

На правах рукописи



Салихова Олеся Борисовна

**ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ
ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ**

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ - 2014

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

Научный руководитель:

Захаров Юрий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент
Института физики Казанского федерального университета

Официальные оппоненты:

Ганеев Александр Ахатович, доктор физико-математических наук, профессор
кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного
университета

Нагулин Константин Юрьевич, кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры лазерных технологий Казанского национального
исследовательского технического университета (КНИТУ-КАИ)

Ведущая организация:

ОАО "Научно-производственное объединение "Государственный институт
прикладной оптики", г. Казань

Защита состоится 20 марта 2014 г. в 14.40 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском (Приволжском)
федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 16,
Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
им. Н.И.Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета
(Казань, ул.Кремлевская, 35). Электронная версия автореферата размещена на
официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве
образования и науки Российской Федерации (<http://vak2.ed.gov.ru/>) и
Казанского (Приволжского) федерального университета (<http://kpfu.ru/>)

Автореферат разослан 20 января 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук, профессор  Камалова Д.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) обладает высокой чувствительностью для детектирования примесных элементов в различных веществах и материалах (до 10^{-8} % масс.). Обычно пробу атомизируют в графитовой трубчатой печи - атомизаторе объемом около 0.8 см^3 однократным импульсным нагревом до 3000°C и просвечивают образовавшийся пар. Однако при анализе многих объектов (пищевых продуктов, геологических, клинических образцов, сплавов и т.д.) измерения сигнала атомной абсорбции в таком одностадийном режиме атомизации (ОА) невозможны из-за сильного неселективного поглощения, пространственной неоднородности пара, узкого динамического диапазона спектрометров и других факторов. Автоматические корректоры сигнала недостаточно эффективны, чтобы осуществлять измерения без трудоемкой химической подготовки таких проб, снижающей чувствительность и точность анализа из-за неизбежного разбавления вещества и риска внесения загрязнений. Преодоление указанных ограничений очень актуально. Оно требует совершенствования спектрометров и, в первую очередь, их системы атомизации, создающей фотометрируемый слой пара. Определенный потенциал заложен в технике двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) [1], когда определяемые элементы после первичной атомизации пробы фракционно конденсируют на холодном тугоплавком стержневом зонде над дозировочным отверстием печи в потоке аргона для удаления мешающих компонентов пара, а затем снова испаряют погружением зонда внутрь печи в более благоприятных для измерения сигнала атомной абсорбции условиях. Отсутствие сведений о закономерностях ДЗА не позволяет оптимизировать проведение соответствующих измерений, охарактеризовать ее преимущества и недостатки, и обосновать целесообразность серийного внедрения в ЭТААС.

Целью настоящей работы является повышение относительной чувствительности, точности, правильности и производительности метода

ЭТААС при анализе сложных веществ с помощью ДЗА. Для ее достижения требовалось решить следующие задачи, используя атомно-абсорбционную спектрометрию, теневую спектральную визуализацию и математическое моделирование:

1. Определить оптимальные материал и геометрию зонда, его влияние на регистрирующий тракт атомно-абсорбционных спектрометров различных оптических систем в результате введения в просвечивающий пучок и собственного свечения при нагреве.

2. Получить и оптимизировать по форме, величине, повторяемости и зашумленности абсорбционные сигналы различных элементов при ДЗА сложных неорганических и органических веществ в серийных печах как продольного, так и поперечного нагрева. Количественно охарактеризовать устойчивость таких сигналов к помехам со стороны основного вещества в сравнении с сигналами при ОА.

3. Установить физические закономерности фракционирования паров на зонде, а также формирования соответствующих поглощающих слоев и сигналов.

4. Разработать новые способы регулирования чувствительности атомно-абсорбционных спектрометров с помощью ДЗА и апробировать их при решении актуальных аналитических задач контроля состава солей NaCl , K_2SO_4 , почв и молочных продуктов для детского питания.

Научная новизна работы заключается в том, что

- экспериментально и теоретически установлены закономерности формирования поглощающих слоев и соответствующих сигналов абсорбции, получаемых с помощью ДЗА.

- электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия по относительной чувствительности, точности, правильности и производительности измерений концентрации элементов в сложных веществах

с помощью ДЗА максимально приближена к теоретически предельным значениям.

Практическая ценность работы заключается в том, что

- получены результаты, представляющие основу для построения атомно-абсорбционных спектрометров нового поколения с улучшенными аналитическими характеристиками за счет применения ДЗА,
- разработаны и апробированы новые более эффективные методики элементного спектрального анализа сложных веществ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Для ДЗА оптимальны зонды из вольфрама с диаметром от 0.5 до 1 мм. При специальной юстировке они уменьшают светосилу серийных атомно-абсорбционных спектрометров различных оптических систем не более, чем на 30%. Это приемлемо для количественных измерений абсорбционности следующих элементов, обычно определяемых в ЭТААС: Ag, Al, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Tl, V, Zn, Ba, Ca, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, K, La, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Rh, Ru, Sm, Sr, Ti, Tm, U, Y, Yb. Однако собственное свечение нагретого зонда вынуждает снизить температуру атомизатора от оптимального значения у пречисленных элементов, начиная с Ba, и тем самым чувствительность их детектирования уменьшается на порядок по сравнению с ОА. Эти потери в абсолютной чувствительности многократно компенсируются выигрышем в относительной чувствительности анализа сложных веществ.

2. ДЗА в отличие от ОА позволяет получать достаточно однородный поглощающий слой атомного пара в поперечном сечении трубчатых атомизаторов и тем самым обеспечивает корректное измерение его оптической плотности традиционными в серийных спектрометрах детекторами без пространственного разрешения вдоль щели монохроматора.

3. ДЗА предоставляет атомно-абсорбционным спектрометрам дополнительные инструментальные возможности для устранения

неселективного поглощения, повышения устойчивости аналитических сигналов к помехам и регулировки чувствительности детектирования. Комплекс этих преимуществ делает целесообразным широкое внедрение ДЗА в ЭТААС.

Достоверность результатов работы обеспечена:

- применением атомно-абсорбционных спектрометров, внесенных в госреестр средств измерений и прошедших метрологическую поверку,
- использованием аттестованного набора нейтральных светофильтров для калибровки установки теневой спектральной визуализации,
- количественным сопоставлением результатов математического моделирования с экспериментальными данными,
- применением государственных стандартных образцов анализируемых веществ и растворов элементов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

Всероссийская молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, 2003 - 2008 г.г.; XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г; 6-th European Furnace Symposium and 11-th International Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectroscopy, Hungary, 2004 г.; 2-ая Всероссийская конференция «Аналитические приборы», С.-Петербург, 2005 г; Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2006 - 2008 г.г.; VII Европейская конференция по атомно-абсорбционной спектрометрии, электротермическому испарению и атомизации и XII коллоквиум по прямому анализу твердых проб в атомной спектрометрии, С.-Петербург, 2006 г; 3-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы», Санкт-Петербург, 2008г.; III Всероссийская конференция «Аналитика России» с международным участием. Краснодар, 2009 г.; XIV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 2011 г.; Всероссийская

конференция с международным участием по аналитической спектроскопии. Краснодар (Туапсе) 2012 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 8 статей (соответствующих требованиям ВАК) и тезисы 17 докладов на международных и всероссийских научных конференциях, получены 4 патента на изобретения. Практическое применение результатов подтверждено лицензионными соглашениями и актами внедрения в различных организациях. Работа отмечена золотой медалью Всероссийской выставки научно-технического творчества молодежи НТТМ-2007 в г. Москве, бронзовой медалью международной выставки изобретений IENA-2008 в г. Нюрнберге, Германия, дипломом II степени Академии наук Республики Татарстан за группу изобретений «Способ спектрального анализа».

Личный вклад автора. Автором получены все экспериментальные данные, проведено математическое моделирование, оптимизированы условия осуществления ДЗА и разработаны методики атомно-абсорбционного анализа реальных объектов. Интерпретация результатов исследования осуществлена совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 126 страницах, включая 39 рисунков, 16 таблиц и Приложение с лицензиями и актами внедрения. Список литературы содержит 85 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель, защищаемые положения, показаны новизна и значимость результатов.

Глава 1. ТРУДНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОТОМЕТРИРОВАНИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

В литературном обзоре состояния ЭТААС прослежена эволюция атомно-абсорбционных спектрометров (ААС) и концепции ОА в условиях стабилизированной по температуре печи с платформой (STPF). Однако поглощающий слой атомных паров примесей восприимчив к помехам со стороны основного вещества. Это приводит к грубым фотометрическим погрешностям и часто к невозможности прямого анализа многих объектов. Рассмотрены подходы Б. Львова, Д. Кацкова, И. Гринштейна, В. Орешкина, А. Гильмутдинова, В. Фреха, Д. Холкомба и других специалистов по реализации идеи двухстадийной фракционной атомизации для преодоления помех. Однако, новый вариант такого подхода в виде ДЗА [1] очень привлекателен возможностью реализации на существующих серийных атомизаторах и ААС. Он пока недостаточно исследован, нуждается в осмысленной оптимизации и апробации на реальных объектах.

Глава 2. РЕГИСТРАЦИЯ АБСОРБЦИОННОСТИ В УСЛОВИЯХ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

Проведена оценка ослабления габаритным зондом просвечивающего пучка, как фактора, ограничивающего применение ДЗА в различных ААС. Использовали данные [2] о свечении ламп с полым катодом (ЛПК) и безэлектродных ламп (БЛ) (рис. 1). Диаметр пучков варьировали в типичном интервале 1-4 мм и рассмотрели возможность смещения зонда от оптической оси с целью минимизировать ослабление (рис. 2). Показано, что при смещении зонда на 0.6 - 0.7 мм ослабление ~30% независимо от диаметра пучка. Оно легко компенсируется усилением питания ламп. Смещенный на 1 мм зонд практически не перекрывает пучок в 1 мм. Результаты экспериментов на ААС популярных марок ААС-30, СИМАА6000, МГА-915 хорошо

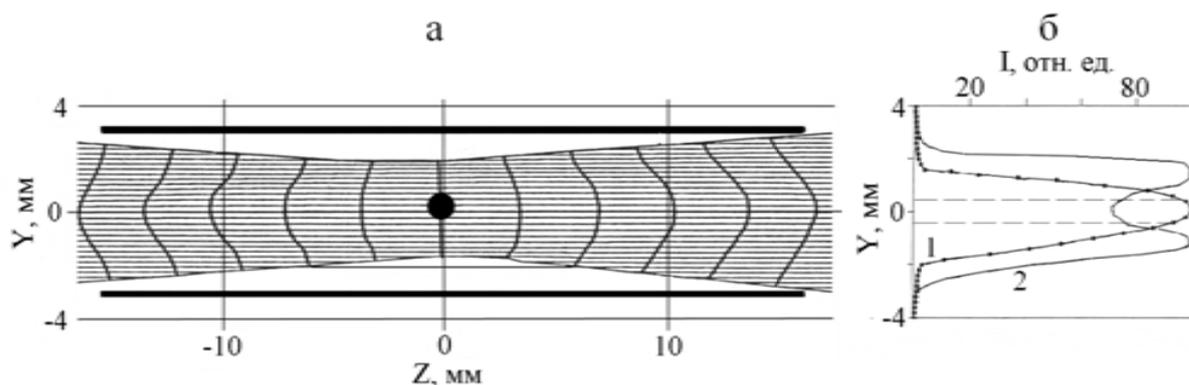


Рис. 1. (а) - просвечивающий пучок внутри атомизатора с вертикальным зондом в центре (вид сверху) и (б) - интенсивность в фокусе пучка от ЛПК (1) и БЛ (2) с пунктирной частью, перекрываемой зондом

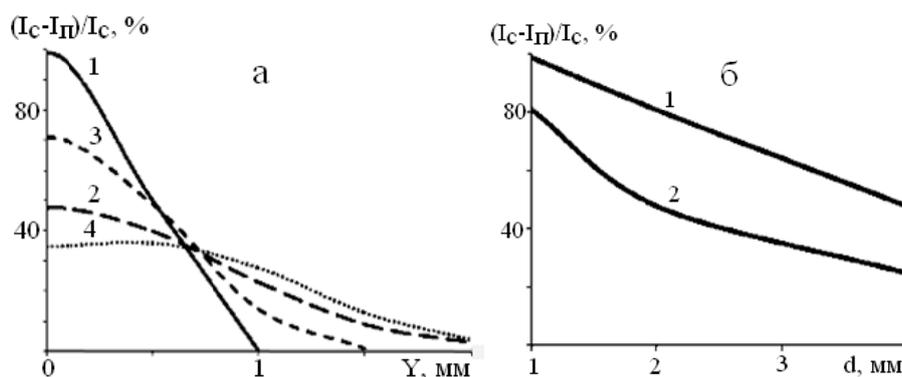


Рис. 2. (а) – Потеря энергии при смещении миллиметрового зонда в пучках от ЛПК (1 и 2) и БЛ (3 и 4) диаметрами (1) 1.0; (2) 4.0; (3) 2.0; (4) 4,0 мм. (б) – Потеря энергии пучков ЛПК различных диаметров при перекрытии зондами 1.0 (1) и 0.5 мм (2). I_C и I_{Π} – свободный и перекрытый зондом пучки

согласуются с расчетом. Обнаружено различие в ослаблении ЛПК и дейтериевой лампы, обусловленное геометрией их пучков. Это вызывает небольшой сдвиг базовой линии, который учитывается в холостом опыте. В ААС с корректорами на основе эффекта Зеемана сдвига базовой линии по этой причине нет. В итоге с учетом длины волны спектральной линии и летучести элемента показано, что во всех серийных ААС ДЗА позволяет получать импульсы абсорбции 28 элементов с чувствительностью близкой к чувствительности при ОА. Остальные 28 элементов тоже можно детектировать, но с меньшей на порядок чувствительностью из-за вынужденного понижения температуры атомизации примерно на 200 градусов из-за собственного свечения зонда. Это относится к ААС с атомизаторами как продольного, так и поперечного нагрева типа НГА и ТНГА, в которых мы исследовали

устойчивость наиболее подверженных помехам импульсов абсорбции Ag, Pb, Cd, Tl со стороны типичных мешающих компонентов NaCl и K₂SO₄. В их присутствии сигнал атомной абсорбции при ОА уменьшается, а неселективное поглощение возрастает (рис. 3а,в). ДЗА снижает неселективное поглощение и подавление сигнала (рис. 3б,г). Устойчивость сигналов к помехам в НГА повышена до 20000 раз, а по сравнению с условиями STPF от 1.5 до 40 раз в зависимости от элемента-примеси и основного вещества.

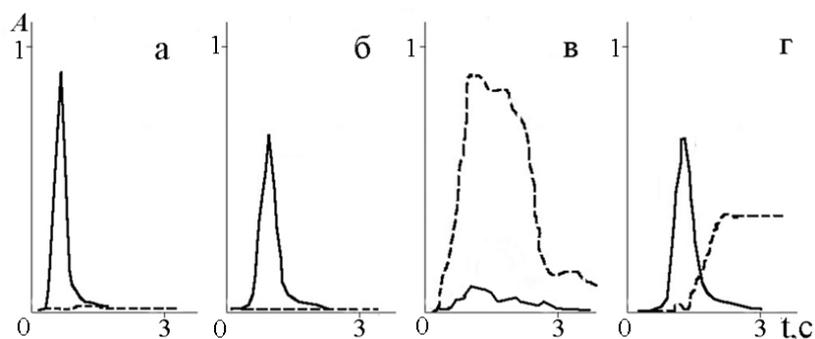


Рис. 3. Атомная (сплошная линия) и неселективная (пунктир) абсорбционность 0,5 нгAg при ОА (а, в) и при ДЗА (б, г). (в, г) – с добавкой 350 мкг NaCl

Далее исследована пространственная структура поглощающих слоев атомов, молекул и конденсированных частиц методом теневой спектральной визуализации. Пример испарения серебра с зонда в THGA показан на рис. 4. Изолинии абсорбционности атомного пара свидетельствуют об отсутствии значимых градиентов вдоль спектральной щели. Они составляют $\sim 0.007 \text{ мм}^{-1}$, что на порядок меньше, чем при ОА. То есть ДЗА обеспечивает достаточно

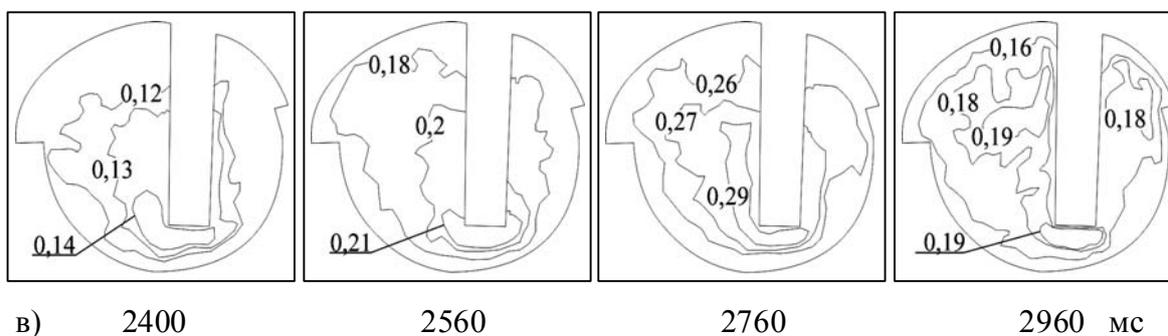


Рис. 4. Изолинии атомной абсорбционности при испарении 10 нгAg с зонда толщиной 1мм (вертикальный контур) в THGA

корректную связь между абсорбционностью и концентрацией пара в серийных ААС с обычными фотоприемниками, не имеющими пространственного разрешения вдоль спектральной щели.

Для выявления механизма улавливания паров на зонде визуализировали атомизацию индия в присутствии NaCl и K₂SO₄ на линии БЛ In 410.1 нм, а молекулы и частицы дыма на 365 и 310.3 нм ртутной лампы. В кожухе атомизатора «Графит-4» был сделан вырез, открывающий зону наблюдения над дозировочным отверстием атомизатора. На рис. 5 показаны кадры с изолиниями абсорбционности индия над дозировочным отверстием диаметром 2 мм, а также влияние на них зондов с различной ориентацией. Кадр

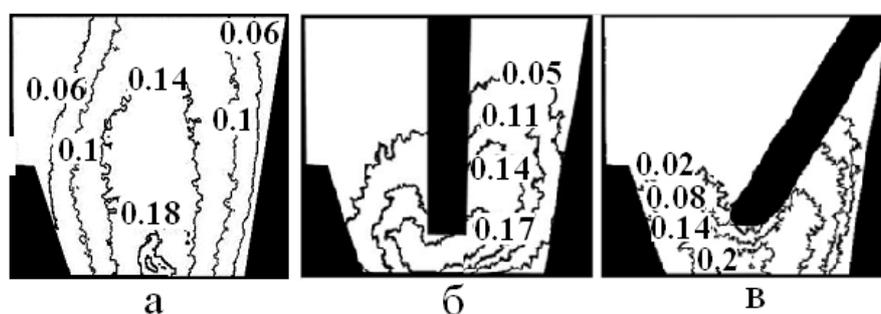


Рис. 5 Изолинии абсорбционности потока In из атомизатора с расходом аргона 0.75 мл/с (а) при введении вертикального (б) и горизонтального (в) зонда толщиной 1 мм

(б) показывает, что плотность пара в зоне наблюдения заметно уменьшилась по сравнению с (а) из-за конденсации атомов на зонде. Высота поднятия струи атомов уменьшилась до 5-6 мм и сравнялась с длиной рабочей части зонда, погружаемой в атомизатор. То есть атомы в основном оседают на ней. Это объясняет экспериментальный факт практически полного улавливания атомов зондом. Отсутствие пара над горизонтальным зондом (кадр (в)) показывает, что основная часть атомов металла оседает именно на торце вертикального зонда.

Теневые картины взаимодействия паров NaCl и K₂SO₄ с зондом показали, что облако конденсированных частиц образуется выше торца зонда и не препятствует улавливанию элементов на нем. Также установлено соотношение между температурой атомизации и допустимым временем удерживания зонда в

потоке раскаленного газа, чтобы избежать потери уже образовавшегося конденсата.

Глава 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

Для моделирования процесса конденсации на зонде составлено и решено диффузионное уравнение массопереноса паров с концентрацией n , движущихся вдоль его вертикальной боковой поверхности с координатой z (см. рис. 6а):

$$D \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) - v r \frac{dn}{dz} + D r \frac{d^2 n}{dz^2} = 0,$$

где D – коэффициент диффузии пара, v – скорость газа выходящего из дозирующего отверстия, r – координата, идущая от оси зонда горизонтально.

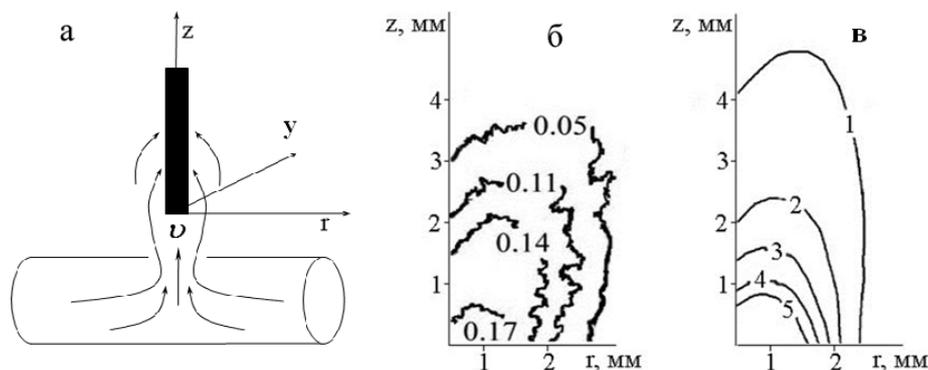


Рис. 6. Координаты в системе трубчатый атомизатор – зонд (а), изолинии реальной абсорбционности I_p вблизи боковой поверхности зонда (б) и изолинии рассчитанной концентрации атомов (в), приходящейся на 1 м^2 сечения просвечивающего пучка в установке для визуализации

Получены изолинии концентрации $n(r,z)$ для различных по массе частиц пара. Чтобы сравнить теоретическое распределение частиц с экспериментальным распределением оптической плотности атомного пара (рис. 6б), функция $n(r,z)$ проинтегрирована вдоль траектории луча, просвечивающего струю пара (рис. 6в). Обычно абсорбционность на уровне 0,05 единиц создается атомным паром с концентрацией 10^{17} м^{-3} . В нашем расчете для удобства рассматривается концентрация, заниженная на 14 порядков. С учетом этого обстоятельства и коэффициента пропорциональности между абсорбционностью и концентрацией атомного пара наблюдается хорошее согласие результатов моделирования и

эксперимента. В итоге расчета показано, что при $v=1$ м/с до 97% как легких (Be), так и тяжелых (Pb) атомов будут конденсироваться на рабочей части зонда ($z=6$ мм). При этом осаждаются более массивных, чем атомы, частиц дыма всего 3%. При усилении продува печи до $v=10$ м/с конденсация атомов ослабевает всего в 2 раза. Эти данные позволили понять закономерности фракционирования элементов от основы с помощью зонда.

Абсорбционность при атомизации конденсата с зонда исследовали с помощью компьютерной программы [4], наиболее полно учитывающей все факторы ЭТААС. Показано, что за счет переноса пробы на зонд и перекрытия им дозирочного отверстия интегральное значение сигнала возрастает в 1.8 раза, так как увеличивается «время жизни» паров в атомизаторе. Погрешности фотометрирования $\sim 10\%$, вызванные вариацией распределения сухого остатка пробы на дне атомизатора, сводятся к нулю. Таким образом, неизбежное увеличение погрешности измерений во время манипуляций с зондом компенсируется исключением погрешностей, присущих ОА. Поэтому сходимость результатов при ДЗА и ОА примерно равны в случае простых проб.

Глава 4. УСТРАНЕНИЕ НЕСЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕГУЛИРОВКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОМЕТРИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

В этой главе на основе выявленных выше закономерностей ДЗА предложены и апробированы новые способы улучшения метрологических характеристик ЭТААС. Предложено использовать обратную связь подвижности зонда с первичным сигналом атомной абсорбции для исключения осаждения мешающих компонентов пробы на зонд, выход которых из атомизатора не совпадает по времени с выходом паров элемента. Для этого по регистрируемой первичной атомизации засекают появление сигнала атомной абсорбции и устанавливают зонд на улавливание именно в этот момент. Такой вариант ДЗА назван селективным по времени (СДЗА). Его преимущество по относительной чувствительности перед ОА достигает четыре порядка (см.

таблицу 2). СДЗА впервые позволила напрямую анализировать насыщенные растворы солей за счет эффективного снижения порождаемого ими неселективного поглощения. При этом относительное среднеквадратическое

Таблица 2. Количества NaCl и K₂SO₄ (мкг), создающие помехи при разных способах атомизации элементов в ТНГА

Характеристическая масса* элемента, пг	NaCl / K ₂ SO ₄			
	ОА	ОА с модификатором	ДЗА	СДЗА
Pb, 30	40/1.5	150 / 75	600 / 300	4000 / 2800
Cd, 1,3	20/20	75 / 650	700 / 110	4000 / 2800
Tl, 53	0.5 / 10	9 / 300	100 / 500	4000 / 2800

* Эта масса вызывает 1% поглощения излучения (абсорбционность 0.0044).

отклонение абсорбционности при $n=3$ остается на приемлемом уровне (<5%). Отношение характеристической массы элемента к указанной массе соли дает нижний предел измерения концентрации примеси. Предел обнаружения, как правило, на порядок ниже, и благодаря СДЗА он достигает теоретически возможных (работы Б.В. Львова, В. Фреха и др.) для ЭТААС значений на уровне $10^{-7} - 10^{-8}$ % масс., которые для ОА экспериментально реализуются только в простых веществах.

Для повышения относительной чувствительности определения нами предложен способ концентрирования элемента на зонде с одновременным удалением мешающих влияний от основы. Для этого последовательно осуществляют стадии фракционирования пара на зонде от нескольких доз пробы перед финальной атомизацией накопленного конденсата. Таким способом при определении Pb, Cd и Ag в солях NaCl и K₂SO₄ в печи НГА чувствительность анализа увеличена в 3 раза.

Востребованной также является задача понижения чувствительности спектрометра при исследовании трудно разбавляемых веществ с повышенной (зашкаливающей) концентрацией примесей. Для этого реализован способ улавливания на зонде уменьшенной порции атомного пара, которая затем дает сигнал в оптимальном диапазоне абсорбционности. Уменьшение порции пара

достигается увеличением потока аргона до 300 мл/мин и расстояния между зондом и атомизатором с 3 до 20 мм на стадии улавливания пара. Способ позволил разбавлять на несколько порядков очень быстро сложные жидкие и твердые вещества непосредственно в атомизаторе за считанные секунды. Он успешно применен для прямого количественного определения основных элементов Si, Al и Fe в почвах, концентрация которых достигает нескольких процентов.

Диссертационное исследование завершено разработкой особо чувствительной методики определения Pb и Cd в питьевых молочных продуктах. Если длительность пробоподготовки для ЭТААС с ОА достигает суток, то с помощью ДЗА время анализа лимитируется только производительностью ААС и составляет несколько минут на элементопределение. Методика существенно упрощает и удешевляет анализ, повышает его точность. Она предоставляет возможность для снижения существующих значений ПДК в молочных продуктах для детского питания как минимум в 5 раз, то есть до 10 мкг/кг для Pb и до 4 мкг/кг для Cd. Необходимость в этом диктуется последними токсикологическими исследованиями, но не может быть удовлетворена из-за ограниченных возможностей аккредитованных лабораторий [4], использующих ЭТААС с ОА. Практически полное устранение неселективного поглощения после фракционирования на зонде элементов из молочных продуктов позволяет рассчитывать на применимость данного способа измерения при прямом анализе и других органических объектов, например, клинических и криминалистических проб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы:

1. Проведен анализ преимуществ и недостатков применения ДЗА в ЭТААС для анализа сложных веществ с точки зрения функционирования оптической системы атомно-абсорбционных спектрометров, спектральных и

термических свойств химических элементов, массопереноса вещества при формировании поглощающих слоев атомного пара в серийных атомизаторах.

2. Установлено, что: 1) оптимальными для осуществления ДЗА в атомизаторах типа HGA и THGA являются вольфрамовые стержневые зонды длиной 35-40 мм и диаметром 0.5 – 1 мм, они достаточно термостойки и могут эксплуатироваться дольше, чем графитовая печь, 2) такие зонды по разному снижают светосилу спектрометров в зависимости от диаметра и структуры просвечивающего пучка, 3) специальной юстировкой атомизатора и зонда потерю светосилы можно снизить до 0 - 30%, что уже не препятствует проведению количественных измерений на приборах любой марки.

3. Показано, что ДЗА может применяться для детектирования всех определяемых в ЭТААС элементов за исключением Hg. При этом чувствительность для элементов Ag, Al, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Tl, Zn уступает чувствительности традиционной ОА простых веществ в 1.5 - 3 раза в зависимости от атомизатора. Элементы с длинноволновыми аналитическими линиями и/или высокими температурами испарения Ba, Ca, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, K, La, Lu, Mo, Na, Nd, Pr, Rb, Rh, Ru, Sm, Sr, Ti, Tm, U, V, Y, Yb детектируются с уменьшенной на порядок чувствительностью из-за необходимости снижения температуры финальной атомизации примерно на 200 градусов для устранения засветки детектора собственным свечением нагретого зонда. Однако указанный проигрыш в абсолютной чувствительности компенсируется выигрышем (до 8000 раз) в относительной чувствительности анализа сложных веществ за счет устранения помех.

4. Установлены следующие закономерности формирования поглощающих слоев атомов, молекул и конденсированных частиц в процессе ДЗА: 1) слой атомного пара в поперечном сечении атомизатора и просвечивающего пучка пространственно практически однороден, 2) плотность и неоднородность облака сопутствующих молекул и конденсированных частиц существенно

снижена за счет предварительного фракционирования пробы на зонде и изотермичности атомизатора на стадии фотометрирования. Эти обстоятельства обеспечивают вполне корректное измерение атомной абсорбционности традиционными в ЭТААС детекторами без пространственного разрешения вдоль щели монохроматора.

5. Установлено, что высокая эффективность фракционирования проб на зонде обусловлена тремя основными факторами: 1) постоянным разбавлением и принудительным выносом первичного облака атомизированных паров пробы из печи потоком аргона, 2) ослаблением процесса рекомбинации вышедших из атомизатора паров в молекулы из-за осаждения на зонде их металлической фракции, что уменьшает вероятность образования облака конденсированных частиц, захватывающих свободные атомы, 3) пространственным разделением зоны осаждения атомного пара на зонде и зоны образования облака конденсированных частиц основного вещества пробы.

6. Разработаны и внедрены в практику новые способы регулирования чувствительности спектрометров на основе фракционирования, концентрирования и разбавления паров на зонде для определения как микро- так и макроэлементов в объектах, анализ которых был невозможен без длительной и трудоемкой пробоподготовки (реагенты, почвы, пищевые продукты).

7. За счет исключения химической пробоподготовки и сопутствующей ей погрешности точность измерений концентрации примесных элементов улучшена как минимум в 3 раза, а длительность снижена с нескольких часов (суток для пищевых продуктов) до нескольких минут, необходимых для измерения сигнала атомной абсорбции.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Электротермическая атомизация веществ с фракционной конденсацией определяемого элемента на зонде // Журн. прикл. спектр. – 2005. – Т. 72, № 1. –С. 124-128

2. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Концентрирование определяемых элементов на зонде в электротермическом атомизаторе // Журн. прикл. спектр. – 2005. –Т. 72, № 2. –С. 256-259
3. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Волошин А.В., Севастьянов А.А. Пространственная структура поглощающих паров в графитовом атомизаторе поперечного нагрева с зондом // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т.100, № 6. –С. 963-970
4. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Севастьянов А.А., Лысогорский Ю.В. Динамика фракционной конденсации вещества на зонде для спектрального анализа // Оптика и спектроскопия. – 2008. –Т. 105, № 5. – С.744-749
5. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Лысогорский Ю.В., Староверов А.Е. Компьютерное моделирование двухстадийной атомизации в графитовых печах для аналитической атомной спектрометрии //Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 790-798
6. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия с двухстадийной зондовой атомизацией и обратной связью по первичному сигналу абсорбции //Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 6. – С. 782-789
7. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Григорьян Б.Р., Окунев Р.В., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р., Садыков М.Ф., Гайнутдинов А.Р. Прямой атомно-абсорбционный анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. – 2013. –Т. 17, № 2. – С. 159-169
8. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. – 2013. –Т. 17, № 3. – С. 275-280
9. Пат. № 2273843 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина; заявитель и

патентообладатель Ю.А.Захаров. - № 2004130373/28; заявл. 08.10.2004; опубл. 10.04.2006. Бюл. № 10. – 5 с.

10. Пат. № 2273842 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина; заявитель и патентообладатель Ю.А.Захаров. - № 2004130372/28; заявл. 08.10.2004; опубл. 10.04.2006. Бюл. № 10. – 6 с.

11. Пат. № 2274848 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина; заявитель и патентообладатель Ю.А.Захаров. - № 2004130371/28; заявл. 08.10.2004; опубл. 20.04.2006. Бюл. № 11. – 6 с.

12. Пат. №2380688 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ элементного анализа веществ/ Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина, А.А. Севастьянов; заявл. 28.07.2008; опубл. 27.01.2010. Бюл. № 3. – 5 с.

Список цитируемой литературы

1. Пат №2229701 Российская Федерация, МПК7 G01N21/74. Способ спектрального анализа/ Ю.А. Захаров, А.Х. Гильмутдинов; заявл. 17.06.2002; опубл. 27.05.2004.

2. Гильмутдинов А.Х., Волошин А.В., Нагулин К.Ю. Атомно-абсорбционная спектроскопия с пространственным разрешением // Успехи химии. – 2006. – № 74. –С. 339-353

3. A.Kh. Gilmutdinov, R.M. Mrasov, A.R. Somov, C.L. Chakrabarti, J.C. Hutton Three-dimensional modelling of the analyte dynamics in electrothermal atomizers for analytical spectrometry: influence of physical factors // Spectrochim. Acta. – 1995. – V. 50B, № 13. – P. 1637-1654

4. IMEP-113: Total cadmium and lead in baby food. Interlaboratory Comparison Report. European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, December 2011. (http://irmm.jrc.ec.europa.eu/interlaboratory_comparisons/Documents/EUR%2025177%20EN%20-%20IMEP-113.pdf)