
**СОЗДАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

УДК 543.084/.085

© Ю. А. Захаров, Р. Р. Хайбуллин, Д. С. Ирисов, М. Ф. Садыков, А. Р. Гайнутдинов

**АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС
ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С МНОГОСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

Разработан новый компактный прибор — приставка к атомно-абсорбционным спектрометрам, который повышает точность и чувствительность измерения концентрации микроэлементов (тяжелых и других металлов) в различных веществах, сокращает длительность анализа в целом. Охарактеризованы конструкционные, электронные и программные решения. Реализованы новые режимы многостадийной фракционной атомизации, устраняющие матричные помехи при регистрации аналитических сигналов. Представлены примеры использования прибора для прямого измерения предельно допустимой концентрации кадмия в морской воде 10 мкг/л и в поваренной соли — 100 мкг/кг, а также золота в руде на уровне критерия золотосодержания 2 г/т.

Кл. сл.: атомно-абсорбционный спектрометр, электротермическая атомизация, матричные помехи, тяжелые металлы, графитовая печь, зондовая атомизация

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-абсорбционные спектрометры (ААС) предназначены для количественного определения концентрации микроэлементов, например тяжелых или драгоценных металлов, в различных веществах и материалах на уровне 10^{-6} – 10^{-4} масс. % [1]. Принцип их действия основан на измерении поглощения оптического излучения, пропускаемого через атомный пар исследуемой пробы. Для импульсного испарения пробы используется атомизатор в виде миниатюрной графитовой трубчатой печи, нагреваемой электрическим током до 3000 °С в атмосфере аргона. Измерение сигнала атомной абсорбции осложняется рядом факторов: во-первых, сопутствующим неселективным поглощением молекул и конденсированных частиц, образующихся при испарении; во-вторых, вытеснением атомного пара из печи макрокомпонентами анализируемого вещества; в-третьих, пространственной неоднородностью поглощающего слоя паров в поперечном сечении атомизатора; в-четвертых, сравнительно узким динамическим диапазоном определяемых концентраций. В итоге относительная чувствительность анализа реальных проб оказывается во много раз хуже теоретической из-за необходимости разбавления проб перед анализом, чтобы снизить концентрацию мешающих веществ. Поэтому совершенствование конструкции, электроники и программного обеспечения ААС для повышения чувствительности, точности и производительности анализа сложных проб яв-

ляется актуальной задачей. Высокий потенциал заложен в идее многостадийной атомизации, когда мешающие измерению компоненты пробы быстро удаляются из атомизатора в процессе испарения, а определяемые элементы фракционно конденсируются на холодной поверхности тугоплавкого зонда. Затем их снова испаряют с зонда уже в благоприятных для измерения аналитического сигнала условиях стабилизированной по температуре печи. Эта идея успешно апробирована на лабораторном устройстве для зондовой атомизации [2].

Целью данной работы является создание и исследование серийного аппаратно-программного комплекса (АПК) для осуществления многостадийной зондовой атомизации веществ на базе спектрометров с различными системами регистрации атомной абсорбции и коррекции неселективного поглощения.

ТРЕБОВАНИЯ К АПК

Требования к АПК формулируются, исходя из особенностей спектрометров и процедуры измерения. Кратко рассмотрим эти особенности. Графитовая трубчатая печь атомизатора имеет длину в зависимости от марки 24–28 мм, внешний и внутренний диаметры соответственно 8 и 6 мм. Для контроля температуры и управления мощностью нагрева используется оптический датчик. Аргон подается через отверстия в электроконтактах с каждого конца трубки, что защищает поверхность

печи от разрушения. Внутренний поток газа варьируют на разных стадиях атомизации от 0 до 700 мл/мин. Порцию анализируемого раствора или суспензии (от 5 до 50 мкл) вводят в печь через дозирующее отверстие диаметром 2–3 мм в верхней стенке печи. Через него пары пробы могут выноситься потоком аргона наружу.

Нагрев печи для одностадийной атомизации состоит из шагов высушивания пробы, пиролиза, атомизации и очистки. В процессе атомизации необходимо исключить наложение излучения атомизатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего и спектральные помехи. Поэтому излучение источника модулируют с частотой, на которую настраивают детектор, применяют оптическую схему с двумя источниками света или однолучевую схему, использующую эффект Зеемана, т. е. расщепление и поляризацию спектральных линий в атомизаторе под действием магнитного поля.

В самом первом электротермическом атомизаторе — кювете Львова пробы вводились с торца графитового электрода, т. е., по сути, с зонда, что весьма эффективно с точки зрения повышения чувствительности и снижения матричных влияний [3]. Затем их вносили на зонде в виде графитовой ложечки [4, 5]. Но достигаемый аналитический эффект не компенсировал затраты на производство и сложность при рутинном использовании таких устройств. Поэтому они сейчас не выпускаются. Наиболее простым и пригодным для трубчатых атомизаторов любого типа является зонд из тугоплавкой проволоки, который вводится через дозирующее отверстие на штанге автодозатора [6, 7]. При атомизации пробы с конца такого зонда в предварительно разогретом атомизаторе помехи существенно ниже, чем в случае нанесения пробы на стенку атомизатора. Зонд позволяет исследовать образцы с низким содержанием элементов, объем которых мал для обычного дозирования, а риск загрязнения при разбавлении пробы велик (см., например, [7]). Обычно зонд нагревается за счет высокой температуры атомизатора. В [8] для повышения чувствительности анализа предложено дополнительно подогревать зонд пропусканием через него электрического тока. К недостаткам проволоочного зонда можно отнести следующее. Путем обмакивания или с помощью микрошприца на него удастся нанести малый объем анализируемого раствора. Поэтому точность дозирования пробы заведомо низка. В обычном варианте проволоочный зонд не пригоден для прямого анализа твердых и порошкообразных проб из-за невозможности количественного дозирования на его поверхность. Пиролиз пробы нельзя проводить при температурах выше температуры улетучивания определяемых элементов. Поэтому многие

виды матриц не могут быть удалены до начала измерения абсорбционного сигнала лучше, чем в обычном атомизаторе. Указанные трудности устраняются многостадийным способом применения зонда [9]. Он состоит в том, что в ходе первичной атомизации пробы, помещенной на дно печи, зонд устанавливается над дозирующим отверстием атомизатора. Внутренний поток аргона направляет пар к зонду для конденсации определяемых элементов. Пары матрицы улетучиваются. Затем зонд вводится в атомизатор для испарения элементов и регистрации абсорбционного сигнала. Сигналы, полученные на лабораторном образце зондового манипулятора, гораздо устойчивее к помехам, чем в случае применения техники одностадийной атомизации [10, 11]. Необходимость решения сложных аналитических задач является основанием для создания серийного АПК с расширенными функциями. Он должен 1) обладать универсальностью в смысле возможности подключения к спектрометрам разных моделей в качестве компактной эргономичной приставки; 2) иметь высокую скорость и точность позиционирования; 3) работать по заданной программе синхронно со спектрометром в автоматическом режиме; 4) обеспечивать дополнительную цифровую обработку аналитических сигналов; 3) иметь удобное для пользователя программное обеспечение.

КОНСТРУКЦИЯ АПК

Для перемещения зонда разработан механизм на основе двух шаговых двигателей, установленных друг над другом. Один осуществляет поворот другого в горизонтальной плоскости, а тот в свою очередь перемещает вдоль вертикальных направляющих горизонтальную штангу с держателем зонда. Такая конструкция высотой 220 мм и шириной 100 мм достаточно компактна для размещения вблизи атомизатора как в навесном положении для МГА-915 фирмы Льюмэкс, так и в приставном варианте, например, для спектрометров ААС-30 фирмы Карл Цейс и ContrAA фирмы Analytik Jena (рис. 1). Штанга длиной 55 мм имеет винт для юстировки по длине ± 5 мм. Это в комбинации с поворотом двигателя обеспечивает точное попадание зонда в дозирующее отверстие и перемещение вдоль его оси. Глубина погружения зонда в печь контролируется с помощью подвижной видеокамеры (вебкамеры), входящей в комплект АПК. Она дает внутреннее изображение полости атомизатора на экране компьютера и также очень полезна при юстировке автодозатора и оптимизации шагов высушивания / пиролиза пробы. U-образный зонд изготавливается из вольфрамовой проволоки диаметром 0.6–0.9 мм. Зонды из тонкой проволоки в режиме дополни-

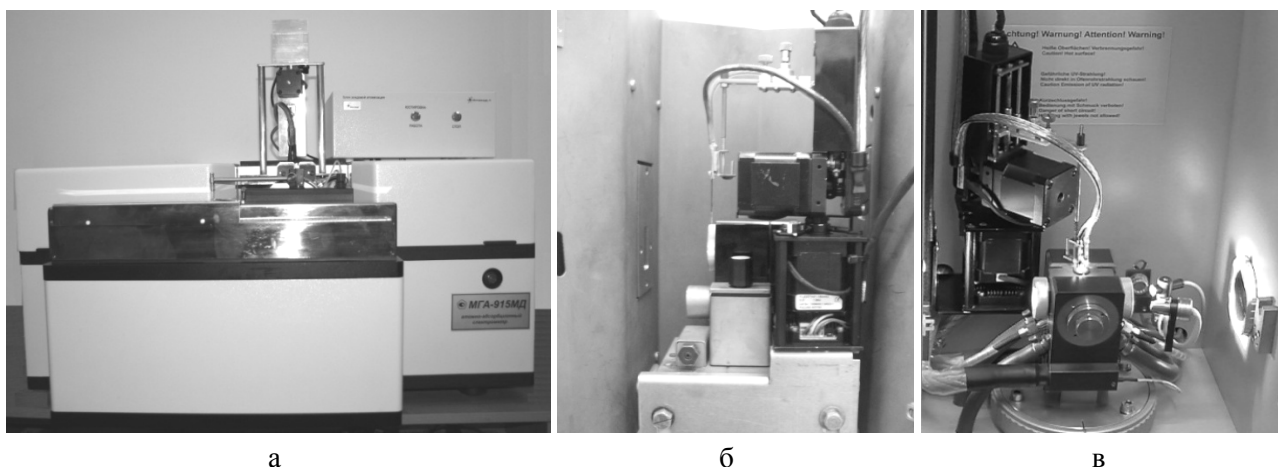


Рис. 1. Компоновка АПК в верхней части спектрометрах МГА-915МД (а) и зондового манипулятора АПК возле атомизаторов спектрометров ААС-30 (б) и ContrAA-700 (в)

тельного нагрева не всегда могут использоваться в атомизаторах с зеемановской коррекцией фона. Из-за силы Ампера они разрушаются через 15–20 циклов нагрева. Поэтому для зеемановских систем используют более толстые зонды, для которых стандартное дозировочное отверстие 2 мм расверливают до 3 мм. Верхний загиб усов зонда удаляет зажимы от струи паров, выходящей из печи, и таким образом предотвращает конденсацию паров матрицы на них. Это исключает нежелательное осыпание конденсата в печь. Держатель зонда имеет пружинный амортизатор на случай промаха зонда в дозировочное отверстие при юстировке. Механические параметры манипулятора важны для точной юстировки и синхронизации работы со спектрометром, особенно при использовании обратной связи по сигналу атомной абсорбции [11]. Этот режим требует повышенной скорости перемещения зонда, позволяющей быстро занять положение улавливания в момент появления первичного сигнала атомной абсорбции. Реализован переход зонда из исходного состояния в положение улавливания за 0.16 с. Шаг перемещения зонда по вертикали составляет 0.3, по горизонтали 0.2 мм.

РЕЖИМЫ ЗОНДОВОЙ ФРАКЦИОННОЙ АТОМИЗАЦИИ ПРОБ

АПК реализует одностадийный, двухстадийный и многостадийный режимы атомизации. Последние два могут осуществляться с предварительным фракционным концентрированием элементов на зонде [12, 13]. Все режимы запускаются в цикле для статистической обработки результатов измерений.

Одностадийная атомизация используется в случае методик с дозированием пробы путем погружения зонда на короткое время в жидкий образец, подсушивания и переноса зонда в нагретую печь для атомизации и измерения аналитического сигнала. Также этот режим позволяет отбирать пробы пластмасс путем касания поверхности с плавлением образца за счет нагрева зонда либо металлических поверхностей за счет простого касания. Последний вариант применим, например, для быстрой высокочувствительной неразрушающей идентификации драгметаллов.

Двухстадийная атомизация осуществляется по схеме, описанной в [2, 9], когда проба дозируется в печь и затем фракционно переносится на зонд с последующей вторичной атомизацией легко- и среднелетучих элементов без дополнительного нагрева зонда либо с нагревом.

Многостадийная атомизация (в простейшем варианте — трехстадийная) содержит стадию испарения конденсата пробы с зонда в холодную печь для осаждения паров на ее поверхности с последующей финальной атомизацией за счет импульсного нагрева печи уже в отсутствие зонда. В принципе, пар пробы можно снова уловить на зонде и таким образом повторить фракционирование многократно [9]. Наши эксперименты показали, что в ходе трехстадийной атомизации наблюдаются пятикратные потери чувствительности детектирования сигнала абсорбции. Однако в случае анализа сложных проб выигрыш в относительной чувствительности достигает трех порядков за счет фракционного удаления матрицы. Такое изобилие режимов атомизации с множеством параметров требует разработки тщательно продуманной

в плане удобства для пользователя программы и исполнительного механизма.

АППАРАТНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 2 представлена блок-схема АПК. Контроллер Arduino nano v 1.0 со встроенным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) обменивается данными с персональным компьютером через USB-порт. Компьютер формирует и посылает пакет всех команд для работы зонда. Контроллер при этом переходит в режим ожидания включения аргонового клапана атомизатора. После запуска атомизатора герконовое реле, подсоединенное к его клапану, подает сигнал на контроллер, который в результате приводит в действие зонд в режиме реального времени. Контроллер последовательно подает информацию на драйверы UIM24002 шаговых двигателей FL42STH47-1684MA о количестве шагов, скорости и направлении движения. Драйверы производят четырехкратное дробление шага 0.9 град и посылку сигнала на двигатели. Оптические концевые выключатели типа НОА2005-001 служат для инициализации положения двигателей. Драйверы и двигатели питаются от блока питания RS-50-12 на 12 В. Нагрев зонда осуществляется с помощью сигнала широтно-импульсной модуляции (ШИМ), который подается на блок управления нагревом с источником напряжения на 7.5 В марки HRP-450-7.5. Блок реализован на основе транзистора IRLBA3803P и диода 10A10 с оптической развязкой TLP627. АЦП аналогового сигнала со спектрометра передает данные на компьютер в реальном времени. Штатное программное обеспечение контроллера было заменено оригинальной программой на языке Ассемблер для обеспечения максимальной производительности.

Кратко охарактеризуем параметры основных узлов электронной схемы АПК. Контроллер обеспечивает минимальное время длительности шага двигателя 35 мкс и максимальное количество шагов ($2^{16}-1$). Оптимальные скорости двигателей для вертикального перемещения — 1000 шаг/с, для горизонтального — 300 шаг/с.

АЦП — 10 бит, скорость преобразования 514.2857 Гц. Каждые 16 измерений усредняются и записываются в виде одной точки на графике зависимости сигнала от времени. Диапазон преобразования 0–1.1 В, максимальное число принимаемых пакетов информации ($2^{16}-1$), размер пакета 254 байт. Для правильной работы перед входом АЦП установлен делитель напряжения 1:10. После пуска АПК АЦП работает независимо, остальные шаги программы выполняются последовательно. Прием одного пакета длится 0.066 с. Формирование пакета происходит за 0.247 с.

Герконовое реле СК55 служит для пуска АПК

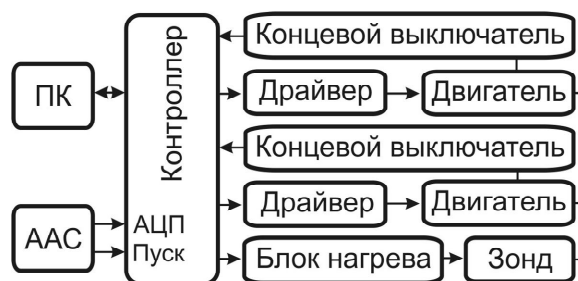


Рис. 2. Блок схема АПК

либо нажатием кнопки "юстировка" на блоке управления, либо в результате срабатывания клапана внешнего продува атомизатора аргоном в спектрометре. Если кнопка "юстировка" выключена, то контроллер ждет сигнала включения от клапана спектрометра.

Для нагрева на зонд подается напряжение 7.5 В. Минимальное время работы ШИМ 0.004 с, время непрерывной работы 74 565.40 с. Длительность работы ШИМ в пользовательской программе указывается с точностью 0.01 с. Градация мощности нагрева составляет 255 уровней.

Указанные параметры позволяют реализовать все функции АПК в нормальном режиме эксплуатации узлов электронной схемы.

ПРОГРАММНАЯ ЧАСТЬ АПК

Программа управления АПК написана на языке LabVIEW. Пользовательский интерфейс состоит из разделов: "Работа", "Обработка" (сигнала), "Заводские настройки", "Юстировка положения зонда". Каждый из них открывается в виде отдельного окна на мониторе. Последовательность действий соответствует логике проведения атомно-абсорбционного анализа. Поэтому начало работы связано с выбором методики анализа конкретного химического элемента. Методика состоит из температурно-временных программ работы атомизатора и зонда. Архив методик содержит два раздела: базовый и пользовательский. Базовый раздел хранит информацию для анализа всех элементов в простых по матричному составу пробах, например в водных растворах. Пользовательский раздел заполняется самостоятельно для реальных проб. Пользователь открывает нужный файл с названием химического элемента, и параметры программы выводятся на экран в табличном виде и графическом (рис. 3). Моменты срабатывания зонда обозначены на графике подвижными цветными вертикальными отрезками — метками. Координаты меток с шагом 10 мс отображаются в таблице под графиком. В этой же таблице задается нагрев зонда.

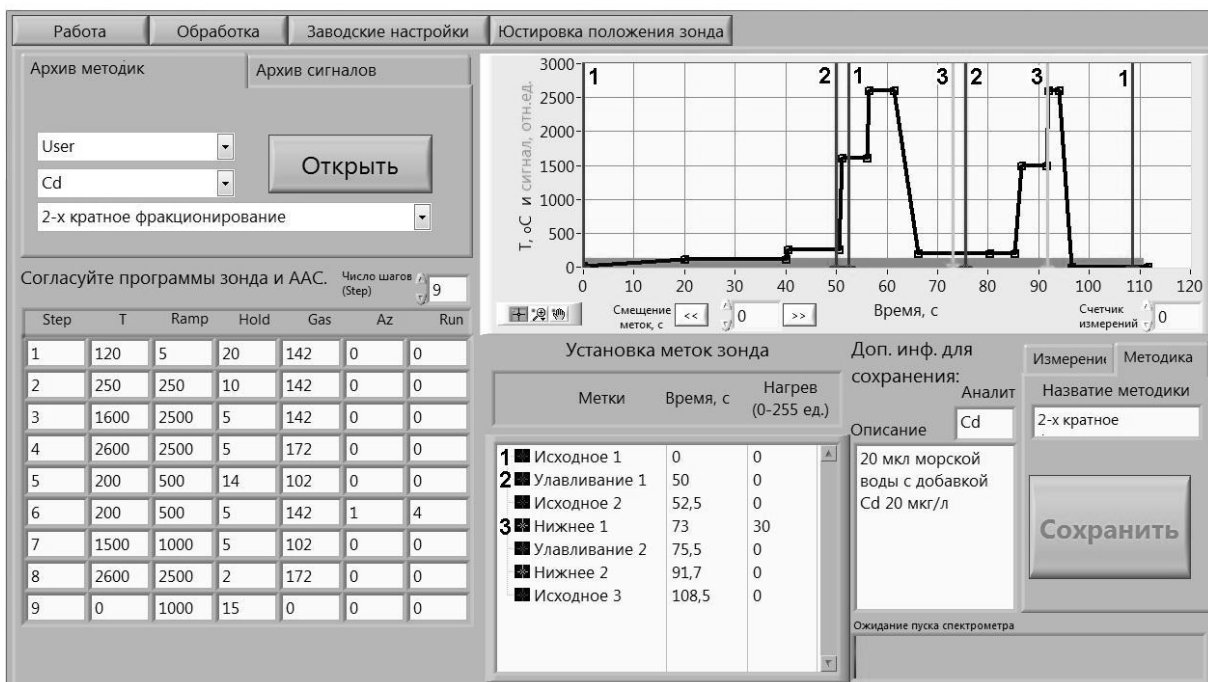


Рис. 3. Окно "Работа" пользовательского интерфейса АПК

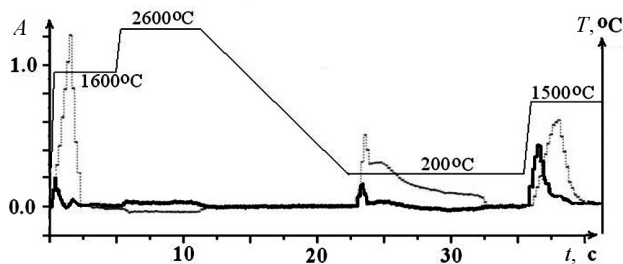


Рис. 4. Регистрограмма сигнала атомной (жирная линия) и неселективной (пунктир) абсорбции кадмия и температуры графитовой печи в процессе двухкратного фракционирования 20 мкл черноморской воды с концентрацией кадмия 20 мкг/л

При необходимости, программу можно оптимизировать и сохранить в отдельном файле, добавив сопутствующую информацию с учетом особенностей анализируемого образца. Юстировка положения зонда относительно атомизатора осуществляется с помощью виртуального джойстика. В разделе "Обработка" производится измерение амплитуды сигналов атомной абсорбции и их интегральных значений. Причем как первичной атомизации, так и вторичной. Эти данные используются для вычисления концентрации с использованием градуировочного

графика либо метода стандартных добавок. Расхождение в значениях концентрации свидетельствует о помехах и необходимости использования сигнала вторичной атомизации. В протоколе анализа указывается маркировка и значение концентрации пробы, абсолютная и относительная погрешности, среднее квадратичное отклонение. Полученный результат можно сохранить в файле.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Как отмечалось выше, АПК предназначен для прямого анализа сложных по составу проб. К ним в первую очередь можно отнести горные породы, руды и растворы, насыщенные солями, например минеральная и морская вода. Применение лабораторного образца АПК для прямого анализа Pb, Cd, Zn, Se, Au, Si, Fe и Al в водных суспензиях почв в режиме двухстадийной фракционной атомизации без собственного нагрева зонда описано в [2]. Поэтому здесь имеет смысл представить результаты применения более сложного режима многостадийной атомизации. Кроме многократного фракционирования достоинством этого режима является отсутствие зонда в печи на стадии измерения аналитического сигнала. Это исключает перекрытие

просвечивающего пучка и засветку детектора телом зонда. На рис. 4 показана регистрограмма сигнала абсорбции кадмия на длине волны 228.8 нм в пробе воды из Черного моря в процессе двухкратного фракционирования в графитовом атоมิзаторе с АПК. В печь дозировали 20 мкл морской воды с искусственной добавкой 0.4 нг кадмия, т. е. с концентрацией 20 мкг/л. Добавка была необходима, поскольку содержание кадмия в исходной пробе было на пределе обнаружения. Для справки, предельно допустимая концентрация для внутренних морей составляет 10 мкг/л.

Первичная атомизация пробы и улавливание паров зондом осуществлялись при температуре 1600 °С с внутренним продувом аргоном 40 мл/мин. Несмотря на продув импульс неселективного поглощения слишком велик для нормальной регистрации сигнала атомной абсорбции. В режиме газ-стоп для одностадийной атомизации он еще выше, и это не позволяет измерить концентрацию кадмия напрямую без химической подготовки пробы [14, 15].

Затем при 2600 °С печь отжигали от остатков матрицы при внутреннем продуве 700 мл/мин в течение 5 с (зонд на это время отводился в сторону). После остывания печи до 200 °С продув отключали, зонд опускали в печь на 2 с и нагревали его до температуры 1200 °С за счет пропуска тока для испарения конденсата кадмия. Это фиксируется на регистрограмме импульсами атомного и неселективного поглощения. Причем облако дыма от испарения конденсата солевой матрицы существует в печи 7 с после выведения зонда из нее вплоть до 32-й секунды регистрограммы.

Затем печь импульсно нагревали до 1500 °С для

атомизации вещества, осевшего на стенках печи. В итоге получается отчетливый аналитический сигнал атомной абсорбции и небольшой импульс неселективного поглощения. Но он легко компенсируется дейтериевым корректором спектрометра ААС-30, применяемым для измерения. Таким образом, двойное фракционирование пробы с помощью АПК впервые позволяет осуществить прямой количественный анализ морской воды на превышение предельно допустимых концентраций кадмия без использования каких-либо химических реагентов, а следовательно, без ошибок, связанных с риском загрязнения проб.

На рис. 5 даны сигналы абсорбции кадмия, полученные на спектрометре с МГА-915МД в 20 мкл водного раствора, содержащего 2.5 мг поваренной соли и 40 пг кадмия. Этот спектрометр работает на принципе измерения зеемановской модулированной поляризации. Видно (рис. 5, а), что в обычном одностадийном варианте атомизации при 1500 °С интенсивное неселективное поглощение (кривая 1 падает до нуля) не позволяет получить аналитический сигнал из-за шумов (кривая 2). Применение двухкратного фракционирования на АПК устраняет помехи, и финальный импульс атомной абсорбции хорошо регистрируется (кривая 2 на рис. 5, б) в этом образце с концентрацией кадмия 16 мкг/кг. Таким образом, АПК позволяет напрямую контролировать предельно допустимую концентрацию 100 мкг/кг кадмия в этом пищевом продукте [16].

Большие сложности вызывает определение золота в горных породах и рудах, особенно углестых, известными методами [17, 18]. Все они требуют химической экстракции золота из породы

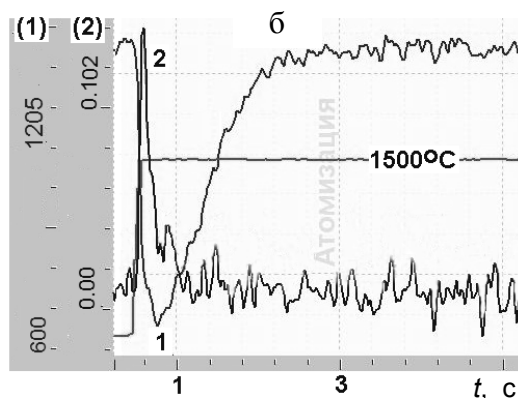
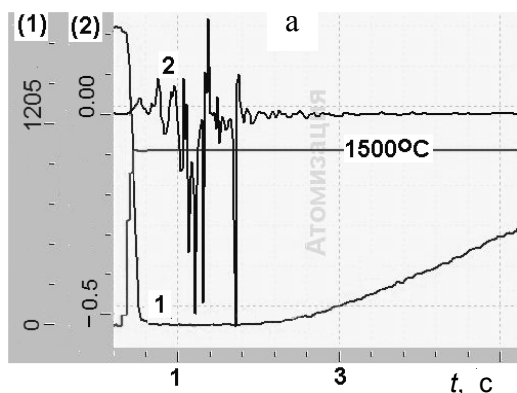


Рис. 5. Регистрограммы атомизации 20 мкл водного раствора, содержащего 2.5 мг NaCl и 40 пг Cd на линии 228.8 нм при нагреве печи до 1500 °С.

а — одностадийная атомизация; б — атомизация после двухкратного фракционирования на АПК. 1 — интенсивность спектральной лампы; 2 — сигнал атомной абсорбции кадмия в относительных единицах спектрометра МГА-915МД

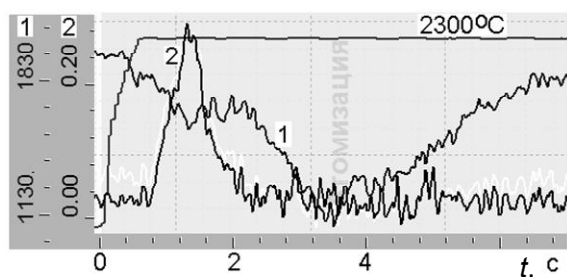


Рис. 6. Регистрограмма атомизации 10 мкл суспензии руды с концентрацией 50 мг/мл на линии Au 242.8 нм в печи с температурой 2300 °С после однократного фракционирования на АПК. Содержание Au в руде 2.5 г/т. Обозначения, как на рис. 5

и применения специальных стандартных образцов [19, 20]. Пример прямого определения золота с помощью АПК в суспензии горной породы (государственный стандартный образец состава руды (черный сланец) Сухого лога СЛг-1 ГСО 8550-04 с концентрацией Au 2.50 ± 0.03 г/т) показан на рис. 6. Суспензию готовили на основе царской водки с последующим разбавлением водой в 5 раз до концентрации руды 50 мг/мл. В этом случае достаточно одной стадии фракционной перегонки золота на зонд и финальной атомизации с нагреваемого тока зонда внутри печи с температурой 2300 °С. Судя по слабому изменению интенсивности спектральной лампы (1), неселективное поглощение практически отсутствует. Это полностью устраняет матричные помехи для сигнала атомной абсорбции (2) и дает возможность использовать для градуировки спектрометра доступные водные растворы золота. Зонд из проволоки толщиной 0.9 мм погружается в печь на глубину всего 2 мм. Он практически не перекрывает просвечивающий пучок и не создает засветки при регистрации аналитического сигнала. Таким образом, АПК впервые позволил определять золотосодержание пород и руд (критерий 2 г/т) без сложной процедуры экстрагирования золота из раствора химически вскрытой пробы.

АПК также позволяет расширить диапазон определяемых концентраций спектрометра в сторону увеличения за счет ослабления улавливания паров на зонде, например удалением зонда от дозирочного отверстия или усилением внутреннего потока аргона на этой стадии [2]. Манипуляции с паром пробы на зонде увеличивают случайную составляющую погрешности фотометрирования поглощающего слоя в 1.5–2 раза. Но в оптимальном диапазоне абсорбционности S_r , как правило, не превышает 10 % при $n = 5$.

В традиционном атомно-абсорбционном анализе основной вклад в погрешность вносит процедуру

ра химической пробоподготовки. Разработанный нами АПК позволяет исключить такую пробоподготовку. В результате длительность и погрешность анализа существенно уменьшаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан серийный образец аппаратно-программного комплекса для многостадийной зондовой фракционной атомизации веществ, улучшающий метрологические характеристики и производительность методик анализа веществ с использованием атомно-абсорбционных спектрометров различных типов. Реализованы на практике и успешно испытаны новые способы атомизации веществ с нагреваемого электрическим током зонда, позволяющие регистрировать атомную абсорбцию примесных элементов без помех со стороны макрокомпонентов исследуемой пробы. Повышение точности определения концентрации элементов обеспечивается благодаря исключению трудоемкой химической пробоподготовки и снижению неселективного поглощения в процессе фотометрирования образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуньшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
2. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Григорьян Б.Р. и др. 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.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
4. Manning D.C., Slavin W., Myers S. Sampling at constant temperature in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 2375–2378.
5. Littlejohn D., Cook S., Durie D., Ottaway J.M. Investigation of working conditions for graphite probe atomisation in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. 1984. V. 39 B, N 2-3. P. 295–304.
6. Berndt H., Messerschmidt J. Electrically heated tungsten loop for sample preparation, sample intake and as "platform" in furnace AAS // Fresenius Z. Anal. Chem. 1983. V. 316. P. 201–204.
7. Camero R.M., Forgietta L.M., Alvarado J.D. Determination of copper in human seminal plasma by graphite furnace AAS using tungsten probes // At. Spectrosc. 2002. V. 23. P. 12–15.
8. Патент СССР № 1567938, 30.05.1990.
9. Патент РФ № 2229701, 27.05.2004.
10. 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.
11. 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.
12. Патент РФ № 2273842, 10.04.2006.
 13. 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.
 14. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. Постановления Правительства РФ.
 15. Cabon J.Y. Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier // Spectrochim. Acta. 2002. V. 57 B. P. 513–524.
 16. ГОСТ 26933-86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия. Дополнение № 1 от 01.10.1990.
 17. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // Analyst. 1999. V 124. P. 1531–1540.
 18. Высоцкий И.В., Ковалев С.Г. Проблема достоверности определений благородных металлов // Геологический сборник. 2009. № 8. С. 145–153.
 19. Balaram V., Mathur R., Satyanarayanan M. et al. A rapid method for the determination of gold in rocks, ores and other geological materials by F-AAS and GF-AAS after separation and preconcentration by DIBK extraction for prospecting studies // MAPAN-Journal of Metrology Society of India. 2012. V. 27, N 2. P. 87–95.
 20. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н. и др. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3 // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16–24.

Казанский (Приволжский) федеральный университет (Захаров Ю.А., Хайбуллин Р.Р.)

ООО "Атзонд", г. Казань (Ирисов Д.С.)

Казанский государственный энергетический университет (Садыков М.Ф., Гайнутдинов А.Р.)

Контакты: Захаров Юрий Анатольевич
Yuri.Zakharov@kpfu.ru

Материал поступил в редакцию 7.08.2013

HARDWARE-SOFTWARE COMPLEX FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH MULTISTAGE PROBE ATOMIZATION

**Yu. A. Zakharov¹, R. R. Haibullin¹, D. S. Irisov²,
M. F. Sadykov³, A. R. Gainutdinov³**

¹Kazan (Volga region) Federal University

²LLC "Atzond", Kazan

³Kazan State Power Engineering University

New compact accessory to atomic absorption spectrometers for increasing of accuracy and sensitivity trace element (heavy and other metals) determination in different substances is developed. It also accelerates the analysis as a whole. Hardware and software technical solutions are described. New methods of multistage fractional atomization for removing of matrix interferences on analytical signal measurement are realized. Several examples of application of the instrument are presented: for direct measurement of cadmium in sea water on the level 10 µg/l and in the table salt — 100 µg/kg; of gold in ore on the mining level 2 g/ton.

Keywords: atomic absorption spectrometers, electrothermal atomization, matrix interferences, heavy metals, graphite furnace, probe atomization