На правах рукописи

Mit

Ирисов Денис Сергеевич

# РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСТОЧНИКОМ СПЛОШНОГО ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЗА СЧЕТ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ ПРОБ

05.11.13 – «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий»

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре общей физики Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель:	Захаров Юрий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Официальные оппоненты:	Бурылин Михаил Юрьевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, профессор кафедры аналитической химии
	Нагулин Константин Юрьевич, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», г. Казань, профессор кафедры лазерных технологий
Ведущая организация:	ФГБУН «Институт автоматики и электрометрии» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится 14 мая 2021 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.082.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ауд. Д-224, тел.: (843)562-43-30.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.082.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного энергетического университета и на официальном сайте КГЭУ https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/198?idDiss=115

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.ф.-м.н. **Рише** Калимуллин Рустем Ирекович

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) – чувствительный и селективный метод элементного анализа веществ и материалов с пределами обнаружения 10<sup>-8</sup>–10<sup>-6</sup> масс. %. Это во многом достигается за счет импульсного испарения и атомизации в графитовой трубчатой печи – атомизаторе микронавески (1–4 мг) твердого образца или его сухого остатка от 5–30 мкл раствора. Однако в случае большинства проб вместе с атомным паром образуется облако молекул и дым, которые тоже ослабляют просвечивающее излучение. Такой неатомный, т.е. неселективный сигнал абсорбции необходимо компенсировать, чтобы правильно измерить искомую концентрацию определяемого химического элемента.

решения этой задачи серийные спектрометры Для оснащаются различными по мощности корректорами фона: дейтериевым, Смита-Хифти, на эффекте Зеемана. Соответствующие спектрометры построены на основе монохроматора сравнительно низкого разрешения (0,1-1 нм), и поэтому фотометрируют лишь одну атомную спектральную линию, необходимую узость которой обеспечивают спектральные лампы низкого давления. Однако приборы способны правильно компенсировать такие не тонко структурированные молекулярные спектры паров. Например, в процессе работы корректора на эффекте Зеемана при включении и выключении магнита происходит периодическое смещение тонких молекулярных полос относительно фотометрируемой атомной линии. Это приводит к ошибочным результатам измерения концентрации микроэлементов. Поэтому методики анализа, например, пищевых продуктов, клинических и геологических образцов предполагают трудоемкую химическую пробоподготовку и разбавление, что ухудшает метрологические характеристики.

Прорывом в контроле неселективного поглощения стал выпуск фирмой Analytik Jena (Германия) приборов серии ContrAA на базе полихроматора высокого разрешения и многопиксельного фотоприемника. В них использован один универсальный для всех элементов источник – ксеноновая дуговая лампа высокого давления со сплошным спектром. В результате началась эра ЭТААС высокого разрешения (ЭТААС-ВР). Появилась возможность видеть фоновый соединений, например, NO, PO, SiO, спектр разнообразных вокруг аналитической линии на участке ~0,2 нм с помощью 200 пикселей и принимать для его вычитания. адекватные меры Однако ЭТИ приборы могут компенсировать структурированный фон только с помощью модельных предварительно снятых на чистых от спектров, примесей реагентах, имитирующих матрицу пробы. Критерием правильности процедуры служит визуально полное удаление всех полос вокруг атомной линии. В этом случае предполагается, что и на центральных трех пикселях, фотометрирующих атомную линию, фон вычтен правильно.

В случае проб неизвестного происхождения аналитикам приходится решать непростую задачу по расшифровке фонового спектра и подбору

реагентов для его моделирования. Кроме этого имеет место подавление сигнала компонентами матрицы из-за химических реакций в атомизаторе. К сожалению, помехи далеко не всегда устраняются классическим в ЭТААС приемом предварительным высокотемпературным пиролизом пробы в печи совместно с Поэтому одноразовыми перманентными модификаторами. или многие требуют химической методики анализа по-прежнему нейтрализации мешающих компонентов матрицы путем автоклавного разложения образцов и экстракции определяемых элементов. В этом плане аналитические возможности ЭТААС-ВР с одностадийной атомизацией (ОА) остаются ограниченными.

В последние годы для борьбы с матричными помехами в графитовой печи интенсивно развивается способ двухстадийной атомизации пробы и, в частности, двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА). В нем пиролиз пробы осуществляется в режиме импульсной атомизации при температурах 1800-2500°С с улавливанием выдуваемых паров определяемых элементов на холодном вольфрамовом зонде и последующим финальным испарением полученного конденсата для измерения аналитического сигнала. ДЗА уже успешно реализована на спектрометрах низкого разрешения с линейчатыми источниками просвечивающего излучения при анализе некоторых сложных биологических И геологических образцов. Однако, В силу ИХ монохроматической регистрации, данные о преобразовании фоновых спектров, в первую очередь тонко структурированных, в процессе ДЗА получены не были.

Использование более информативной ЭТААС-ВР в подобных экспериментах позволит, во-первых, адаптировать зондовую приставку к соответствующему спектрометру, во-вторых, восполнить пробел в научном обосновании преимуществ ДЗА и, в-третьих, расширить аналитические возможности метода при прямом анализе веществ, создающих сильные спектральные и химические помехи. Данная тема является актуальной для развития метода атомной абсорбции и его приборной базы в целом.

#### Методология и методы исследования

**Объекты исследования:** возможности метода электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником сплошного просвечивающего излучения и методик прямого анализа вязких и твердых веществ типа нефти, горных пород, руд, клинических образцов на содержание химических элементов.

**Предмет исследования:** разделение спектров атомной и мешающей фоновой тонко структурированной абсорбции при испарении анализируемой пробы с вольфрамового зонда в графитовой печи и измерении концентрации микроэлементов.

Целью диссертации является расширение аналитических возможностей атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником сплошного просвечивающего излучения при анализе сложных проб в плане компенсации неселективного поглощения, регулировки чувствительности и снижения матричных помех за счет применения двухстадийной зондовой атомизации.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1) оснастить спектрометр высокого разрешения графитовым С атомизатором специальной приставкой для осуществления двухстадийной электроподогреваемом вольфрамовом атомизации проб на зонде И оптимизировать параметры получения аналитических сигналов тестовых микроэлементов Ag и Al;

2) установить закономерности преобразования пробы и Pd-модификатора на поверхности зонда с помощью сканирующей электронной микроскопии;

3) исследовать трансформацию сплошных и тонко структурированных спектров абсорбции в процессе двухстадийной зондовой атомизации сложных проб, таких как моча, на содержание As и Se, горные породы и руды, на Au, сырая нефть, на Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb, Cd, и обосновать возможность упрощенной коррекции спектрального фона;

4) разработать более производительные методики прямого анализа указанных клинических и геологических проб с калибровкой спектрометра по водным стандартным растворам с учетом требований к диапазону определяемых концентраций микроэлементов соответственно со стороны медиков, золотопромышленников и нефтяников.

Методы исследования. Использованы теоретические И экспериментальные исследования. Выполнено математическое методы моделирование аналитического сигнала и проведен расчет его величины с применением программирования в среде Matlab (The Math-Works Inc.). Эксперименты поставлены на основе методов атомной и молекулярной абсорбции, сканирующей электронной микроскопии И программного обеспечения LabVIEW (National Instruments). Спектральный анализ веществ стандартных образцов осуществлен с использованием растворов микроэлементов и аттестованных твердых веществ.

# Научная новизна исследования заключается в том, что впервые:

1) с помощью сопряжения спектрометра для ЭТААС-ВР с зондовой приставкой изучена трансформация тонко структурированных спектров молекулярной абсорбции в процессе двухстадийной атомизации сложных проб в графитовом атомизаторе на электроподогреваемом вольфрамовом зонде;

2) обнаружена и объяснена способность двухстадийного зондового атомизатора изменять последовательность появления спектров атомной и мешающей измерениям концентрации микроэлементов молекулярной абсорбции, а также предотвращать появление фона от ряда молекул (NO, NaCl).

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что диссертация содержит теоретический анализ и математическое моделирование формирования аналитического сигнала в ЭТААС-ВР с ДЗА. Сформулированные выводы и рекомендации могут быть использованы в оптическом приборостроении и в теоретических исследованиях по вопросам спектрального анализа веществ, а также в преподавании специальных дисциплин.

#### Практическая значимость состоит в том, что:

1) создан оригинальный спектроаналитический комплекс на основе атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения, двухстадийного

зондового атомизатора и автодозатора суспензий, позволяющий осуществлять прямой анализ с упрощенной процедурой коррекции фона сложных по составу, в том числе, твердых веществ;

2) разработаны более производительные способы прямого анализа мочи на содержание As и Se, горных пород и руд на Au, сырой нефти на Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb и Cd.

#### На защиту выносятся

1. Способы сопряжения спектрометра высокого разрешения с манипулятором для осуществления двухстадийной атомизации проб на электроподогреваемом вольфрамовом зонде и оптимизации параметров получения аналитических сигналов тестовых микроэлементов Ag и Al.

2. Закономерности преобразования пробы и Pd-модификатора на поверхности зонда, выявленные с помощью сканирующей электронной микроскопии.

3. Результаты исследования трансформации сплошных и тонко структурированных спектров абсорбции в ходе анализа мочи на As и Se, горных пород и руды на Au, сырой нефти на Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb, Cd с двухстадийной зондовой атомизацией проб и обоснование возможности упрощенной коррекции спектрального фона.

4. Экспрессные методики прямого анализа указанных клинических и геологических проб с упрощенной процедурой коррекции спектрального фона и калибровкой спектрометра по водным стандартным растворам с учетом требований к диапазону определяемых концентраций микроэлементов соответственно со стороны медиков, золотопромышленников и нефтяников.

# Достоверность результатов работы обеспечена:

- применением атомно-абсорбционного спектрометра и электронного микроскопа, внесенных в Госреестр средств измерений и прошедших метрологическую поверку,

- применением государственных стандартных образцов анализируемых веществ и растворов элементов.

Апробация работы. Результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Х Всероссийская научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016), Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием международная научно-практическая (Краснодар, 2015, 2012), Третья конференция молодых ученых «Индикация состояния окружающей среды: образование» (Москва, 2014), XVII Докучаевские теория, практика, молодежные чтения (Санкт-Петербург, 2014), Второй съезд аналитиков России (Москва, 2013), Научно-практический семинар компании «Аналитик Йена» (Москва, 2013, 2012), Осенние семинары «Люмэкс» (Санкт-Петербург, 2012).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 17 печатных работах: 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS, 1 патент на изобретение РФ, 11 публикаций в материалах докладов всероссийских и международных научных конференций.

Список основных публикаций автора приведен в конце автореферата, полный список – в диссертации.

**Личный вклад автора.** Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задачи исследования, проектировании и изготовлении экспериментальной установки, выполнении экспериментов, их интерпретации и обобщении результатов. Им внесен значительный вклад в написание статей и создание изобретения.

#### Соответствие диссертации научной специальности

Полученные в работе научные результаты соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

1. Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

3. Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 150 страницах, включая 62 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 150 наименований.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** рассматривается актуальность темы исследования, теоретическая и практическая значимость, формулируются цель и задачи исследования, научная новизна, положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о достоверности и апробации результатов, о публикациях и личном вкладе автора.

**В** первой главе обзорного характера рассмотрено устройство спектрометра для ЭТААС-ВР и обсуждаются попытки решения сложных аналитических задач посредством одностадийной атомизации (OA). На рисунке 1 показана традиционная обработка сигнала при определении As в моче.



Рисунок 1. Спектр абсорбции пробы мочи в окрестности линии As до (*a*) и после (б) коррекции фона по данным [1]

Из насыщенного спектра атомизации сухого остатка 5 мкл мочи в районе линии As 193,696 нм (*a*) вычитают модельный спектр паров, полученный при отдельной атомизации растворов NaCl и NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Он превращается в спектр чисто атомной абсорбции As ( $\delta$ ). Тем не менее, заметные следы фонового спектра свидетельствуют о неполной коррекции сигнала и, следовательно, ошибке измерения концентрации As. Эта проблема характерна для многих проб. В этой связи предложено опробовать ДЗА, в том числе как дополнительный способ регулировки чувствительности и снижения матричных помех.

**В главе 2** описан созданный на базе запатентованной автором приставки Атзонд автоматизированный комплекс для исследования ДЗА. Рисунок 2 иллюстрирует монтаж приставки, зонда из вольфрамовой проволоки толщиной 0,6 мм и атомизатора с графитовой печью поперечного нагрева Analytik Jena.





Рисунок 2. Спектрометр ContrAA-700 с приставкой (*a*), (*б*) – атомизатор с работающим и запасным зондом, (*в*) – приоткрытый атомизатор: *1*-силиконовое кольцо для зазора между кожухом 2 и электроконтактом 4, поджимающим печь 3; 5 - укороченная втулка дозировочного отверстия

Глава 3 посвящена оптимизации параметров ДЗА, которая проведена, опираясь на теорию формирования абсорбционного сигнала. Так, изменение числа свободных атомов определяемого элемента N(t) в газовой фазе печи можно представить сверткой функций поступления S(t) и выноса R(t-t'):

$$N(t) = \int_0^t S(t') R(t - t') dt',$$
(1)

где приближенно  $R(t - t') = \exp(-\frac{t - t'}{\tau_r}).$ 

$$S(t) = N_o \nu \exp\left\{-\frac{E}{RT(t)} - \nu \int_0^t \exp\left[-\frac{E}{RT(t')}\right] dt'\right\},\tag{2}$$

где v и E – соответственно частотный фактор и энергия активации процесса атомизации, R – универсальная газовая постоянная, T(t) – температура поверхности испарителя (в нашем случае, зонда),  $\tau_r$  – среднее время пребывания свободных атомов в печи, а t' – время поступления атомов в газовую фазу. Учитывая известную связь N(t), интенсивности просвечивающего пучка J(t), абсорбционности A(t) и постоянной времени регистрирующей системы  $\tau_d$ , получаются формулы, описывающие идеальный аналитический сигнал:

$$U(t) = \int_0^t A(t')I(t-t')dt'$$
(3)

и реальный сигнал, нелинейно искаженный инерционностью спектрометра:

$$U_{nl}(t) = -\lg\left[\frac{1}{\tau_d}\int_0^t 10^{-A(t')} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_d}\right) dt'\right],\tag{4}$$

где  $I(t - t') = \frac{1}{\tau_d} \exp(-\frac{t - t'}{\tau_d})$  – инструментальная функция.

Рассмотрены две крайние ситуации: 1) когда процесс выноса пара гораздо быстрее его поступления и 2) наоборот. В первом случае:

$$N(t) = S(t) \int_0^\infty R(t') dt' = S(t)\tau_r.$$
(5)

На практике при атомизации с зонда он может реализоваться, если использовать интенсивный внутренний продув печи аргоном, тут же выносящий продукты испарения наружу через дозировочное отверстие. Либо, если зонд с пробой вводить в максимально нагретую печь, например, для лучшей диссоциации матрицы, и атомы будут быстро покидать ее за счет возросшего коэффициента диффузии. Тогда форма кривой N(t) целиком определяется функцией S(t). Уместно подчеркнуть, что условия ДЗА гарантируют стабильность величины  $\tau_r$ .

Во втором случае:

$$N(t) = R(t) \int_0^\infty S(t') dt' = R(t) N_o,$$
 (6)

и форма этого импульса в большей степени будет задаваться функцией выноса R(t). При ДЗА данная ситуация вполне реализуема на практике. Например, если вторичную атомизацию проводить с подогреваемого зонда при минимальной для испарения определяемого элемента температуре печи с целью достижения более высокой чувствительности.

Интегрирование свертки с учетом экспоненциального вида функции выноса и при условии, что вся проба полностью атомизирована, дает:

$$\int_{0}^{\infty} N(t)dt = \tau_r \int_{0}^{\infty} S(t)dt = \tau_r N_o,$$
(7)

то есть аналитический сигнал интегральной атомной абсорбции будет возрастать при увеличении  $\tau_r$ . Очевидно, что ДЗА максимально способствует этому, освобождая определяемый элемент сначала от химически агрессивной матрицы пробы, а затем и от конвективных потерь, обычно возникающих при импульсном нагреве печи. В итоге, конденсат пробы можно атомизировать с зонда при минимальном коэффициенте диффузии атомного пара *D* в печи.

Расчет сигнала выполнили с помощью программы MATLAB R2014b. Для предварительного тестирования модели (рис. 3) ввели параметры: шаг времени

 $10^{-4}$  с, энергия активации E=250 кДж/моль, частотный фактор  $v = 2 \cdot 10^{18}$  с<sup>-1</sup>, зависимость температуры от времени:

$$T = heaviside(t - shift) \frac{T_m(T_0 + a|t - shift|)}{T_0 + a|t - shift| + T_m},$$
(8)

где shift = 10 с – это искусственный сдвиг по времени на 10 секунд, чтобы избежать лишенного физического смысла устремления логарифма к бесконечности при малых значениях аргумента в формуле (4),  $T_m = 2500$  K,  $T_0 = 300$  K, постоянная скорости нагрева пробы a = 2000 K/c, heaviside – функция Хэвисайда,  $\tau_d = \tau_r = 0,1$  с,  $N_0 = 1$ , A(t) = N(t).



Рисунок 3. Результат тестового математического моделирования процесса атомизации пробы в графитовой печи и формирования аналитического сигнала: a - кривая нагрева пробы T(t),  $\delta - функции 1 - S(t)/10$  и 2 - N(t), аналитические сигналы 3 - U(t) (по формуле (3)) и  $4 - U_{nl}(t)$  (по формуле (4)), параметры атомизации и регистрации см. в тексте



Рисунок 4. Заданные кривые нагрева зонда с пробой (a = 150 (1); 250 (2); 500 (3); 1000 (4); 2000 (5) и 4000 (6) К/с) (a) и соответствующие им рассчитанные аналитические сигналы U(t) (по формуле (3)) и  $U_{nl}(t)$  (по формуле (4)) ( $1^*-6^*$ ) ( $\delta$ ), параметры атомизации и регистрации как на рисунке 3

Установлено (рис. 4), что при  $\tau_d = 0,1$  с нагрев зонда >500 К/с (начиная с импульса 3) приводит к заметному снижению интегральной абсорбционности

(реальные импульсы  $3^*-6^*$  становятся существенно меньше соответствующих идеальных импульсов 3-6). Такая величина  $\tau_d$  присуща спектрометрам для ЭТААС-ВР. Поэтому быстрый нагрев зонда с целью улучшения соотношения сигнал/шум может оказаться бесполезным. Для этого необходимо уменьшать  $\tau_d$ .

Далее исследовано поведение аналитического сигнала при вариации температуры, газовых потоков и юстировки атомизатора. Выяснено, что оптическая система спектрометра позволяет погружать зонд на стадии вторичной атомизации до самого дна печи без снижения интенсивности просвечивающего пучка, если предварительно сместить печь по горизонтали от оптической оси на 1,5 мм. Базовая линия сигнала атомной абсорбции не реагирует на такое введение зонда.

С помощью тестовых элементов Ag и Al показано, что электроподогрев зонда (осуществлен широтно-импульсной модуляцией питающего источника напряжения 7,5 B, 450 BT марки HRP-450-7.5) необходим для получения быстрых импульсов атомной абсорбции (рис. 5), особенно при неполном погружении зонда в печь, а так же для атомизации элементов с летучестью как у Al и хуже (рис. 6). Координата кончика зонда на первичной  $y_1$  и вторичной  $y_2$  стадии атомизации отсчитывается от дна печи.

Чувствительность детектирования элементов уступает паспортному значению спектрометра с ОА всего в 2 раза (сигнал 5 на рисунке 5). Это вызвано потерей паров пробы в зазорах на торцах печи на стадии их улавливания зондом. Исследовано влияние на чувствительность температуры печи, внутреннего потока аргона, положения зонда в печи и режима его подогрева. Рисунки 6 и 7 демонстрируют эффект снижения сигнала при ускорении нагрева зонда, предсказанный расчетом на рисунке 4. Доверительные интервалы здесь и далее соответствуют n = 5 и P = 0.95.



Рисунок 5. Сигналы атомной абсорбции 1 нг Ag при ДЗА с различной температурой графитовой печи и подогревом (мощность в %/время в с) погруженного до ее дна зонда.  $I - 1800^{\circ}$ С, 0/0,  $2 - 1800^{\circ}$ С, 10/3,5;  $3 - 1800^{\circ}$ С, 20/2,2;  $4 - 1000^{\circ}$ С, 40/2;  $5 - 1200^{\circ}$ С, 30/2,5;  $6 - 1200^{\circ}$ С, 30/2,5, продув аргоном 270 мл/мин;  $7 - 1300^{\circ}$ С, 20/2,2.  $y_1 = 8,4$  мм,  $y_2 = 1$  мм



10

Рисунок 6. Сигнал атомной абсорбции 2 нг Ag (*a*) в печи с температурой 1800°С и 20 нг Al ( $\delta$ ) в печи с температурой 2300°С в зависимости от мощности (%) и длительности (с) электроподогрева зонда (1 - 2/5; 2 - 10/3,5; 3 - 20/2,2; 4 - 39/1,6; 5 - 59/1,3; 6 - 78/1,2; 7 - 100/1,2),  $y_1 = 8,4$  мм,  $y_2 = 5,1$  мм



Рисунок 7. Нормированные значения площади импульсов Ag (1) и Al (2), показанных на рисунке 7, при разной мощности электроподогрева зонда

Для анализа проб с повышенным содержанием элемента изучена возможность многократного понижения чувствительности спектрометра изменением положения зонда внутри печи для вторичной атомизации (рис. 8, a) и над ней при первичной атомизации пробы (рис. 8,  $\delta$ ).



Рисунок 8. Зависимости нормированных сигналов 2 нг Ag (1) и 20 нг Al (2) от положения зонда при мощности подогрева 10% за 3,5 с: (*a*)  $y_1$ =10; (*б*)  $y_2$ =4,5 мм

Соответствующие градуировочные графики показаны на рисунке 9.



Рисунок 9. Градуировочные графики для определения Al при разных положениях зонда: (1) $y_1 = 8,4$ MM,  $y_2 = 5,1$ MM;  $y_1 = 24,4$ (2)MM,  $v_2 = 6.7$ MM. Электроподогрев зонда 10% В течение 3,5 с, температура печи 2300°C

В главе 4 с помощью электронной микроскопии (рис. 10) исследованы отожжённый зонд (a) и конденсатные отложения на нем паров руды ( $\delta$ ) и нитрата Pd (e). Из-за наличия легких элементов в руде ее конденсат выглядит как темный налет и обозначает основную область локализации пробы. При большем увеличении обнаруживается мелкодисперсная порошкообразная морфология конденсата руды (z) и смятая пленка Pd из металлических микрокапель (d). Снимки раскрывают механизм образования конденсата паров пробы и изменение его структуры при дополнительном пиролизе.



Рисунок 10. Электронная микроскопия поверхности зонда и конденсата

В главе 5 описано устранение с помощью ДЗА матричных помех при прямом определении As и Se в моче человека, Au в горных породах и руде, As, Cu, Zn, Fe, Pb и Cd в нефти. Предварительно сделан обзор существующих в ЭТААС методик анализа этих объектов и требований к ним по диапазонам определяемых концентраций. Импульс атомной абсорбции As (2) удалось отделить от фона мочи (1 и 3) на шкале времени (рис. 11), то есть получить аналитический сигнал более высокого качества, чем при ОА (рис. 1), не Предложен требующий коррекции. новый способ применения Pdмодификатора без стадии высокотемпературного и длительного пиролиза пробы, основанный на более высокой скорости взаимодействия Pd с As, чем с фосфатной матрицей уже при температуре сушки 100-200°С. ДЗА позволила освободить импульс Se от мешающего при ОА спектра паров NO и ослабить



Рисунок 11. Регистрограммы ДЗА 15 мкл мочи с добавкой 2,5 нг As и 10 мкл модификатора (20 мкг Pd), где *1* – суммарный фон, *2* – атомная абсорбционность As, *3* – тонко структурированный спектр паров матрицы

спектр РО. На рисунке 12 показано, что амплитудная абсорбционность РО в максимуме мала и не превышает 0,015 Б, а спектральная линия Se не испытывает в данном случае наложения каких либо молекулярных полос, требующих компенсации. Вместе с этим устранено подавление матрицей мочи абсорбции As и Se.



Рисунок 12. Последовательность спектров в окрестности атомной линии Se 196,026±0,1 нм (пиксель 100) №1, 29 и 30, получаемые при ДЗА 5 мкл мочи без искусственной добавки Se (*a*–*e*) и № 29 и 30 с добавкой 3,5 нг Se (*г*, *д*)

12

Золотосодержащие породы и руды предложено анализировать в виде суспензии на основе царской водки. Оптимальная навеска образца для дозирования в печь составляла 1 мг. Так, остаточный структурированный спектр абсорбции SiO и других паров руды марки C3P-4 вокруг линии Au 267,6 нм (100-й пиксель), полученный при OA (рис. 13, a), с помощью ДЗА легко преобразуется в чисто атомный спектр Au (рис. 13,  $\delta$ ), и необходимость в процедуре коррекции фона отпадает. Результаты проверки правильности и точности предложенной методики определения Au представлены в таблице 1.



Рисунок 13. Выделение с помощью ДЗА из спектра абсорбции паров руды 267,5-267,7 нм (*a*) атомной абсорбции Аu на линии 267,6 нм – пиксель 100 (*б*)

Образец	Аттестованное	Результат анализа	
	содержание Аи, г/т	$C \pm \delta$ , г/т	<i>S</i> <sub>r</sub> , %
СЧС-1	$0,10 \pm 0,02$	0,11 ± 0,03	12,0
СЛг-1	$2,5 \pm 0,3$	$2,32 \pm 0,27$	3,8
C3P-4	$2,13 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,25$	4,1

Таблица 1. Стандартные образцы и результаты их анализа (n = 5; P = 0.95)

При ДЗА проб сырой нефти объемом 10 мкл мешающее тонко структурированное неселективное поглошение районе наиболее В чувствительных аналитических линий исследованных элементов Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb, Cd вообще не возникает. Получаются абсорбционные сигналы, как на рисунке 1, б. Таким образом, обеспечена возможность прямого определения содержания микроэлементов нефти достаточной естественного В с чувствительностью и автоматической компенсацией сплошного фона.

Основные преимущества анализа сложных проб с помощью разработанного двухстадийного зондового атомизатора для ЭТААС-ВР перед одностадийным вариантом приведены в таблице 2.

Этап измерения	Достигнутое преимущество
Дозирование твердой	В виде суспензии
прооы	
Коррекция неселективного поглощения	Устраняется необходимость в этой процедуре либо
	упрощается расшифровка мешающего спектра и
	составление модельных растворов для его записи
Регулировка чувствительности	Диапазон регулировки увеличен более чем на порядок
	за счет возможности изменения коэффициента
	диффузии атомного пара в печи и координаты зонда
Калибровка для расчета	Трудоемкий метод стандартных добавок заменяется
концентрации	методом градуировочного графика на основе простых
определяемого элемента	водных стандартов
Производительность	Увеличена в несколько раз за счет исключения
	химической пробоподготовки и сокращения
	длительности температурной программы атомизатора
	на стадии пиролиза

Таблица 2. Расширение возможностей ЭТААС-ВР за счет ДЗА

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

#### Основные результаты и выводы

1. Впервые осуществлено сопряжение спектрометра высокого разрешения ContrAA-700 (Analytik Jena, Германия) с приставкой для ДЗА (Атзонд, Россия). На основе расчетов и экспериментов оптимизированы параметры получения аналитического сигнала. Показано, что его величину можно целенаправленно повышать или уменьшать примерно в 3 раза, используя зависимость коэффициента диффузии атомных паров от температуры графитового атомизатора и до 10 раз меняя положение зонда. Получено официальное разрешение от компании Analytik Jena (Германия) на использование приставки Атзонд со спектрометрами этой фирмы.

2. Устранена необходимость в трудоемкой процедуре идентификации мешающей матрицы, приготовления модельных растворов и их фотометрирования с последующей математической коррекцией сигнала атомной абсорбции. Обеспечена дополнительная возможность регулировки чувствительности. В ряде случаев устранено подавление сигнала атомной абсорбции матрицей пробы. Это существенно расширило аналитические возможности ЭТААС-ВР.

3. Установлены закономерности преобразования пробы на поверхности зонда с помощью сканирующей электронной микроскопии. Проба суспензии из разнородных частиц руды 50-80 мкм переводится в единую конденсатную матрицу из спекшихся наночастиц и микрокапель. Конденсат Pd-модификатора образован слоем застывшего расплава, равномерно покрывающим вольфрам в нижней части зонда и постепенно переходящим в сгустки на его внутреннем загибе, а также хлопьями, достигающими в длину 5 мкм с толщиной 0,3–0,5 мкм, из микрокапель металлического Pd различного размера.

4. Описана трансформация фоновых спектров ряда сложных проб с помощью ДЗА. При анализе мочи на As исключено появление спектра NaCl и сигнал полностью отделен от оставшегося фона PO по времени. Использована разная скорость реакции Pd-модификатора с As и фосфатами при низкой температуре пиролиза. При определении Se исключен фон от NO и существенно снижена абсорбция PO. В итоге снято матричное подавление и необходимость в коррекции фона по модельным спектрам.

При анализе горной породы и руды на Au ДЗА полностью освободила от спектрального наложения аналитическую линию Au 267,6 нм.

При ДЗА сырой нефти спектры определяемых в ней микроэлементов Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb и Cd полностью освобождаются от тонко структурированного фона.

5. Разработаны методики прямого анализа с упрощенной процедурой коррекции спектрального фона и калибровки спектрометра по водным стандартным растворам с учетом требований к диапазону интересующих концентраций микроэлементов следующих сложных проб:

- мочи на As (50–1000 мкг/л, ПО=4,4 мкг/л, объем пробы 15 мкл, 20 мкг Pd-модификатора) и Se (44–1000 мкг/л, ПО=13 мкг/л, объем пробы 5 мкл, 20 мкг Pd-модификатора), длительность программы атомизатора 1,3 минуты, расчет искомой концентрации по градуировочному графику, построенному по простым водным стандартным растворам;

- горных пород и руд на Au в диапазоне 0,05–120 г/т. В атомизатор в автоматическом режиме дозируется ~1 мг образца в виде суспензии на основе «царской водки». Расчет искомой концентрации ведется по методу стандартных добавок водного раствора Au.

Разработанная аппаратура для ДЗА позволяет проводить прямой анализ сырой нефти с достаточной чувствительностью на естественное содержание Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb и Cd от десятых долей до сотен мкг/кг.

# Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Данная тема перспективна в плане раскрытия аналитического потенциала энергично внедряемых в рутинную практику одновременных многоэлементных атомно-абсорбционных спектрометров [2], которые пока что оснащены одностадийным графитовым атомизатором и поэтому сталкиваются с проблемами матричных помех. Оснащение таких приборов зондовой приставкой позволит реализовать экспрессные методики прямого анализа многих объектов.

Известно, что перечень контролируемых микроэлементов и их ПДК вводятся в нормативные документы по контролю качества или безопасности веществ и материалов с учетом технического уровня существующих аналитических приборов и методик. Ускорение атомно-абсорбционного анализа и повышение его точности за счет ДЗА позволит экологам, токсикологам и технологам пересмотреть существующие нормы в плане их научно обоснованного ужесточения. В этой связи в первую очередь рекомендуется обратить внимание на пищевые продукты, корма и различные отходы, являющиеся сложными пробами для анализа.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry. — Weinheim: WILLEY-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, 2005. – 295 pp.

2. Labusov V.A., Boldova S.S., Selunin D.O., Semenov Z.V., Vashchenko P.V., Babin S.A. High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm / /J. Anal. At. Spectrom. – 2019. – V. 34. – P. 1005-1010.

# СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ, ОТРАЖАЮЩИХ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Захаров, Ю.А. Аппаратно-программный комплекс для атомноабсорбционной спектрометрии с многостадийной зондовой атомизацией/ Ю.А. Захаров, Р.Р. Хайбуллин, Д.С. Ирисов, М.Ф. Садыков, А.Р. Гайнутдинов // Научное приборостроение. – 2013. – Т. 23. – №4. – С. 104–111.

2. Захаров, Ю.А. Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной спектрометрии/ Ю.А. Захаров, Д.С. Ирисов, Р.Р. Хайбуллин, И.В. Чистяков // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 32-39.

3. Захаров, Ю.А. Прямое определение золота в суспензиях стандартных образцов горных пород и руды методом электротермической атомноабсорбционной спектрометрии высокого разрешения / Ю.А. Захаров, Д.С. Ирисов, Р.В. Окунев, Р.Х. Мусин, Р.Р. Хайбуллин // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 392-403.

### Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS и входящих в перечень ВАК

4. Volzhenin, A.V. Determination of gold and palladium in rocks and ores by atomic absorption spectrometry using two-stage probe atomization / A.V. Volzhenin, N.I. Petrova, N.S. Medvedev, D.S. Irisov, A.I. Saprykin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – V. 72. – P. 156–162. (Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 129-136.)

5. Khaibullin, R.R. A Two-Stage Probe Atomizer for Zeeman Atomic Absorption Spectrometry with High-Frequency Modulation of Radiation Polarization / R.R. Khaibullin, D.S. Irisov, O.B. Salikhova, Yu.A. Zakharov // Optics and Spectroscopy. – 2019. – V. 126. – Issue 2. – Р. 161-166. (Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126. –  $\mathbb{N}$  2. – С. 231-236.)

#### Патенты, свидетельства

6. Патент 2607670 Российская Федерация, МПК-2015.01 G01N 35/10, G01N 21/74. Зонд для спектрального анализа веществ и способ его применения/ Ю.А. Захаров, Р.Р. Хайбуллин, Д.С. Ирисов – №2015130170/28(046474); заявитель КФУ, ООО Атзонд; заявл. 21.07.2015, опубл. 10.01.17, Бюл. № 1.

Подписано в печать 03.03.2021. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.) 420111, г. Казань, ул. Московская, 22. Тел.: 292-98-92 e-mail: westfalika@inbox.ru