это тема отдельного исследования, интерес к которому обусловлен в настоящее время еще и тем, что кроме фотоумножителей в ЭТААС стали широко применяться твердотельные фотоприемники [7].

Заключение

Способ оперативной (по 1-3 измерениям) оценки ПО химических элементов в ЭТААС, разработанный ранее в [6] на основе предварительного исследования зависимости фотометрической погрешности от питания фотоприемника спектрометра, успешно применен к приборам фирмы Analytik Jena серии ZEE nit с графитовым атомизатором. Показано, что фотометрическая погрешность экспоненциально возрастает при увеличении напряжения на фотоумножителе из-за недостаточной интенсивности спектральной лампы. Характер такой зависимости определяется маркой фотоумножителя. Но, однажды установленная на одном спектрометре, она достаточно хорошо воспроизводится на всей серии однотипных приборов. В начальной половине диапазона рабочих напряжений на фотоумножителе (при высокой интенсивности просвечиваемого излучения) и типичном для ЭТААС времени интегрирования 5 с значение ПО интегральной атомной абсорбционности по критерию 3σ составляет приблизительно 3 мБ·с. Он может быть снижен в три раза уменьшением времени интегрирования до 1 с.

Данный способ оценки ПО в настоящее время пригоден для легколетучих элементов, но для

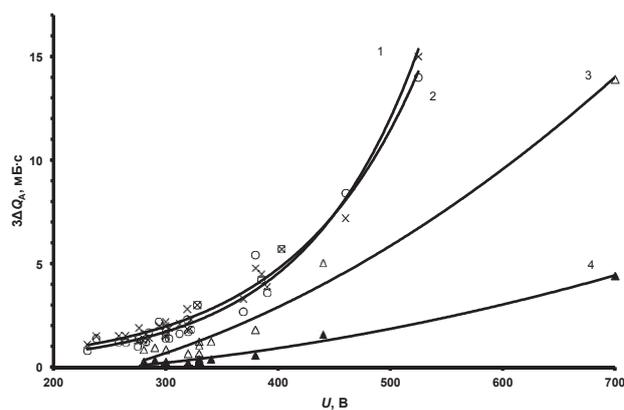


Рис. 2. Зависимости предела обнаружения интегральной атомной абсорбционности от напряжения на фотоумножителе в спектрометрах серии ZEE nit (1, 2) по данным таблицы и Perkin-Elmer Model 4100ZL (3, 4) по данным [6]: (1) – расчет, (2) – измерение, (3 и 4) – измерение при $t_{\text{int}} = 5$ с и $t_{\text{int}} = 1$ с

более широкого использования в аналитической практике требуется его доработка в плане учета влияния на погрешность со стороны атомизатора при высоких температурах нагрева. Необходимо отметить, что расчет ПО химического элемента, а также нахождение по нему другой важной характеристики – предела определения являются нетривиальной задачей. Привлекаемые для этого статистические параметры необходимо тщательно выбирать, исходя из предназначения конкретной методики анализа [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis: Nomenclature, Symbols, Units, and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II // Spectrochim. Acta. Part B. 1978. V. 33. P. 242-250.
2. Epstein M.S., Winefordner J.D., Summary of the usefulness of signal-to-noise treatment in analytical spectrometry // Prog. Anal. Atom. Spectrosc. 1984. V. 7. P. 67-137.
3. Theoretical and practical limits in atomic spectroscopy / J.D. Winefordner [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1994. V. 9. P. 131-143.
4. Signal processing and detection limits for graphite furnace atomic absorption with Zeeman background correction / W.B. Barnett [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 1985. V. 40. P. 1689-1703.
5. Precision and detection limits in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry / B.V. L'vov [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 1994. V. 49. P. 1609-1627.
6. Detection limits in Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry / B.V. L'vov [et al.] // J. Anal. Spectrom. 1995. V. 10. P. 703-709.
7. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 782 с.
8. Влияние матрицы на атомную абсорбцию в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / А.В. Волошин и [др.] // Ж. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70, № 6. С. 835-839.
9. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 414-422.

10. Спектрометрические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. М.: Мир, 1979. 494 с.

11. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л.П. Экспериандова [и др.] // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229-234.

EXPRESS EVALUATION AND OPTIMIZATION OF DETECTION LIMITS IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

A.O. Dyakov, B.V. L'vov, E.V. Novikov

St. Petersburg State Polytechnic University
29, Polytechnicheskaya ul., 195251, St. Petersburg, Russian Federation

The functional dependence of the photometric error from the photomultiplier voltage for atomic absorption spectrometer ZEE nit-650 produced by Analytik Jena, has been experimentally studied. This was used to develop, on the base of the algorithm, proposed by these authors previously, a fast semi-empirical method for estimating the detection limits in measuring the integrated absorbance. It was shown that this dependence, determined for one instrument, is acceptable to the whole series of ZEE nit instruments. The proposed approach is also applicable to other types of spectrometers. The functional dependence of the photometric error takes into account the design features of spectrometers. Some other parameters, as the baseline offset compensation time, integration time, light intensity, the background absorbance, and amplitude and integral values of the non-selective absorption, it is easy to evaluate by the use one-three determinations of the analytical signal. This is sufficient for the calculation and optimization of the detection limits of any analytes.

Keywords: atomic absorption spectrometry, electrothermal atomization, detection limit, photometric error.

REFERENCES

- IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis: Nomenclature, Symbols, Units, and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II, *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 33, 1978, pp. 242-250.
- Epstein M.S., Winefordner J.D., Summary of the usefulness of signal-to-noise treatment in analytical spectrometry, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 1984, vol. 7, pp. 67-137.
- Winefordner J.D., Petrucci G.A., Stevenson C.L., Smith B.W., Theoretical and practical limits in atomic spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 131-143.
- Barnett W. B., Bohler W., Carrick G. R., Slavin W., Signal processing and detection limits for graphite furnace atomic absorption with Zeeman background correction, *Spectrochim. Acta Part B*, 1985, vol. 40, pp. 1689-1703.
- L'vov B.V., Polzik L.K., Borodin A.V., Fedorov P.N., Novichikhin A.V., Precision and detection limits in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1994, vol. 49, pp. 1609-1627.
- L'vov B.V., Polzik L.K., Borodin A.V., Dyakov A.O., Novichikhin A.V., Detection limits in Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 703-709.
- Pupyshev A.A. Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Technosfera, 2009. 782 p. (in Russian).
- Voloshin A.V., Gil'mutdinov A.Kh., Zakharov Iu.A. [Effect of the matrix on atomic absorption in transversely heated graphite atomizer]. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2003, vol. 70, no. 6, pp. 835-839 (in Russian).
- Zakharov Y.A., Okunev R.V., Khasanova S.I., Irisov D.S., Khaibullin R.R., [Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 414-422 (in Russian).
- Winefordner J. D., *Spektrometricheskie metody opredelenii sledov elementov* [Spectral methods of trace analysis]. Moscow, Mir, 1979. 494 p.
- Experianдова L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A., [Once again about determination and detection limits]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of analytical chemistry]. 2010, vol. 65, no. 3, pp. 229-234 (in Russian).