

## ПРОГРАМНО-АПАРАТНИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА БАЗІ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА МОДЕЛІ С115М1

*У статті проведено огляд методів атомної спектроскопії. Найбільш поширеним є атомно-абсорбційна спектроскопія. Розглянуто конструкцію атомно-абсорбційного спектрофотометра і описано принцип дії його основних елементів. Розроблено схему узгодження спектрофотометра з ЕОМ та програму для обробки результатів вимірювань.*

*Ключові слова: атомна спектроскопія, атомно-абсорбційний спектрофотометр, спектральний аналіз, атомно-абсорбційний аналіз.*

**ВСТУП.** Атомно-абсорбційна спектроскопія – це метод визначення мікрокількостей речовин у складних багатокомпонентних системах і об'єктах. З ряду інших інструментальних засобів цей метод вирізняється рідкісним поєднанням переваг – межа виявлення низьких концентрацій елемента, висока селективність, можливість визначення великої кількості елементів, добра відтворюваність, мінімально необхідний об'єм проби, порівняно не велика вартість обладнання. Це привело до того, що на даний час атомно-абсорбційна спектроскопія є основним, а часто й арбітражним методом при визначенні вмісту металів в об'єктах навколишнього середовища, продовольчій сировині і продуктах харчування, чорних та кольорових металах і сплавах, ґрунтах та ін.

Атомно-абсорбційний аналіз достатньо близький до методів традиційної хімії, оскільки визначення вмісту елементів частіше всього ведеться з розчинів, що передбачає у багатьох випадках попередню хімічну підготовку проб. Проте на відміну від більшості хімічних методів атомно-абсорбційна спектроскопія володіє дуже високою селективністю визначення. Тому практично рідко потрібне відділення супутніх елементів, оскільки їх присутність зазвичай не викликає помітної систематичної похибки при визначенні вмісту елемента, що аналізується. Це пов'язано, в першу чергу, з тим, що кількість спектральних ліній абсорбції, що використовуються, невелика, і вони володіють дуже малою шириною, порядку  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  нм. В результаті цього можливість взаємного накладення спектральних ліній різних елементів дуже мала. Тому процедура підготовки зразків до аналізу істотно простіша, ніж для звичайних методів хімії, і рідко вимагає тривалих за часом аналітичних операцій.

За продуктивністю і швидкістю виконання аналізів великих партій однотипних проб атомно-абсорбційна спектроскопія в полум'яному варіанті, як правило, перевершує такі класичні хімічні методи, як гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний, електрохімічні та інші. Можливе визначення багатьох елементів з одного і того ж розчину, що аналізується.

**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ АНАЛІЗ.** Метод дозволяє визначати близько 70 елементів. В основному це метали, але можливе застосування методу і для деяких неметалів, зокрема As, В, Р, Se, Si, Те. Причому для більшості елементів, що визначаються, можливе досягнення відносно низьких меж виявлення: у полум'яному варіанті – зазвичай від десятих доль до десятків і сотень мікрограм/літр (мкг/л, ppb); у електротермічному варіанті – від тисячних до десятих доль мікрограм/літр. Для твердих проб відносні межі виявлення (масові долі – мас. %) в полум'ї і електротермічних атомізаторах збільшуються в порівнянні з рідкими пробами приблизно в 100 разів (через розбавлення при розчиненні проб). Абсолютні межі виявлення різних елементів в полум'яному варіанті методу складають  $10^1 \dots 10^5$  нг, а в електротермічному варіанті -  $10^{-5} \dots 10$  нг. Для таких елементів, як As, Cd, Hg, Se, Zn і деяких інших, межі виявлення, що реалізуються в методі атомно-абсорбційної спектроскопії з апаратурою, що серійно випускається, є одними з найнижчих в аналітичній хімії. Лише елементи, які утворюються в атомізаторах термостійкі з'єднання (в першу чергу, оксиди і карбіди з високими енергіями дисоціації: Hf, Nb, Ta, W, Zr, рідкоземельні елементи та актиноїди), не можуть бути визначені з достатньою для практичних цілей межею виявлення в полум'яному і електротермічному варіантах методу аналізу атомної абсорбції [2].

На самому початку розвитку метод розглядали як специфічний для визначення лише малих концентрацій елементів. Але, як доведено численними дослідженнями, атомно-абсорбційний метод

аналізу в полум'яному варіанті дозволяє надійно і достатньо точно визначати високі концентрації елементів в пробах нестандартного складу. У таких випадках можливість використання в якості зразків для порівняння простих розчинів солей елементів, які визначаються, що швидко готуються, може виявитися виключно корисною для аналітика. Наприклад, це є перевагою методу аналізу атомної абсорбції при аналізі руд, продуктів їх переробки, сплавів, природних і стічних вод, ґрунтів та інших екологічних об'єктів.

Сучасна техніка атомно-абсорбційного аналізу, реалізуючи гнучкість методу, дозволяє встановлювати вміст елементів в широкому інтервалі концентрацій [2]:

- у полум'ї – від десятитисячних долей відсотка до десятків масових відсотків;
- у електротермічних атомізаторах нижня межа масових долей, що визначаються, для багатьох елементів складає  $10^{-6} \dots 10^{-4}$  маси. %, верхня – до діапазону полум'яних визначень.

Необхідно відмітити, що полум'яна і електротермічна атомізація елементів не лише доповнюють, але й не заміщають одна одну.

По збіжності і повторюваності визначень метод атомно-абсорбційного аналізу не поступається більшості класичних аналітичних хімічних методів, за винятком гравіметричного і кулонометричного. Відносне стандартне відхилення одиничного визначення в полум'яному варіанті методу зазвичай не перевищує 0,005...0,03 і 0,02...0,5 при електротермічній атомізації.

Гнучкість методу аналізу атомної абсорбції виявляється і відносно типів аналізованих зразків. В даний час з використанням даного методу можна аналізувати як високочисті водні і органічні розчини, так і води з морською солоністю та розсоли. Метод успішно застосовується для аналізу як легкорозчинних металів і сплавів, так і для об'єктів, які достатньо важко перевести в розчин: шлаки, кераміка, гірські породи, мінерали, нафтопродукти і інше. Дуже широко метод використовується для аналізу екологічних об'єктів: природних і стічних вод, ґрунтів, рослин, біологічних тканин і рідин, кормів, продуктів харчування, атмосферних викидів, побутовому та технічному пилю і ін. Прямому аналізу легко піддаються газоподібні проби. З використанням спектрометрії абсорбції можна вивчати атомний та іонний склад плазми, проводити різноманітні фізико-хімічні дослідження, зокрема для визначення довідкових термодинамічних даних тиску атомної пари над металами, сплавами, оксидами і іншими об'єктами дослідження.

Найбільш поширений в практиці полум'яний варіант методу атомно-абсорбційного аналізу, що використовує просту апаратуру і забезпечує найшвидші та високоточні вимірювання. Недоліками полум'яного варіанту є низька ефективність використання проби при великій її витраті, незадовільні межі виявлення багатьох елементів, фактична неможливість визначення елементів в порошкоподібних і компактних твердих пробах.

Велика частина цих недоліків відсутня в електротермічних атомізаторах, що дозволили знизити межі виявлення більшості елементів в порівнянні з полум'яним варіантом.

Одним з найбільш істотних недоліків використання способу реалізації методу аналізу атомної абсорбції є необхідність послідовного визначення окремих елементів. Тут потрібно відзначити, що вже випускалися серійні дорогі прилади для одночасного багатоелементного аналізу при електротермічній атомізації проб. Але масового застосування дані прилади знайти не можуть внаслідок того, що оптимальні операційні умови атомізації елементів і реєстрації їх атомного поглинання індивідуальні для кожного елемента. Для полум'яного варіанту методу випускаються прилади швидкого послідовного багатоелементного аналізу.

З використанням серійної апаратури не можна визначати елементи, спектри яких не мають ліній поглинання в доступній для спостереження короткохвильовій спектральній області: інертні гази, галогени, С, S, О, Н. Це пов'язано з тим, що спектральний діапазон більшості сучасних спектрометрів для атомно-абсорбційного аналізу складає лише 190...900 нм. У спектральній області менше 200 нм йде інтенсивне поглинання світла киснем повітря.

До недоліку методу необхідно також віднести необхідність перетворення в більшості випадків аналізованого зразка в розчин. Є окремі розробки аналізу емульсій і суспензій твердих проб з використанням полум'яних і електротермічних атомізаторів, проте вони поки що не знайшли широкого застосування. Останнім часом створені дорогі газорозрядні атомізатори тліючого розряду з плоским катодом, в яких атоми переходять в газову фазу за допомогою іонного розпилювання. Подібні атомізатори дозволяють аналізувати тверді провідні проби.

Зіставлення основних аналітичних можливостей способів полум'яною і електротермічною атомно-абсорбційної спектрометрії наведено в таблиці 1 [2].

Таблиця 1

Зіставлення основних аналітичних характеристик полум'яного і електротермічного способів атомізації елементів

Атомізатор	Вид проби	Межа виявлення, мкг/л	Діапазон концентрацій, що визначаються, мас. %	Відносна похибка Визначення
Полум'яний	Розчини, гази	$n \cdot 1 \dots n \cdot 1000$	$n \cdot 0,0001 \dots n \cdot 10$	0,005...0.03
Електро-термічний	Розчини, емульсії, суспензії, порошки, гази	$n \cdot 0,01 \dots n \cdot 10$ ( $n \cdot 10^{-6} \dots n \cdot 10^{-4}$ мас.%)	Від ( $n \cdot 10^{-6} \dots n \cdot 10^{-4}$ ) до діапазону полум'яних вимірювань	0,02...0,05

Серйозним обмеженням атомно-абсорбційного аналізу є необхідність мати на кожен елемент окреме джерело лінійного випромінювання. Але і в цьому напрямку за останні роки досягнуті серйозні успіхи. Багаторічні дослідження вчених багатьох країн з вивчення можливості реалізації приладів атомної абсорбції без використання селективних джерел світла привели до створення конкурентоздатного приладу, в якому застосована оптична схема високої роздільної здатності з одним джерелом випромінювання безперервного спектру, що дозволяє визначати всі традиційні для методу атомно-абсорбційного аналізу елементи. Крім того, оригінальна апаратурна конструкція даного приладу розкрила ряд нових можливостей для проведення елементного і навіть молекулярного аналізу абсорбції.

Таким чином, атомно-абсорбційний аналіз дає можливість проводити універсальними прийомами з високою продуктивністю, правильністю, збіжністю і повторюваністю масове визначення широкого кола елементів у великому діапазоні концентрацій. Використання електротермічної атомізації елементів дозволяє знизити на один-два порядки межі виявлення елементів в порівнянні з полум'ям, зберігаючи при цьому достатньо високі метрологічні показники результатів аналізу. Вирішальним чинником, що визначає правильність, збіжність і повторюваність результатів атомно-абсорбційного аналізу, є стабільність властивостей поглинаючого шару атомної пари.

**ОСНОВНІ ЕЛЕМЕНТИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА.** У процесі абсорбції електрон переходить з основного енергетичного рівня на більш високий в результаті фотонного збудження, тобто в результаті опромінення світлом з визначеною частотою, що задовольняє умову:  $E^* - E_0 = h\nu$ . При цьому інтенсивність світла даної частоти знижується. В атомно-абсорбційній спектрометрії діє закон Ламберта – Бугера – Бера, що реаліється наступною формулою [1]

$$A = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = kbC \quad (1)$$

де  $A$  – величина, що характеризує поглинання світла (оптична щільність, абсорбція);

$I_0$  – початкова інтенсивність випромінювання;

$I$  – інтенсивність минаючого світла;

$k$  – коефіцієнт поглинання;

$b$  – товщина поглинаючого шару;

$C$  – концентрація обумовленого елемента.

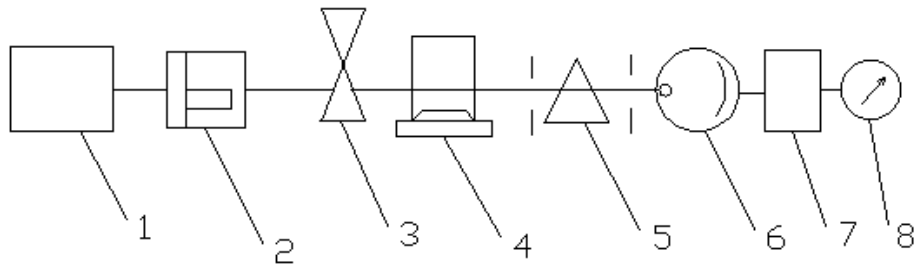


Рис. 1. Принципова схема спектрофотометра:

1 – джерело живлення; 2 – джерело світла (газорозрядна лампа); 3 – модулятор;  
4 – атомізатор; 5 – монохроматор; 6 – детектор; 7 – підсилювач; 8 – показуючий пристрій

Аналіз формули (1) показує, що залежність між поглинанням світла і концентрацією елемента є лінійною, а температура атомізатора на поглинання світла не впливає. Коефіцієнт поглинання  $k$  пропорційний ймовірності даного переходу. Звичайно найбільш високі значення  $k$  відповідають переходу електрона з основного на найбільш близький до нього рівень (так звана «резонансна лінія»).

Для атомізації проби, тобто для перетворення її в атомні пари, необхідно забезпечити температуру 2000...3000 °С. У цьому температурному інтервалі більше 90% атомів перебувають в не збудженому стані, і навколишні атоми та молекули (тобто інші компоненти атомізованої проби) не можуть його змінити і, отже, не можуть вплинути на величину атомного поглинання. Цей факт поряд з малою кількістю ліній поглинання обумовлює високу вибірковість атомно-абсорбційного методу.

Методи монохроматизації світла (призма, дифракційна решітка, інтерференційні фільтри) не забезпечують цієї вимоги. Тому в атомно-абсорбційному аналізі використовують лише так звані «лінійні» джерела, тобто джерела, що випромінюють вузькі смуги спектра. До таких джерел належать газорозрядні лампи — лампи з порожнім катодом, високочастотні безелектродні лампи. Ця вимога ускладнює конструкцію атомно-абсорбційного спектрометра і тривалий час була перешкодою розвитку атомно-абсорбційного аналізу. З іншого боку, винятково тонкі лінії атомного поглинання забезпечують високу вибірковість методу - спектральні перешкоди (накладення ліній різних елементів) в атомно-абсорбційному аналізі практично невідомі.

#### **ПРИНЦИП РОБОТИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА.**

Джерело світла випромінює лінійний спектр, що містить потрібну лінію елемента, який визначається. В атомізаторі проба перетворюється в атомні пари, що поглинають світло відповідної довжини хвилі.

У результаті атомного поглинання початкова інтенсивність  $I_0$  зменшується до  $I$ . Монохроматор виділяє вузьку спектральну смугу (0,2...2 нм), у якій знаходиться вимірювана спектральна лінія елемента, що визначається. Детектор перетворює світловий потік в електричний сигнал, що обробляється у реєструючому пристрої так, щоб на виході атомно-абсорбційного спектрометра реєструвалася величина поглинання. Реєструючий пристрій синхронізований з модулятором і реагує лише на періодичний сигнал джерела. У такий спосіб виключається вплив випромінювання атомізатора - воно постійне в часі і, отже, викликає в детекторі постійний струм, на який не реагує реєструючий пристрій [1].

**ОПИС РОБОТИ ПРОГРАМИ ДЛЯ ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА.** Для автоматизації обробки результатів вимірювання в середовищі Delphi була написана програма. Основні етапи роботи з нею полягають в наступному:

- 1) задання режимів роботи спектрофотометра (рис. 2) і вибір хімічного елемента, який визначається (рис. 3);
- 2) проведення серії дослідів (рис.4,5);
- 3) обробка отриманих даних та занесення їх в базу даних.



Рис. 2. Діалогове вікно вибору режиму роботи

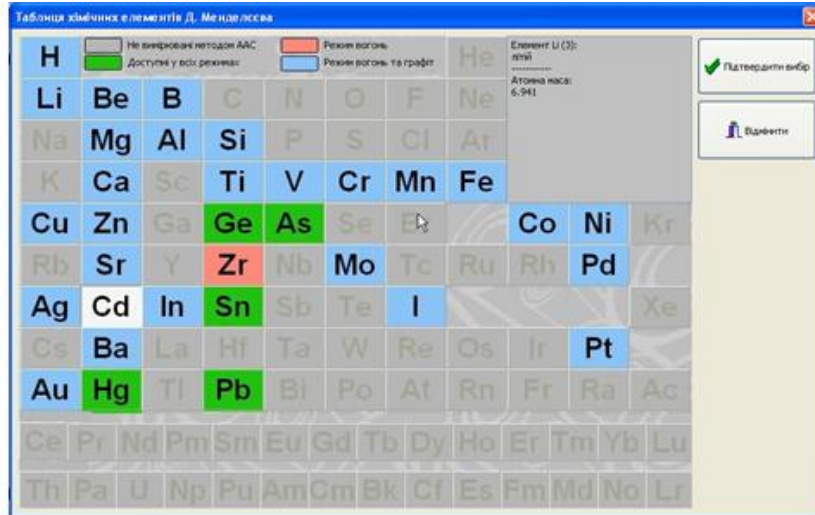


Рис. 3. Вибір хімічного елемента

Після запуску програми на екрані з'являється діалогове вікно (рис. 2) в якому вибирається один з режимів атомізації спектрофотометра. Вибравши потрібний режим, потрібно підтвердити його, натиснувши кнопку «ОК», після чого з'явиться вікно де потрібно вибрати хімічний елемент, концентрація якого буде визначатися.

Для того щоб вибрати потрібний хімічний елемент (рис. 3) достатньо «клацнути» на кнопці з позначенням відповідного елемента. Елементи в даній таблиці розбиті на групи. По кольору групи можна визначити в якому режимі визначається даний елемент і які елементи не визначаються методами атомно-абсорбційної спектрометрії. При виборі елемента в правому верхньому куті відображається інформація про нього: його маса і назва. Вибір елемента потрібно підтвердити або можна відмінити, натиснувши на відповідні кнопки.

Результат роботи програми наведено на рис. 4, і рис. 5, на прикладі визначення масової концентрації таких хімічних елементів як Cu і Fe.

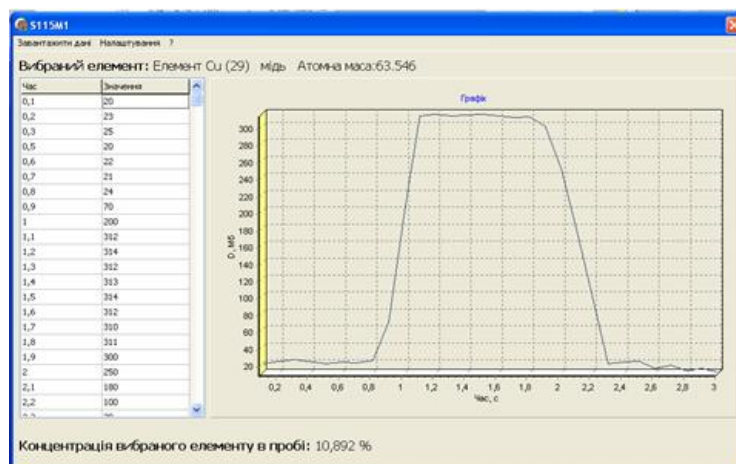


Рис. 4. Вікно атомізації при визначенні концентрації міді.

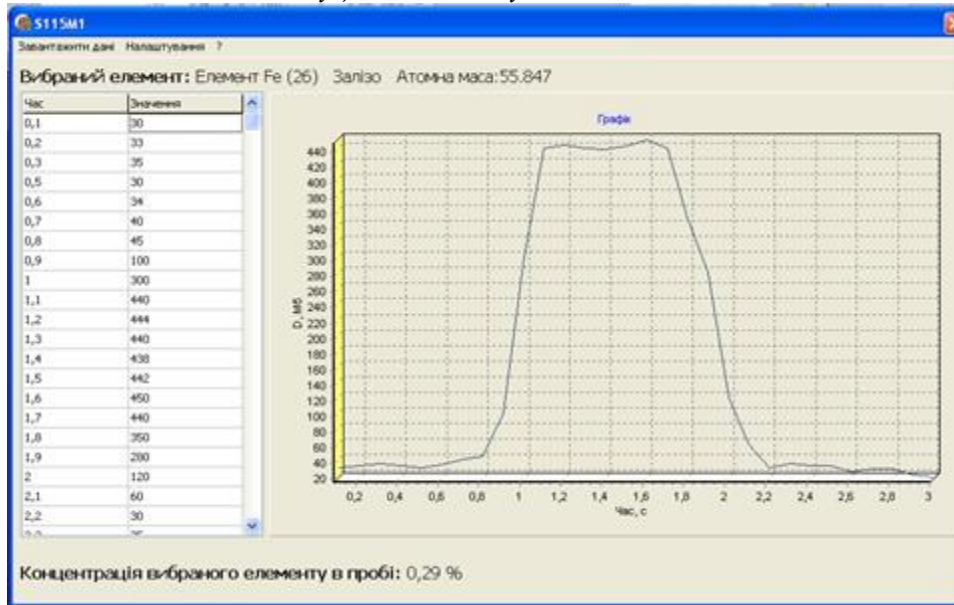


Рис. 5. Вікно атомізації при визначенні концентрації заліза.

### Висновки.

1. Аналіз методів визначення мікрокількостей речовин у складних багатокомпонентних системах показав, що найкращим є атомно-абсорбційний, оскільки він дозволяє встановлювати низьку межу виявлення концентрацій елемента, має високу селективність та можливість визначення великої кількості елементів, добру відтворюваність, потрібно мінімальний об'єм проби, порівняно не велика вартість обладнання.

2. Розроблений програмно-апаратний комплекс забезпечує:

- автоматичну побудову калібровочного графіка і проведення розрахунку концентрації;
- можливість проведення обробки математичної залежності калібровочної кривої;
- наявність, вбудованої в програму, бази даних, яку можна обробляти (додавати чи видаляти результати вимірювань).

1. Хавезов И., Цалев Д., Атомно-абсорбционный анализ: Пер. с болг. Г. А. Шейниной/Под ред. С.З.Яковлевой. – Л.: Химия, 1983. – 144с., ил. – София, 1980.
2. Пупышев А. А., Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009. – 784с.,
3. Ермаченко Л. А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях (методическое пособие). Под редакцией Подуновой Л. Г., Москва, 1997. – 208с.
4. Радциг А. А., Смирнов Б. М., Параметры атомов и атомных ионов: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986.- 344 с.
5. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971.- 296 с.
6. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966.- 396 с.
7. Николаев Г. И., Немец А. М. Атомно-абсорбционная спектрометрия в исследовании испарения металлов. М.: Металлургия, 1982.- 151 с.
8. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982.- 223 с.
9. Прайс. В. Аналитическа атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976.- 355 с.
10. Гальперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Кн. 1. М.: Химия, 1981.- 384 с.
11. Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат, 1966.- 899 с.
12. Стриганов А. Р., Одинцова Г. А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982.- 312 с.