

Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа

***В.А. Лабусов^{1,2,3}, С.С. Болдова^{1,2}, Д.О. Селюнин^{1,2}, Д.Н. Скоробогатов²,
М.С. Саушкин^{1,2}, И.А. Зарубин^{1,2,3}, Д.Н. Бокк^{1,2}, З.В. Семёнов^{1,2},
О.А. Неклюдов², П.В. Ващенко^{1,2}**

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

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

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

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

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 г., после исправления – 17 ноября 2018 г.

Такие преимущества электротермического атомно-абсорбционного анализа, как высокая чувствительность определений, меньшие химические и спектральные помехи, малое потребление проб и аргона в сравнении с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, побуждают искать возможности создания аппаратуры для одновременного атомно-абсорбционного определения группы элементов. Для решения этой задачи и достижения пределов обнаружения, близких к показателям атомно-абсорбционных анализаторов с источниками линейчатого спектра, необходима быстродействующая система регистрации поглощения паров пробы в диапазоне длин волн 190-800 нм с высоким спектральным разрешением. Настоящая работа посвящена созданию атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС», на базе спектрального прибора высокого разрешения «Гранд-2» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС, плазменного источника непрерывного спектра XWS-65 и электротермического атомизатора. В созданном приборе информацию о спектральном составе паров при 1-2 секундном импульсе электротермической атомизации пробы регистрируют с помощью двух гибридных сборок линеек фотодетекторов. Таким образом, около 60 тысяч измерительных каналов анализатора МАЭС одновременно регистрируют спектры поглощения в спектральных областях 190-350 и 350-780 нм с разрешением 10 и 30 пм, соответственно, и быстродействием 500 спектров/с. Такая техника позволяет одновременно получить сигналы атомного поглощения для всех регистрируемых аналитических линий элементов. Автоматическая обработка сигналов, включающая коррекцию неатомного поглощения и линеаризацию градуировочных графиков, осуществляется с помощью модуля программы «Атом». Эксперименты показали, что при практическом использовании «Гранд-ААС» диапазон прямого определения металлов в многоэлементных растворах составляет до 4 порядков концентраций при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л. Благодаря высокой яркости источника и светосиле полихроматоров, прибор не уступает по пределам обнаружения коммерческому спектрометру ContrAA с источником непрерывного спектра, предназначенному для последовательного определения элементов.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, одновременное определение элементов, спектрометр высокого разрешения, источник непрерывного спектра, электротермический атомизатор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 451-457

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003

High-resolution atomic absorption spectrometer for the simultaneous multielement analysis

***V.A. Labusov^{1,2,3}, S.S. Boldova^{1,2}, D.O. Selyunin^{1,2}, D.N. Skorobogatov²,
M.S. Saushkin^{1,2}, I.A. Zarubin^{1,2,3}, D.N. Bokk^{1,2}, Z.V. Semenov^{1,2},
O.A. Neklyudov², and P.V. Vashchenko^{1,2}**

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

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

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

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

Submitted 15 November 2018, received in revised form 17 November 2018

The advantages of electrothermal atomic absorption analysis, such as high sensitivity, lower chemical and spectral influences, and lower consumption of samples and argon in comparison with the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry have motivated the development of the equipment for the simultaneous atomic absorption determination of elements groups. The solution of this problem, and the achievement of detection limits close to those of atomic absorption analyzers with line-spectrum sources, require a high-speed system for recording the absorption of sample vapor in the wavelength range of 190–800 nm with high spectral resolution. This paper is devoted to the development of a “Grand-AAS” atomic absorption spectrometer based on a high-resolution “Grand-2” spectral instrument with MAES multichannel analyzer of emission spectra, XWS-65 plasma continuum source and electrothermal atomizer. In the constructed device, the information on the spectral composition of vapor during a 1–2 s pulse of electrothermal atomization of the sample is recorded using the two hybrid assemblies of photodetector linear arrays. Thus, about 60 thousand measuring channels of the MAES analyzer simultaneously record absorption spectra in the spectral regions of 190–350 and 350–780 nm with a resolution of 10 and 30 pm respectively, and with a speed of 500 spectra/s. This equipment allows one to simultaneously receive atomic absorption signals for all recorded analytical lines of the elements. Automatic signal processing, including nonatomic absorption correction and linearization of calibration curves, is performed using one of the modules of the “Atom” software. Experiments have shown that in the practical use of “Grand-AAS”, the range of direct determination of metals in multielement solutions was up to 4 orders of magnitude of the concentration with the detection limits of up to hundredths of $\mu\text{g/l}$. Due to the high brightness of the source and the luminosity of polychromators, the device is comparable in detection limits to the commercial continuum-source “ContraAA” spectrometer for the sequential determination of elements.

Keywords: atomic-absorption spectrometry, simultaneous determination, high-resolution spectral instrument, continuum spectrum light source, electrothermal atomization.

Введение

В настоящее время наблюдается снижение интереса аналитиков к методу электротермической (ЭТ) атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) из-за его низкой производительности в сравнении с атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Это обусловлено последовательным определением концентраций элементов из-за необходимости смены источников излучения и регистрируемой аналитической линии, а также многократного повторения длительной температурной программы при определении каждого элемента. Однако такие преимущества этого метода, как высокая чувствительность, меньшие химические и спектральные помехи, малое потребление проб и аргона в сравнении с АЭС ИСП побуждают искать возможности превращения его в одновременный многоэлементный метод анализа. Для этого необходима синхронная регистрация линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне 190–850 нм [1].

Обнадёживающие результаты были получены с использованием малогабаритного спектрометра с одной линейкой ПЗС (приборы с зарядовой связью) с диапазоном 190–400 нм [2]. Высокая светосила таких приборов позволяет использовать в качестве источника излучения дейтериевую лампу, а уменьшение чувствительности определений из-за низкого спектрального разрешения отчасти компенсируется широким диапазоном определяемых концентраций. Пределы обнаружения близкие АЭС ИСП удалось достичь в атомно-абсорбционном спектрометре «Колибри-ААС», выполненном на осно-

ве малогабаритного полихроматора «Колибри-2», работающего в диапазоне 190–360 нм с разрешением 0,1 нм [3]. Такой подход имеет хорошие перспективы создания недорогого атомно-абсорбционного анализатора для одновременного определения наиболее востребованных элементов.

Для получения пределов обнаружения близких современным одноэлементным атомно-абсорбционным спектрометрам необходимо регистрировать спектры поглощения не только в широком спектральном диапазоне, но и с высоким разрешением. Известны попытки создания такого спектрометра, которые не увенчались производством приборов [4]. Причинами неудачи, на наш взгляд, были низкое быстродействие матричного фотодетектора в применяемых эшелле-спектрометрах, большой уровень фонового излучения в этих спектрометрах, низкая интенсивность дуговой ксеноновой лампы в коротковолновой области спектра, её пространственная нестабильность и существенная неравномерность распределения потока излучения по длинам волн.

Одно из решений проблемы быстродействия было предложено авторами работы [5], которые создали прибор на основе двойного эшелле монохроматора. Он позволил регистрировать участок спектра поглощения шириной 1 нм в окрестности аналитической линии и быстро перестраивать длину волны в пределах 190–600 нм. Стабилизация потока излучения ксеноновой дуги в этом приборе осуществлялась за счет системы подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Коммерческий спектро-

метр (ContrAA, Analytik Jena), построенный на этой основе, характеризуется пределами обнаружения для многих элементов более низкими, по сравнению с традиционным методом ЭТ ААС с источниками линейчатого спектра. При дальнейшем развитии этого направления тем же авторам удалось совместить высокую чувствительность и возможность одновременного определения элементов в одном из четырех последовательно выделяемых участков спектрального интервала 195-390 нм [6]. Особенностью разработанного ими прибора было использование в качестве источника непрерывного спектра лазерной дуги в ксеноновой лампе высокого давления [7], обладающей высокой пространственной стабильностью области излучения и высокой яркостью в коротковолновой УФ области.

Несмотря на достижения ЭТ ААС с источником непрерывного спектра и спектрометром высокого разрешения в части пределов обнаружения или скорости анализа, фрагментация спектра поглощения с последовательным опросом фрагментов не позволяет полностью реализовать потенциал многоэлементного анализа. Между тем, проблема быстрого действия регистрации полного спектра поглощения может быть решена с помощью быстродействующих многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) с гибридными сборками линеек фотодетекторов, применяемых в сцинтилляционном атомно-эмиссионном анализе [8], в которых реализована параллельная регистрация спектра всеми линейками.

Цель работы – разработка атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения «Гранд-ААС» для одновременного многоэлементного анализа с аналитическими характеристиками близкими современным одноэлементным спектрометрам.

Атомно-абсорбционной спектрометр

Экспериментальная модель атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС», предназначенного для одновременного многоэлементного определения, включает спектральный прибор «Гранд-2» с плазмен-

ным источником непрерывного спектра XWS-65 [9] и ЭТ атомизатором.

Прибор «Гранд-2» представляет собой комбинацию двух параллельно работающих полихроматоров по схеме Пашена-Рунге с вогнутыми неклассическими дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм [10] для спектральных областей 190-350 и 350-780 нм, обеспечивающих разрешение 10 и 30 пм соответственно. Регистрация спектра на выходе полихроматоров осуществляется одновременно двумя гибридными сборками по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (2048 фотоячеек высотой 1 мм и шириной 14 мкм), опрашиваемых параллельно с помощью МАЭС [8]. «Гранд-2» позволяет регистрировать последовательности спектров в диапазоне 190-780 нм с разрешением по времени 2 мс.

Источником непрерывного спектра служит ксеноновая газоразрядная лампа высокого давления, в которой плазма поддерживается путем фокусировки в межэлектродный промежуток излучения ИК лазера. Согласно данным [7] аналогичный источник EQ-99, ранее использованный в работе [6], обеспечивает спектральную яркость не менее чем на два порядка выше дейтериевых ламп, высокую стабильность и относительно равномерное распределение потока излучения по длинам волн в диапазоне 190-800 нм. Спектр излучения источника XWS-65 [9], зарегистрированный спектральным прибором «Гранд-2», показан на рис. 1 в виде процентного отношения выходного сигнала линеек к их максимальному сигналу при времени экспозиции спектра 2 мс. Стыки между линейками показаны вертикальными линиями. Видны достаточно высокие значения интенсивности излучения во всем рабочем спектральном диапазоне прибора.

Атомизатором служит графитовая секционная печь продольного нагрева с пиропокрытием (Varian) длиной 25 и внутренним диаметром 5 мм. Блок питания атомизатора с накоплением заряда на конденсаторе и с обратной связью по потоку излучения от печи позволяет осуществлять программируемый нагрев с регулируемой скоростью вплоть до 10 тысяч °С/с на стадии атомизации.

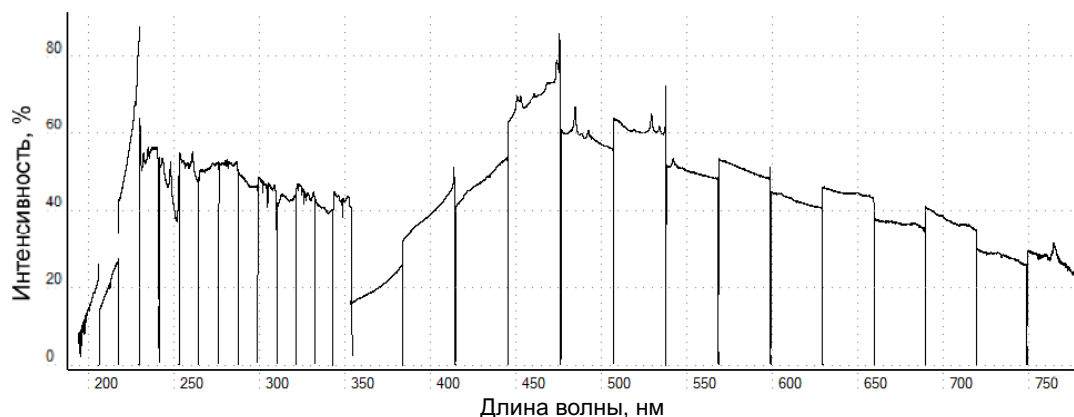


Рис. 1. Выходной сигнал линеек фотодетекторов спектрометра «Гранд-ААС» с источником непрерывного спектра XWS-65.

Fig. 1. Output signal of the photodetector arrays of “Grand-AAS” spectrometer with XWS-65 continuum source.

Регистрация спектров, обработка и представление результатов

В данной работе характеристики атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-АСС» показаны на примере многоэлементного анализа растворов, полученных путем последовательного двукратного разбавления в 3.5 % азотной кислоте стандартов MECS ICP-MS (Perkin Elmer), содержащего 10 мг/л элементов Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V и Zn (Серия 1), и MES-REE (RPE Scat), содержащего Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu в концентрациях 50 мг/л (Серия 2). Пробы объемом 50 мкл дозировали в печь, подвергали сушке и термообработке при номинальных температурах 90 и 500 °С. За время двухсекундной стадии атомизации печь нагревали со скоростью 3300 °С/с и стабилизировали температуру на уровне 2400 °С. Очистку печи производили с помощью трех односекундных импульсов нагрева до 2500 °С.

На этапе атомизации осуществляли регистрацию последовательности спектров излучения $I(\lambda, t)$, прошедшего сквозь печь, во всем исследуемом интервале длин волн с временным разрешением 10 мс (за счет усреднения 5 спектров). Таким образом, за время атомизации регистрировали 200 спектров, отражающих динамику изменения сигналов поглощения всех элементов пробы. Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программы Атом [11], адаптированной к атомно-абсорбционному варианту измерений, которая включает расчет абсорбции

$$A(\lambda, t) = \lg [I(\lambda, t = 0) / I(\lambda, t)], \quad (1)$$

вычисление площадей под контурами выбранных аналитических линий поглощения с учётом фона

$$S(t) = \int A(\lambda, t) d\lambda, \quad (2)$$

интегрирование сигналов $S(t)$ по времени и представление градуировочного графика в виде зависимости

$$Q = \int S(t) dt = f(M), \quad (3)$$

где M – содержание определяемого элемента в пробе. Программа «Атом» позволяет осуществлять визуализацию отдельных спектров $A(\lambda, n)$, где $n = 1 \div 200$, или интегрального спектра поглощения пробы $\sum_n A(\lambda, n)$ без поправки на спектральный фон. Пример полных интегральных спектров (28 ПЗС линеек) для многоэлементного раствора из первой серии образцов приведен на рис. 2. Возможности прибора в части разрешения показаны на рис. 3 для триплета V (318.3409; 318.3983 и 318.5385 нм) при концентрации 19.5 мкг/л и на рис. 4 для области 380-400 нм максимального скопления линий редкоземельных элементов (РЗЭ) при концентрации 6.25 мг/л, из второй серии растворов. Сравнение спектра на рис. 3 с аналогичными данными для атомно-абсорбционного спектрометра DEMON [5] показывает, что при малых концентрациях элементов спектральное разрешение обоих приборов практически одинаково. С учетом большого отношения сигнал/шум, получаемого благодаря светосиле полихроматоров «Гранд-2» и яркости источника непрерывного спектра, «Гранд-АСС» не должен уступать по пределам обнаружения спектрометру ContrAA для последовательного определения элементов.

Участок спектра поглощения многоэлементного раствора РЗЭ на рис. 4, в отличие от дуговых или ИСП атомно-эмиссионных спектров [12], содержит исключительно линии, принадлежащие энергетическим переходам с основных или близких к ним метастабильных уровней. Это еще раз подтверждает целесообразность применения ААС при анализе сложных в спектральном отношении матриц.

Визуализация сигналов атомной абсорбции позволяет осуществлять интегрирование $S(t)$ (3) в интервалах времени, соответственно кинетике испарения элемен-

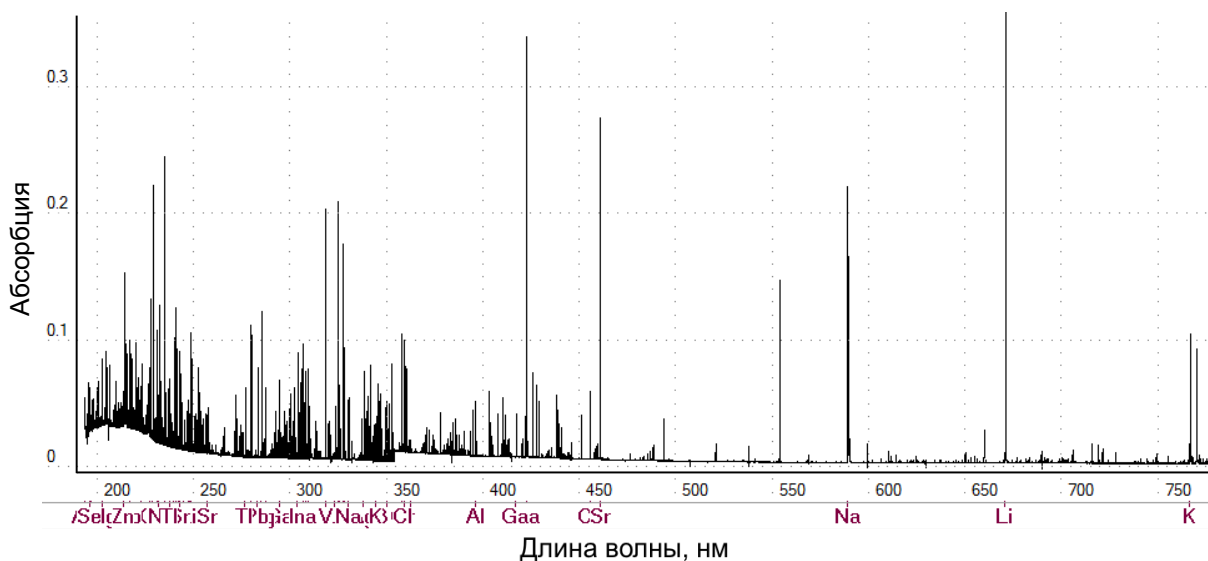


Рис. 2. Спектр поглощения паров сухого остатка многоэлементного раствора пробы, содержащей 312 мкг/л каждого из 29 металлов (Серия 1), при атомизации в графитовой печи.

Fig. 2. Absorption spectrum of the dry residue vapor of multi-element sample solution containing 312 µg/l of each of 29 metals (Series 1) with atomization in graphite furnace.

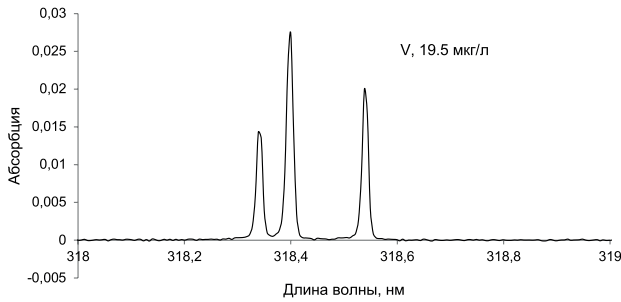


Рис. 3. Триплет линий ванадия (318.3409; 318.3983 и 318.5385 нм) при концентрации 19.5 мкг/л в многоэлементном растворе.

Fig. 3. Triplet of vanadium lines (318.3409; 318.3983, and 318.5385 nm) at the concentration of 19.5 µg/l in the multielement solution.

тов. Это положение иллюстрирует рис. 5, где приведены диаграммы сигналов абсорбции Cd, Tl, Mn, Co и V из первой серии калибровочных растворов. Для первых трёх элементов при температуре атомизации 2400 °С время регистрации может быть сокращено до 1 с. Температурная программа, использованная в экспериментах, позволяет проводить одновременное определение всех металлов из первой серии, кроме U.

Расчет интегральных значений абсорбции по длине волны производится после учета фона в соответствии с алгоритмом Савицкого-Голая [13]. Фон, в зависимости от длины волны может включать неатомное поглощение, дробовой шум или посторонние линии. В заданном спектральном диапазоне распределение фона, из которого исключены значения выше заданного уровня шума, аппроксимируется полиномом. Соответствующая поправка вводится во все измеренные значения $A(\lambda, t)$ для полного контура линии. Аналогичным образом рассчитывают сигналы абсорбции в холостых опытах при оценке пределов обнаружения.

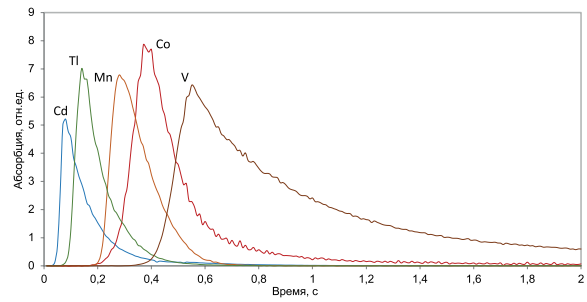


Рис. 5. Зависимости сигналов атомной абсорбции от времени при определении Cd – 78.1 мкг/л; Tl – 78.8 мкг/л; Mn – 9.76 мкг/л; Co – 156 мкг/л; V – 312.5 мкг/л в многоэлементных растворах (Серия 1).

Fig. 5. Dependences of atomic absorption signals on time in determining Cd (78.1 µg/l), Tl (78.8 µg/l), Mn (9.76 µg/l), Co (156 µg/l), and V (312.5 µg/l) in the multielement solutions (Series 1).

диапазон определяемых концентраций элементов в пробах определяется зависимостью интегральной по контуру линии абсорбции $S(t)$ от содержания атомного пара в печи $N(t)$. Согласно теории (см. например, [5]) при малых концентрациях $N(t)$ и $S(t)$ и, соответственно,

$$Q = \alpha \times M, \quad (4)$$

где α – постоянная, характерная для заданной линии поглощения и используемого атомизатора. Увеличение $N(t)$ сверх определенного предела приводит к отклоне-

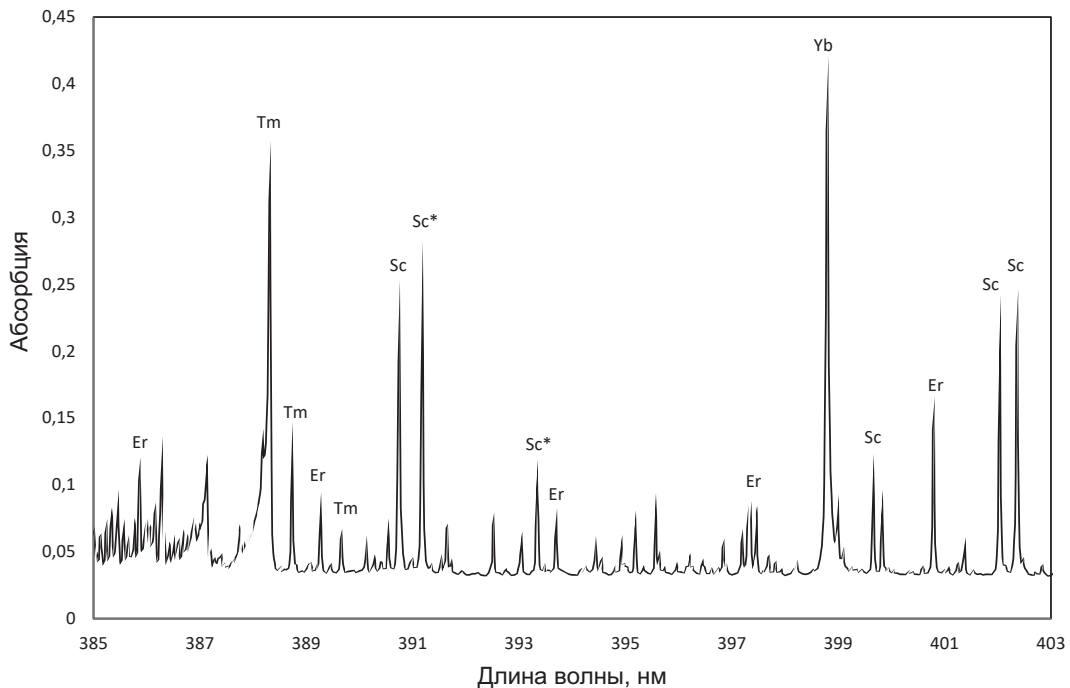


Рис. 4. Участок спектра 385–403 нм с идентифицированными по данным NIST [12] линиями редкоземельных элементов, принадлежащими основному и метастабильному (*) уровням.

Fig. 4. Spectral region of 385–403 nm with NIST identified [12] rare-earth element lines belonging to the ground and metastable (*) levels.

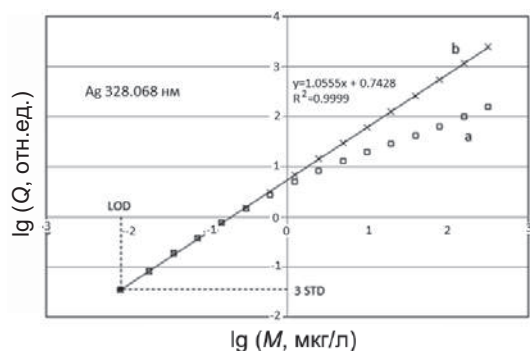


Рис. 6 Исходный (а) и линеаризованный (б) калибровочные графики для определения серебра в многоэлементном растворе.

Fig. 6. Original (a) and linearized (b) calibration graphs for the determination of silver in the multielement solution.

нию функции $S(t) = f[N(t)]$ от пропорциональности и, соответственно, к изменению характера градуировочного графика $lg(Q) = f[lg(M)]$. Программа АТОМ предусматривает возможность линеаризации графика на основе модели, предложенной Кацковым [14]. Соответственно, в (3), вместо $S(t)$ осуществляется интегрирование по времени более общей функции

$$S^*(t) = S(t) - 0.5 \times \{S(t) - [S(t) + C_1]^2 / 4C_1\} \times \{1 + \text{Sign}[S(t) - C_1]\}, \quad (5)$$

где C_1 – параметр, характеризующий для заданной линии максимальное соответствие градуировочного графика линейной регрессии, и $\text{Sign}[S(t) - C_1]$ функция, равная 1 или -1, в зависимости от знака аргумента.

Градуировочный график для серебра в многоэлементном растворе на рис. 6 демонстрирует эффективность применяемого метода. Коррекция (5) позволяет радикально расширить диапазон прямого определения металлов и, в пределах 4-х порядков концентраций с высокой точностью (коэффициент корреляции $R^2 > 0.99$), аппроксимировать графики в логарифмических координатах уравнениями первого порядка $y = ax + b$, где коэффициент $a = 1.05$ приближается к теоретическому значению $a = 1$. Аналогичную тенденцию при вариациях величины a в пределах $(1.05 \div 0.93)$ демонстрируют градуировочные графики для большинства других металлов первой серии растворов. Отклонения от единицы в пределах отмеченного диапазона могут быть вызваны неточностью измерений малых сигналов, недостаточно полным интегрированием, различиями в скорости массопереноса разных элементов через зону поглощения излучения и другими факторами, влияние которых еще предстоит изучить. Значительные положительные отклонения от теоретического калибровочного графика, особенно для распространенных металлов в области низких концентраций, скорее всего, связаны с загрязнением аппаратуры или исследуемых растворов на уровне следов элементов.

Заключение

Спектральные характеристики в сочетании с высокой скоростью обработки данных позволяют рассчитывать на успешное внедрение построенного прибора и,

в целом, метода одновременной многоэлементной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в аналитическую практику. Очевидно, что наиболее эффективное применение этого метода может найти при анализе, сопряженном со сложной пробоподготовкой, например, твердых материалов или жидких органических веществ, а также уникальных артефактов или объектов криминалистики. При этом, однако, ряд теоретических и практических проблем, актуальных для последовательного атомно-абсорбционного анализа приобретают особую остроту при одновременном определении элементов. В числе этих проблем создание методологии, обеспечивающей полную атомизацию пробы, независимо от ее агрегатного состояния и физико-химических свойств, учет характера процессов испарения и переноса паров элементов разной летучести, расширение диапазона прямого определения как низких, так и высоких концентраций, коррекция неатомного поглощения с дискретным спектром и устранение памяти атомизатора.

В плане фундаментальных исследований прибор может оказаться полезным при создании базы данных по спектрам поглощения атомных и молекулярных паров, а также при изучении термохимических процессов в диапазоне температур, недоступном для других инструментальных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 3 - 4. С. 64 - 91.
2. Katskov D.A. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // Spectrochim. Acta. Part B. 2015. V. 105. P. 25-37.
3. Атомно-абсорбционный спектрометр «Колибри-ААС» для одновременного многоэлементного анализа / С.С. Болдова [и др.] // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 443-450.
4. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 933A-943A.
5. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005. 295 p.
6. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 107. P. 11-16.
7. [Электронный ресурс]: <https://www.energetiq.com/> сайт фирмы Energetiq Technology (дата обращения: 14.11.2018).
8. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / С.А. Бабин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 108-113.
9. [Электронный ресурс]: http://trdc.com/?page_id=469%20/ сайт ООО «Троицкий инженерный центр» (дата обращения: 14.11.2018).
10. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 12-21.
11. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.]

// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 121-127.

12. [Электронный ресурс]: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html / сайт National Institute of Standards and Technology (NIST) (дата обращения: 14.11.2018).

13. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения / З.В. Семёнов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.

14. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2012. V. 71–72. P. 14–23.

REFERENCES

1. Pupyshev A.A. [The High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometers]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2008, vol. 12, no. 3 - 4, pp. 64-91 (in Russian).

2. Katskov D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi:10.1016/j.sab.2014.10.011

3. Boldova S.S., Labusov V.A., Katskov D.A., Selyunin D.O., Saushkin M.S., Semenov Z.V. Kolibri-AAS [Atomic Absorption Spectrometer for Simultaneous Multi-Element Analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 443-450. doi: 10.15826/analitika.2018.22.4.002

4. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.* 1986. vol. 58, pp. 933A–943A.

5. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, 295 p.

6. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-

element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 107, pp. 11–16. doi: 10.1016/j.sab.2015.02.006

7. *Laser-Driven Light Source*. Available at: <https://www.energetiq.com> (accessed 14 November 2018).

8. Babin S.A., Labusov V.A., Seljunin D.O., Dziuba A.A. [BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 108-113 (in Russian).

9. *Laser Plasma Light Source*. Available at: http://trdc.com/?page_id=469%20/ (accessed 14 November 2018).

10. Labusov V.A. [Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 12-21 (in Russian).

11. Garanin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semyonov Z.V., Pankratov S.V., Vashhenko P.V. [Software atomic emission spectral analysis. Software «Atom»]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 121-127 (in Russian).

12. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*. Available at: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed 14 November 2018).

13. Semenov Z.V., Vaschenko P.V., Labusov V. A., Neklyudov O.A., Boldova S.S. [Algorithm of Background Form Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial Laboratory. Diagnostic of Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1-II, pp. 129-132 (in Russian). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-129-132>

14. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochimica Acta, Part B.* 2012. vol. 71–72. pp. 14–23. doi: 10.1016/sab.2012.03.00