

---



---

**НОВЫЕ ПРИБОРНЫЕ РАЗРАБОТКИ  
И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ**


---



---

УДК 543.421

© О. В. Евсеев, П. В. Михновец, Л. Н. Галль, А. В. Крестина

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Работа посвящена теоретическому обоснованию и экспериментальному исследованию нового способа измерения селективного поглощения в атомно-абсорбционной спектроскопии, основанного на свойстве атомных уровней, расщепленных вследствие эффекта Зеемана, в разной степени поглощать свет различной поляризации. Описана экспериментальная установка, результаты опытов с модельными растворами Se, Sr, Cu и Mn. По полученным результатам построены градуировочные графики и определены пределы обнаружения этих элементов, согласующиеся с литературными данными. Продемонстрировано существенное уменьшение эффекта засветки фотоприемника по сравнению с ближайшим аналогом. Полученные данные свидетельствуют о перспективности нового способа измерения и целесообразности его использования в аналитической практике.

*Кл. сл.:* атомно-абсорбционная спектроскопия, коррекция неселективного поглощения, электротермическая атомизация

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) как метод элементного анализа имеет широкую область применения, охватывающую экологию, производственный мониторинг, контроль пищевых продуктов и сельскохозяйственных кормов, медицину, геологию [1]. По всему миру эксплуатируются тысячи приборов, выпускаемых десятками компаний.

Количественные измерения в ААС основываются на законе Бугера—Ламберта—Бера. С учетом ряда допущений, свойственных ААС, закон Бугера—Ламберта—Бера можно записать в виде

$$\beta = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \sim m, \quad (1)$$

где  $\beta$  — резонансное поглощение излучения средой,  $I_0$  — начальная интенсивность,  $I$  — интенсивность излучения после прохождения среды,  $m$  — масса резонансно поглощающих атомов в среде. Одной из принципиальных сложностей в ААС является необходимость разделения резонансного (селективного) и нерезонансного (неселективного) поглощений. Большинство коммерческих атомно-абсорбционных спектрометров основаны на одной из двух традиционных схем коррекции неселективного поглощения: с использованием дополнительного источника сплошного спектра (дейтериевой лампы) или на основе эффекта Зеемана с модуляцией магнитного поля. Каждый из этих методов имеет как преимущества, так и недостатки.

Поэтому, несмотря на сложившиеся в ААС традиции, разработка новых способов коррекции неселективного поглощения может дать принципиально новые возможности при создании приборов следующего поколения. Это было убедительно показано в середине 90-х годов, когда был разработан метод зеемановской поляризационной модуляционной спектроскопии (ЗПМС) [2]. Преимущества, заложенные в этом методе, позволили российской компании аналитического приборостроения Люмэкс создать атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915, который занял уверенные позиции на рынке аналитического оборудования России и СНГ.

Целью настоящей работы является разработка нового способа измерения селективного поглощения, сохраняющего все преимущества метода ЗПМС и направленного на дальнейшее совершенствование атомно-абсорбционной спектроскопии.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ  
НОВОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ**

Метод ЗПМС основан на эффекте Зеемана, состоящем в том, что уровни поглощения атомов в магнитном поле расщепляются на ряд подуровней, имеющих различное поглощение для поляризованного излучения. Так, при приложении достаточно сильного магнитного поля в направлении, перпендикулярном оптической оси, расщепленные атомарные уровни становятся прозрачными для резонансного излучения, поляризованного перпендикулярно магнитному полю, и поглощают излуче-

ние, поляризованное вдоль магнитного поля (поперечный эффект Зеемана). В это же время нерезонансное поглощение не зависит от поляризации.

В методе ЗПМС поглощающую среду помещают в постоянное магнитное поле и пропускают сквозь нее резонансное (для определяемого элемента) излучение с модулированным состоянием поляризации (плоскость поляризации вращается относительно оптической оси прибора). В те моменты времени, когда плоскость поляризации оказывается параллельной магнитному полю, излучение ослабляется за счет селективного и неселективного поглощений, а когда плоскость поляризации перпендикулярна — только за счет неселективного. В результате излучение после прохождения среды становится модулированным по интенсивности, причем глубина модуляции будет характеризовать уровень селективного поглощения в среде.

Новая схема измерения отличается от метода ЗПМС тем, что сквозь поглощающую среду предлагается направлять линейно поляризованный свет, ориентированного под углом  $45^\circ$  к направлению магнитного поля. Свет такой поляризации можно разложить на две составляющие — параллельную и перпендикулярную магнитному полю. Благодаря разному пропусканию света с различной поляризацией после прохождения среды составляющие поляризации ослабнут в разной степени. В результате угол наклона плоскости поляризации будет отличаться от исходного; причем это отличие будет тем больше, чем больше селективное поглощение. Таким образом, измеряя угол поворота плоскости поляризации пучка после прохождения поглощающей среды, можно судить о количестве селективно поглощающих атомов в среде.

Для практической реализации данного подхода необходимо осуществить измерение угла наклона плоскости поляризации пучка. Для этого была предложена оптическая схема, состоящая из последовательно расположенных элементов:

- четвертьволновой пластины, ориентированной под углом  $45^\circ$  к направлению магнитного поля;
- оптомодулятора, создающего переменный фазовый сдвиг (по закону  $\Delta \cdot \sin(\omega t)$ ) вдоль направления магнитного поля;
- поляризатора, ориентированного под углом  $45^\circ$  к направлению магнитного поля.

Для обоснования предлагаемого способа измерения воспользуемся методом Мюллера [3], позволяющим рассчитать поляризационное состояние пучка после прохождения оптических элементов. Любой поляризационный оптический элемент в методе Мюллера описывается матрицей  $4 \times 4$ , а поляризационное состояние пучка описывается вектором Стокса.

Запишем матрицы Мюллера для интересующих нас элементов. Среда, имеющая различное пропускание для излучения с разной поляризацией, описывается матрицей:

$$[M_1] = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} K_x^2 + K_y^2 & K_x^2 - K_y^2 & 0 & 0 \\ K_x^2 - K_y^2 & K_x^2 + K_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \cdot K_x \cdot K_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \cdot K_x \cdot K_y \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где  $K_x$  и  $K_y$  — коэффициенты пропускания среды для излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно магнитному полю. Коэффициент  $K_x$  определяется селективным  $\beta$ - и неселективным  $\alpha$ -поглощением,  $K_y$  — только неселективным поглощением  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} K_x^2 &= \exp(-\alpha - \beta), \\ K_y^2 &= \exp(-\alpha). \end{aligned} \quad (3)$$

Нас интересует величина селективного поглощения, т. к., согласно (1), она пропорциональна  $m$  — массе селективно поглощающих атомов в среде:

$$\beta = -2 \cdot \ln \left( \frac{K_x}{K_y} \right) \sim m. \quad (4)$$

Матрица четвертьволновой пластины, ориентированной под углом  $45^\circ$  к выбранному направлению, имеет вид

$$[M_2] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Матрица оптомодулятора имеет вид

$$[M_3] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\Delta \cdot \sin(\omega t)) & \sin(\Delta \cdot \sin(\omega t)) \\ 0 & 0 & -\sin(\Delta \cdot \sin(\omega t)) & \cos(\Delta \cdot \sin(\omega t)) \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Матрица поляризатора имеет вид

$$[M_4] = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Пусть сквозь данную систему проходит пучок излучения со степенью поляризации  $x$  и углом наклона плоскости поляризации  $45^\circ$ . Состояние поляризации этого пучка описывается следующим вектором Стокса:

$$\mathbf{V} = (1 \ 0 \ x \ 0). \quad (8)$$

Вектор Стокса пучка после прохождения системы находится путем умножения начального вектора Стокса на матрицы всех оптических элементов системы:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}^* &= M_4 \cdot M_3 \cdot M_2 \cdot M_1 \cdot \mathbf{V} = \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E \\ 0 \\ E \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$E = K_x^2 + K_y^2 + \sin(\Delta \sin(\omega t)) \cdot (K_x^2 - K_y^2) + 2 \cos(\Delta \sin(\omega t)) \cdot K_x \cdot K_y \cdot x.$$

Первый член вектора Стокса — интенсивность излучения, представим его в виде

$$E = I(t) = A \cdot \sin(\Delta \cdot \sin(\omega \cdot t)) + B \cdot \cos(\Delta \cdot \sin(\omega \cdot t)) + C. \quad (10)$$

Это выражение можно разложить в виде ряда Фурье:

$$I(t) = \sum_{n-\text{четн}} A \cdot J_n(\Delta) \cdot \sin(n \cdot \omega \cdot t) + \sum_{n-\text{нечетн}} B \cdot J_n(\Delta) \cdot \sin(n \cdot \omega \cdot t) + C, \quad (11)$$

где  $J_n$  — функции Бесселя. Данное выражение показывает, что интенсивность излучения после прохождения рассматриваемой системы состоит из постоянного слагаемого и набора гармоник с частотами, кратными  $\omega$ . Выразим первую и вторую гармоники в явном виде:

$$S_1 = \frac{1}{2} \cdot (K_x^2 - K_y^2) \cdot J_1(\Delta), \quad (12)$$

$$S_2 = K_x \cdot K_y \cdot x \cdot J_2(\Delta). \quad (13)$$

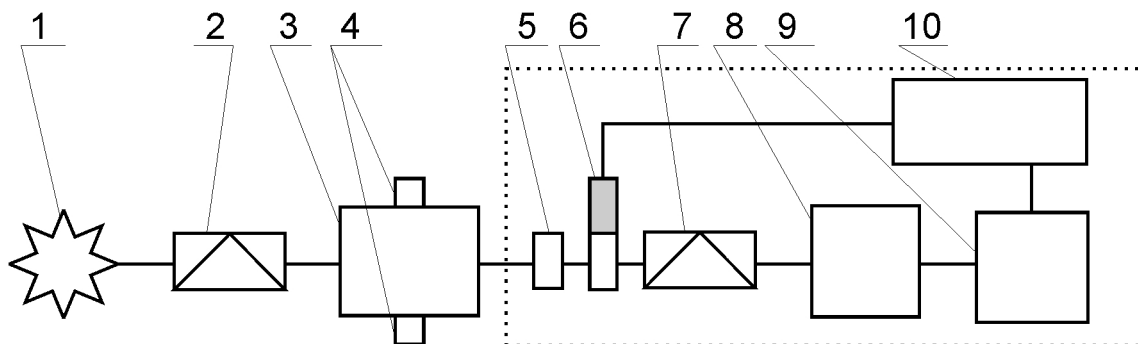
Из отношения  $S_1 / S_2$  можно выразить  $K_x / K_y$  и далее, согласно (4), найти величину селективного поглощения

$$\beta = -\ln \left( x^* \cdot \frac{S_1}{S_2} + \sqrt{\left( x^* \cdot \frac{S_1}{S_2} \right)^2 + 1} \right), \quad (14)$$

где  $x^* = x \frac{J_2(\Delta)}{J_1(\Delta)}$  — постоянная.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Описанная выше измерительная схема была реализована в экспериментальном макете, схема которого показана на рис. 1.



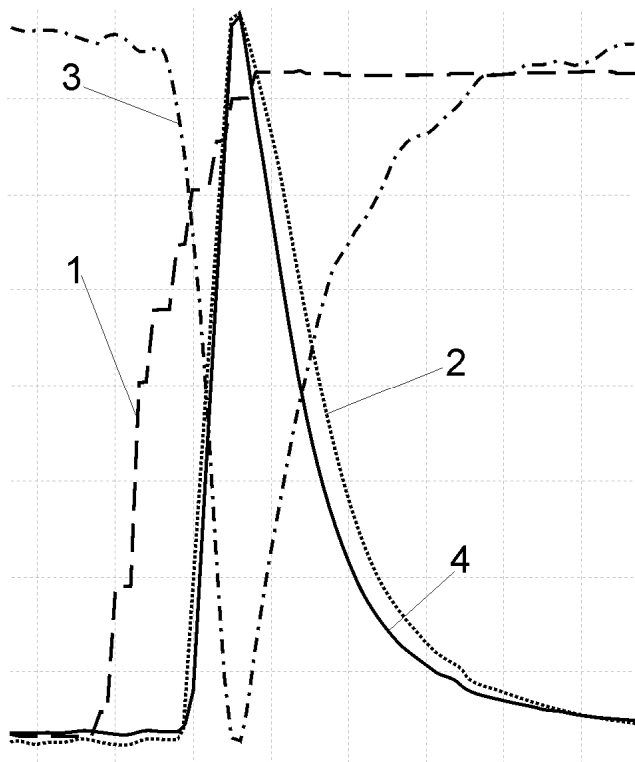
**Рис. 1.** Схема экспериментального макета. 1 — спектральная лампа; 2 — 1-й поляризатор; 3 — кювета атомизатора; 4 — постоянные магниты; 5 — фазовая пластина; 6 — оптомулятор; 7 — 2-й поляризатор; 8 — монохроматор; 9 — фотоприемник; 10 — система обработки сигнала

Макет работает следующим образом. Пучок излучения от источника резонансного излучения 1 (спектральной лампы), проходит сквозь первый поляризатор 2 и далее проводится сквозь кювету атомизатора 3, расположенную в поле постоянных магнитов 4. После атомизатора последовательно установлены: фазовая пластина 5, оптомодулятор 6 и поляризатор 7. Свет, прошедший систему, направляется на монохроматор 8 и регистрируется фотоприемником 9. Система обработки сигнала 10, синхронизованная с оптомодулятором, позволяет измерять амплитуды гармоник с частотой работы оптомодулятора  $S_1$  и с двукратной частотой  $S_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА

#### Измерение аналитического сигнала

Для оценки аналитических возможностей метода были проведены опыты с модельными растворами Mn, Cu, Se и Sr в воде. Растворы готовились на основе государственных стандартных образцов соответствующих элементов.



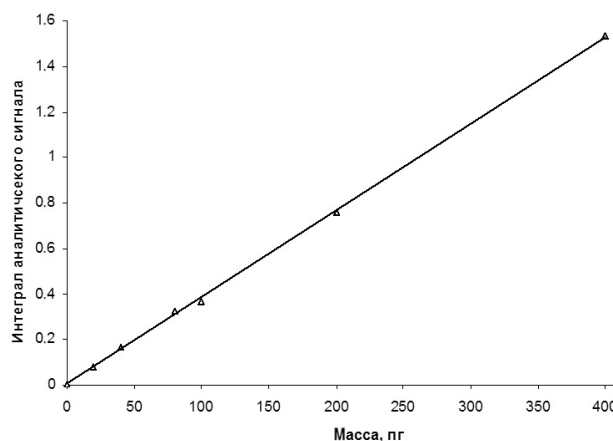
**Рис. 2.** Пример результата анализа. 1 — температура, 2 — первая гармоника, 3 — вторая гармоника, 4 — отношение гармоник. Для наглядности графики всех величин масштабированы по вертикальной оси

На рис. 2 показано изменение во времени температуры и гармоник в ходе атомизации. Для наглядности графики всех величин масштабированы по вертикальной оси. По мере нагрева кюветы происходит атомизация пробы, образуется атомарное облако, которое начинает поглощать излучение спектральной лампы. Вследствие этого изменяется отношение  $S_1 / S_2$ , являющееся мерой селективного поглощения среды. Это отношение достигает максимума и начинает падать по мере уменьшения количества селективно поглощающих атомов в облаке. Исходя из измеренного значения  $S_1 / S_2$  по формуле (14) производился расчет аналитического сигнала, который затем интегрировался по времени в течение атомизации. Этот результирующий интеграл мы далее будем называть интегралом аналитического сигнала.

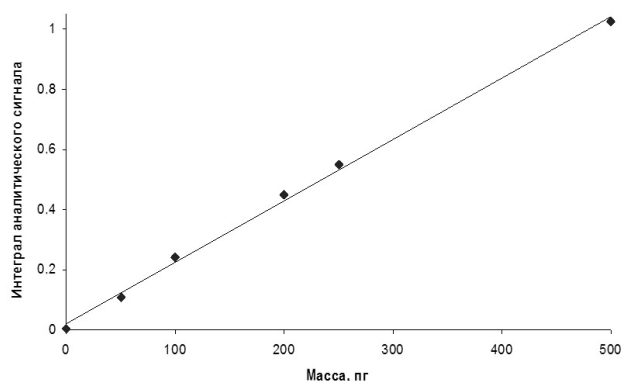
На макете были проведены измерения аналитического сигнала для серии проб; по результатам измерений строились градуировочные графики как зависимость аналитического сигнала от количества элемента во введенной пробе. Для примера на рис. 3 и 4 приведены градуировочные графики для Sr и Mn. За нулевую точку при построении графиков брался аналитический сигнал, получаемый при атомизации пустой кюветы (т. е. без пробы).

#### Определение пределов обнаружения

Предел обнаружения элемента определяется как минимальная масса (или минимальная концентрация) элемента в пробе, при которой его можно достоверно определить с помощью данной методики. Согласно критерию  $3\sigma$  достоверно определяемым считается сигнал, превосходящий в три раза стандартное отклонение нулевого сигнала.



**Рис. 3.** Градуировочный график для Sr. График строился по растворам с концентрациями 2 мкг/л и 10 мкг/л, объем пробы 5–40 мкл



**Рис. 4.** Градуировочный график для Mn. Концентрация растворов 25 мкг/л и 5 мкг/л, объем пробы 5–40 мкл

Для оценки предела обнаружения после построения градуировочного графика производилась серия измерений аналитического сигнала при атомизации пустой кюветы (без введения образца). Пересчет сигнала в единицы массы измеряемого элемента был произведен по градуировочным графикам. Далее по этим данным было рассчитано стандартное отклонение, утроенная величина которого (согласно критерию  $3\sigma$ ) принималось за предел обнаружения. В литературе [4] приводятся данные для концентрационного предела обнаружения. Чтобы иметь возможность сравнить полученные нами данные с данными литературы, был рассчитан концентрационный предел обнаружения исходя из того, что объем пробы в наших экспериментах был ограничен величиной 40 мкл. Полученные результаты вместе с данными [4] приведены в таблице.

Из таблицы видно, что для всех элементов были получены значения, согласующиеся с данными

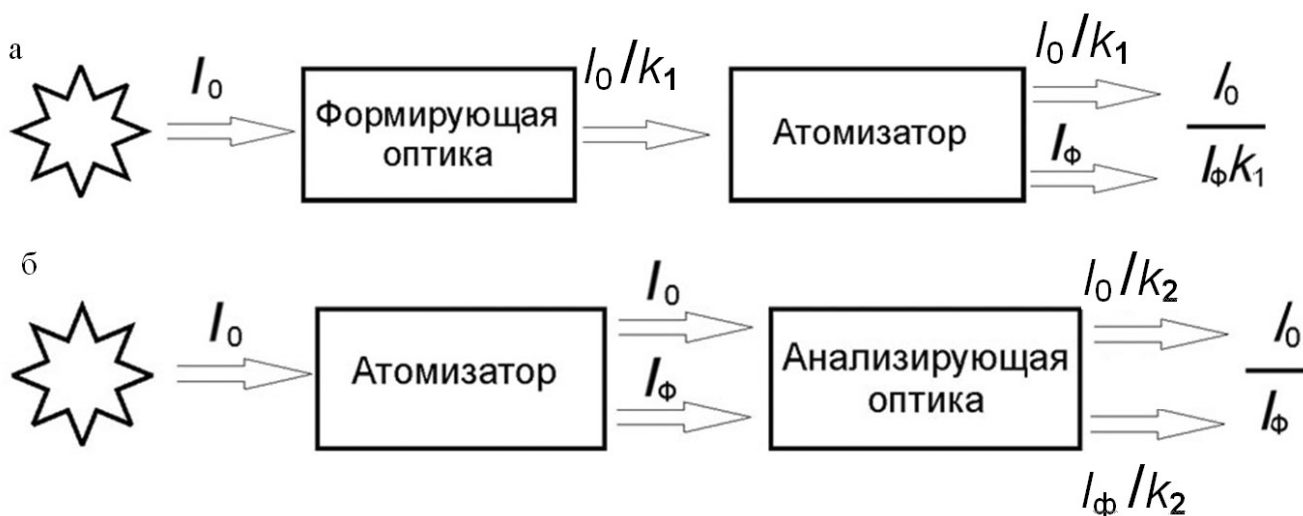
литературы, причем для Mn и Cu они даже несколько лучше. Полученные данные свидетельствуют о перспективности предложенного аналитического метода.

#### Уменьшение эффекта засветки фотоприемника

Как отмечалось в [5], одним из принципиальных ограничений атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией является эффект засветки оптического тракта нагретой кюветой. Суть этого эффекта состоит в том, что графитовая кювета, в которую помещают пробу для анализа, в процессе атомизации пробы разогревается до высокой температуры (до 2900 °С), в результате чего она ярко светится. Часть этого света попадает в оптический тракт прибора. По мере приближения рабочей длины волны к красной области спектра количество паразитного света, выделяемого монохроматором вместе со светом аналитическим, быстро увеличивается. Обычно проблема паразитного свечения атомизатора 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. Метод ЗПМС позволяет проще решить эту проблему, поскольку физически разделяет аналитический (поляризованный) и паразитный (неполяризованный) сигналы и при этом не требует никаких дополнительных устройств. К сожалению, на практике эта проблема решается не полностью, а лишь до некоторой степени, поскольку любой фотоприемник имеет ограниченный динамический диапазон и слишком большой уровень излучения может вывести его из рабочего диапазона. Предлагаемый

Пределы обнаружения: экспериментальные данные и данные литературы

Элемент	Экспериментальные данные		Литературные данные [4]: предел обнаружения по концентрации, мкг/л
	Предел обнаружения абсолютный, пг	Предел обнаружения по концентрации, мкг/л	
Mn	0.6	0.015	0.035
Cu	2.7	0.07	0.1
Se	10.3	0.26	0.30
Sr	1.3	0.033	Не приводится



**Рис. 5.** Относительная величина эффекта засветки от атомизатора.  
 а — метод ЗПМС, б — предлагаемый метод

нами метод сохраняет принципиальное преимущество ЗПМС, поскольку в нем аналитическое и фоновое излучения также физически разделены. Но в добавление к этому еще и относительная величина фонового излучения в новом методе будет меньше.

Уменьшение относительной величины фонового излучения в новом методе поясняется на рис. 5. Пусть интенсивность излучения спектральной лампы  $I_0$ . В исходном методе ЗПМС после прохождения формирующей оптики она уменьшится в  $k_1$  раз. При этом если интенсивность фонового излучения кюветы есть  $I_\phi$ , то в области фотоприемника отношение полезного сигнала к фоновому в методе ЗПМС составит  $\frac{I_0}{I_\phi \cdot k_1}$  (рис. 5, а).

В реализации нового метода через анализирующую оптику будет проходить и аналитический, и фоновый свет, ослабляясь в одинаковой степени в  $k_2$  раз, в результате чего отношение полезного сигнала к фоновому составит  $\frac{I_0}{I_\phi}$  (рис. 5, б), т. е. в  $k_1$  раз выше, как и показано на рис. 5.

Экспериментальная оценка  $k_1$  показывает, что выигрыш в отношении (аналитический сигнал / фон) составляет 2–2.5 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные говорят о перспективности данного подхода и целесообразности его реализации в приборах для атомно-абсорбционного анализа. На описанные в работе метод коррекции не-селективного поглощения в атомно-абсорбцион-

ной спектроскопии и устройство на его основе подана заявка на патентование.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
2. Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Сляднев Н.М. Зеемановская модуляционная спектроскопия как вариант атомно-абсорбционного анализа: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 855–864.
3. Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с.
4. Gilmudinov A.Kh. Atomic Absorption // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier, 2000. P. 33–42.
5. Михновец П.В., Кретинина А.В. Расширение оптического диапазона атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА в красную область спектра // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. С. 67–71.

ООО Атомприбор, Санкт-Петербург (Евсеев О.В., Михновец П.В.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Галль Л.Н., Кретинина А.В.)

Контакты: Михновец Павел Владимирович, mihnovец@mail.ru

Материал поступил в редакцию 30.12.2009.

## A NEW METHOD FOR MEASUREMENT OF SELECTIVE ABSORPTION IN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

O. V. Evseev<sup>1</sup>, P. V. Mikhnovets<sup>1</sup>, L. N. Gall<sup>2</sup>, A. V. Kretinina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Atomics LLC, Saint-Petersburg*

<sup>2</sup>*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The article is devoted to the theoretical justification and experimental investigation of the method for selective absorption measurement in atomic absorption spectrometry based on Zeeman effect. Experiments with Se, Sr, Cu and Mn solutions were carried out. Calibration curves and detection limits for these solutions are presented in the article. The data obtained indicate promising use of this method in analytical practice.

*Keywords:* atomic absorption spectrometry, background correction, electrothermal atomization