

УДК 543.421

© П. В. Михновец, А. В. Кретинина

РАСШИРЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ СЕРИИ МГА В КРАСНУЮ ОБЛАСТЬ СПЕКТРА

В статье рассматриваются проблемы, связанные с расширением оптического диапазона атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА. Основное внимание в статье сфокусировано на проблеме паразитного света от электротермического атомизатора, попадающего в оптический тракт. Эта проблема является принципиальной для метода атомной абсорбции с электротермической атомизацией и в той или иной степени характерна для всех приборов, работающих на этом принципе. Применение в спектрометрах серии МГА метода зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии (ЗМПС) позволяет решить эту проблему.

Кл. сл.: атомно-абсорбционная спектрометрия, зеемановская модуляционная поляризационная спектрометрия, электротермическая атомизация

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-абсорбционные спектрометры серии МГА являются мощными аналитическими инструментами, прекрасно зарекомендовавшими себя при определении содержания элементов в различных объектах: сточных и природных водах, биопробах, продуктах питания, нефти и т. д. [1-5]. Базовая модификация прибора МГА 915 позволяет проводить анализ около 40 элементов (в том числе As, Se, Mn, Cu, Ni, Cd, Hg, Pb). Это практически все химические элементы, для которых принципиально возможен анализ методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией, за исключением щелочных металлов. Данное ограничение определяется оптическим диапазоном базовой модели, который составляет 190-600 нм, в то время как линии поглощения щелочных металлов имеют большую длину волны. Учитывая актуальность задач определения щелочных металлов, подобное ограничение представляется крайне нежелательным.

Расширение оптического диапазона атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией в красную область спектра является нетривиальной задачей. Помимо очевидных технических сложностей (увеличения хроматических аберраций, усложнения монохроматора) имеет место еще одно принципиальное ограничение. Графитовая кювета, в которую помещают пробу для анализа, в процессе атомизации пробы разогревается до высокой температуры (до 2900 °С), что заставляет ее ярко светиться. Часть этого света попадает в оптический тракт прибора. Работе в УФ-области этот свет не мешает, поскольку аналитический сигнал выделяется монохроматором.

Но по мере приближения к красной области спектра количество паразитного света, выделяемого монохроматором вместе с аналитическим, быстро увеличивается. Обычно эта проблема решается с помощью дополнительных механических устройств (вращающихся лопастей или зеркал), которые периодически закрывают источник излучения. За аналитический сигнал при этом принимается разность интенсивностей излучения с "открытым" и "закрытым" источником. Реализованный в спектрометрах МГА принцип модуляции состояния поляризации аналитического излучения позволяет проще решить проблему паразитной засветки кюветы, поскольку физически разделяет аналитический (поляризованный) и паразитный (неполяризованный) сигналы, и при этом не требует никаких дополнительных устройств.

Этот подход реализован в новейшей модификации МГА 915-МД, прошедшей сертификацию в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии в декабре 2008 г. (сертификат № 33492). Эта модификация имеет оптический диапазон 190-800 нм и добавляет к списку элементов, доступных для анализа, калий (линия поглощения 766.5 нм), литий (670.8 нм) и рубидий (780 и 794.8 нм).

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ПРИБОРОВ СЕРИИ МГА

В приборах серии МГА реализован метод зеемановской модуляционной поляризационной атомной спектрометрии (ЗМПС). В данной работе мы рассмотрим только основные принципы этого метода, необходимые для понимания проблем,

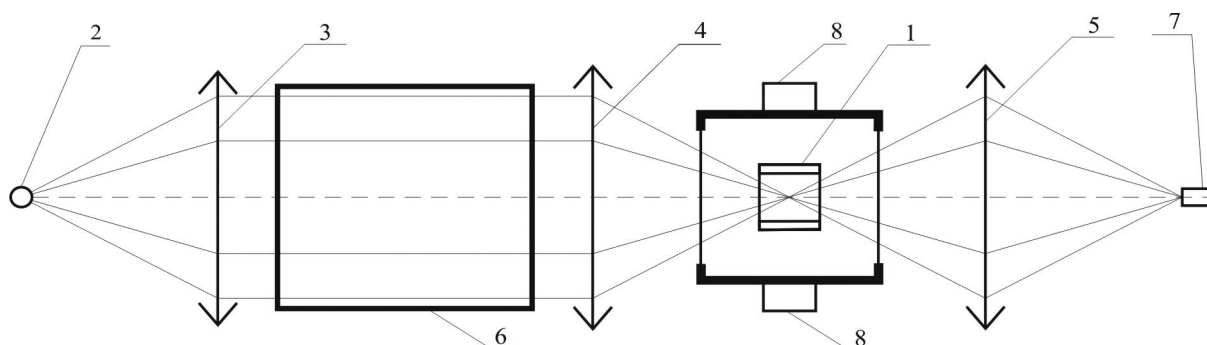


Рис. 1. Схема атомно-абсорбционного спектрометра серии МГА 915.

1 — графитовая кювета; 2 — источник резонансного излучения; 3, 4, 5 — объективы; 6 — поляризация; 7 — входная щель монохроматора; 8 — постоянные магниты

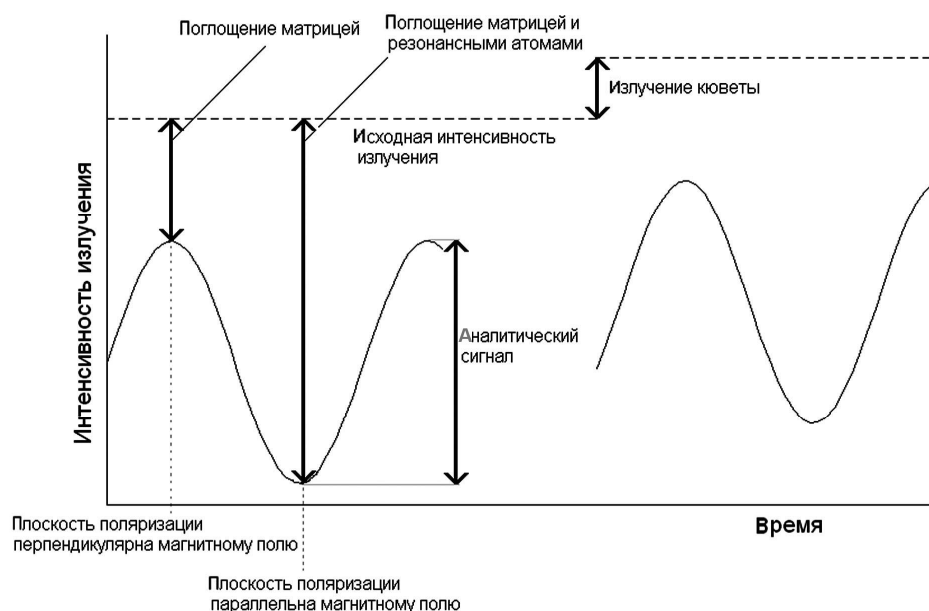


Рис. 2. Образование аналитического сигнала в методе ЗМПС

возникающих при расширении оптического диапазона. Подробное описание метода, его возможностей и ограничений можно найти в работах [1–2].

Схема прибора представлена на рис. 1. Исследуемая проба помещается в графитовую кювету 1, которая во время анализа разогревается до высокой температуры (до 2900 °С); это приводит к разрушению молекулярных связей пробы и образованию атомарного облака. Сквозь облако атомизованной пробы пропускается резонансное излучение (линия испускания того элемента, содержание в пробе которого измеряется). Источником резонансного излучения 2 являются газоразрядные лампы (с полым катодом или высокочастотные безэлектродные). Излучение лампы собирается, пропускается через атомизатор и направляется на регистрацию системой из трех объективов 3–5. На

пути светового пучка расположена поляризационная система 6, которая изменяет во времени поляризацию пучка. После атомизатора пучок фокусируется на входную щель монохроматора 7, выделяющего резонансную линию излучения для регистрации приемником излучения (ФЭУ).

Кювета находится в магнитном поле, создаваемом постоянными магнитами 8. Эффект Зеемана состоит в том, что линии поглощения атомов в магнитном поле расщепляются на π - и σ -компоненты. Величина магнитного поля подобрана таким образом, что спектральное положение π -компоненты совпадает с линией испускания, а σ -компоненты смещены и находятся вне контура линии испускания. Расщепленные уровни имеют различное пропускание для поляризованного света: π -компоненты прозрачны для линейно поляри-

зованного света, ориентированного перпендикулярно магнитным силовым линиям, и поглощают свет, поляризованный параллельно магнитному полю, а σ -компоненты — наоборот. Нерезонансное поглощение (поглощение матрицей пробы) происходит независимо от поляризации проходящего света. Значит, если ориентация плоскости поляризации падающего света будет меняться в течение времени, то в те моменты, когда она перпендикулярна направлению магнитных линий, свет будет поглощаться только матрицей, а в те моменты, когда она параллельна магнитному полю, свет поглощается и матрицей, и резонансными атомами. В результате будут наблюдаться колебания интенсивности излучения с частотой вращения плоскости поляризации, как показано на рис. 2. Амплитуда этих колебаний является аналитическим сигналом, поскольку она определяется количеством селективно поглощающих атомов. Рассмотрим теперь, что происходит, если свет разогретой кюветы будет попадать в оптический тракт. Он увеличит только общий уровень сигнала, но не внесет вклада в аналитический сигнал (амплитуду колебаний). В физическом разделении резонансного излучения и паразитного излучения кюветы и состоит одно из принципиальных преимуществ метода ЗМПС.

МИНИМИЗАЦИЯ ПАРАЗИТНОГО СВЕЧЕНИЯ КЮВЕТЫ

Как было сказано выше, в методе ЗМПС паразитное излучение нагретой кюветы не оказывает влияния на величину аналитического сигнала. Однако на практике оно может вызывать проблемы, связанные с ограниченным рабочим диапазоном приемника: слишком большое количество света может привести к тому, что его уровень превысит рабочий диапазон ФЭУ (зашкалит). По этой причине для успешной работы в красной области спектра необходимо минимизировать количество света от печи, попадающего в оптический тракт. С этой целью было измерено пространственное распределение освещенности, создаваемой кюветой в плоскости, перпендикулярной оптической оси. Для этих измерений на платформе, которую можно было двигать в двух направлениях — вдоль и поперек оптической оси, — был установлен отрезок оптоволоконна диаметром 0.2 мм, который направлял свет в монохроматор. Таким образом, была реализована возможность измерить профиль освещенности в различных поперечных плоскостях.

Освещенность, создаваемая нагревающейся кюветой, имеет динамический характер: в начальный момент нагрева имеет место интенсивный скачок, длящийся порядка 0.5 с, затем устанавли-

вается некоторое равновесное значение, постоянное в течение всего нагрева. Поскольку корректно измерить освещенность в начальный момент затруднительно, измерялась только величина освещенности на стационарном уровне. Однако оказалось, что скачок освещенности имеет место только в определенных областях. На рис. 3 показан характерный профиль освещенности; сплошной линией показана освещенность в стационарном режиме, серым цветом выделены области, в которых имеет место всплеск в первые моменты нагрева.

Этот профиль представляет собой изображение внутренней поверхности кюветы, созданное третьим объективом (позиция 5 на рис. 1). Поскольку кювета имеет протяженные размеры, соизмеримые с фокусным расстоянием объектива, то изображение оказывается размытым, что проявляется в плавном спаде профиля. Наличие скачка освещенности и его четкая локализация связаны с динамикой разогрева печи: в первый момент нагрева быстрее разогреваются концы кюветы, они достигают высокой температуры, т. е. сразу начинают интенсивно светить, затем, когда устанавливается стационарный режим, концевые части кюветы в большей степени охлаждаются, поскольку имеют тепловой контакт с холодными электродами. Центральная часть, напротив, нагревается

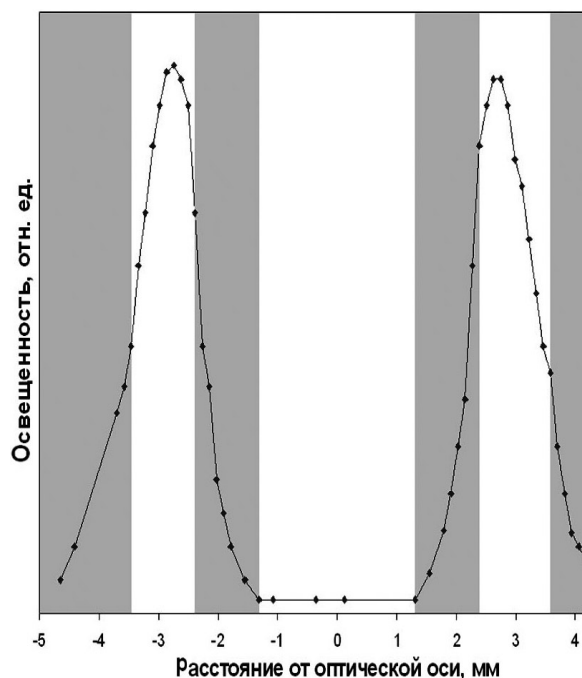


Рис. 3. Освещенность, создаваемая разогретой кюветой в плоскости, перпендикулярной оптической оси, в зависимости от расстояния до оптической оси. Серым цветом выделены области, в которых имеет место всплеск освещенности в первый момент нагрева

плавно, и нагрев стабилизируется на заданном уровне. Таким образом, кювету можно условно разделить на три зоны: центральную и две периферийные. Периферийные зоны интенсивно светятся в первые моменты нагрева, но вскоре остывают, а центральная зона светит с постоянной яркостью в течение всего процесса нагрева. Она создает стабильное свечение во время нагрева (профиль, показанный сплошной линией на рис. 3), а периферийные зоны создают кратковременные вспышки атомной спектроскопии (ЗМПС). В данной работе в первый момент локализация этих вспышек (серые области, выделенные на рис. 3) объясняется тем, что это — изображения периферийных частей кюветы. Ближняя к объективу зона создает изображение большего размера (внешний круг), дальняя от объектива зона создает уменьшенное изображение (внутренний круг).

Для уменьшения количества света кюветы, попадающего в систему регистрации, было оптимизировано расположение третьего объектива относительно кюветы и входной щели монохроматора таким образом, чтобы на щель не накладывалось изображение дальней периферийной зоны кюветы. Результатом этой работы стало существенное (более чем на порядок) уменьшение количества света, попадающего в систему регистрации.

РАСШИРЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА

Задача расширения оптического диапазона включала в себя целый комплекс работ: видоизменение оптики (для компенсации возросшей хроматической аберрации), расширение спектрального диапазона монохроматора, выбор ФЭУ, имеющего достаточную чувствительность в требуемом оптическом диапазоне. Результаты этой работы иллюстрирует рис. 4, на котором представлены спектры испускания коммерческих источников резонансного излучения — ламп с полым катодом на Li, производства ООО "Кортек", а также безэлектродной ВЧ-лампы производства группы компаний "Люмэкс". Спектры записаны на серийном приборе МГА 915-МД.

Представленные спектры демонстрируют возможность работы прибора в диапазоне до 800 нм. Спектральное разрешение монохроматора в этом диапазоне составило 1.6–1.8 нм. Это соответствует разрешению во всем диапазоне и является достаточным для практики.

Рис. 4, б, иллюстрирует преимущество модели МГА 915-МД перед базовой при работе с рубидием. Этот элемент имеет несколько аналитических линий, однако на базовой модификации прибора МГА доступен только дуплет 420.2 и 421.6 нм, имеющий интенсивность, меньшую чем линия 780.0 нм. Модификация МГА 915-МД позволяет

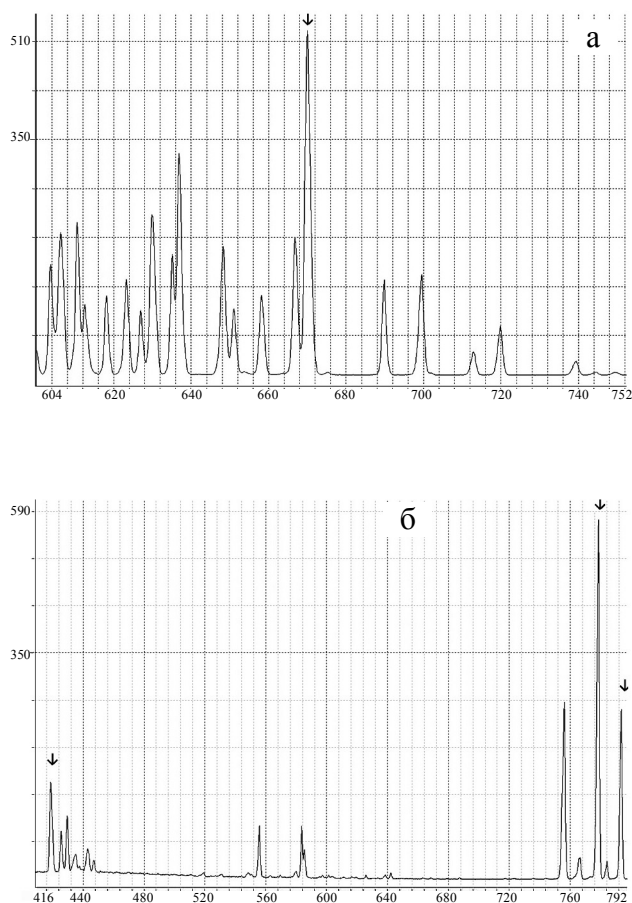


Рис. 4. Спектры излучения коммерческих ламп (стрелкой обозначены аналитические линии). а — лампа с полым катодом на Li (670.8 нм); б — безэлектродная лампа ВЧ на Rb (дуплет 420.2 и 421.6, 780.0, 794.8 нм)

работать с более интенсивной линией излучения рубидия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная в данной статье работа позволила существенно уменьшить количество паразитного света, излучаемого кюветой во время электротермической атомизации, попадающего в оптический тракт. Это обстоятельство вместе с модернизацией оптической и регистрирующей систем прибора позволило расширить оптический диапазон атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА в красную область спектра, что было реализовано в новейшей модификации МГА 915-МД, имеющей оптический диапазон 190–800 нм. Новая модификация расширяет область применения приборов серии МГА, добавляя к списку элементов, доступных для анализа, щелочные металлы.

Авторы приносят искреннюю благодарность генеральному директору ООО "Атомприбор" Евсееву О.В. за содействие в выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sholupov S.E., Ganeyev A.A. Zeeman Atomic-Absorption Spectrometry Using High Frequency Modulated Light Polarization // Spectrochimica Acta, B, Atomic Spectroscopy. 1995. V. 50, N 10. P. 1227–1236.*
2. *Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Сляднев М.Н. Зеемановская модуляционная спектрометрия как вариант атомно-абсорбционного анализа: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 855–864.*
3. *Ганеев А.Н., Верзигова В.С., Дробышев А.И. и др. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом зеемановской атомно-абсорбционной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 1. С. 69–77.*
4. *Ганеев А.Н., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. Прямое определение элементов в пробах сложного состава методом зеемановской атомно-абсорбционной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65, № 4. С. 14–23.*
5. *Иваненко Н.Б., Иваненко А.А., Молодкина Е.В. и др. Прямое атомно-абсорбционное определение содержания Ni и V в нефти // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 9. С. 1562–1565.*

*ООО "Атомприбор", Санкт-Петербург
(Михновец П.В.)*

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург (Кретинина А.В.)*

Материал поступил в редакцию 1.04.2009.

ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS MGA SERIES OPTICAL RANGE EXPANSION

P. V. Mikhnovets¹, A. V. Kretinina²

¹*Atomics LLC, Saint-Petersburg*

²*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The article is devoted to problems of Atomic Absorption Spectrometers optical range expansion to red. A problem of light irradiated by graphite furnace striking to detector is the main aim of this work. This problem is proper to all graphite furnace Atomic Absorption Spectrometers. This problem can be solved by Zeeman modulation polarization spectrometry, a version of atomic-absorption technique realized in MGA series spectrometers.

Keywords: atomic absorption spectrometry, Zeeman modulation polarization spectrometry, electrothermal atomization