
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

УДК
№ госрегистрации
Инв.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по вопросам экономического
и стратегического развития
ФГАОУ ВО КФУ
д-р. экон. наук, проф. М.Р. Сафиуллин

30 ноября 2016 г.
М.П.

**ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**Развитие инструментальной и методической базы для атомно-
абсорбционного анализа нефти и нефтепродуктов на содержание
микроэлементов**

по договору № С40-15 от 04 июня 2015 года (тема 063100027 БиПи Эксплорэйшн)
(заключительный)

Руководитель темы
канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ю.А. Захаров
30 ноября 2016 г.

Казань 2016

Список исполнителей

с.н.с., к.ф.-м.н., доцент, научный
руководитель темы

Захаров Ю.А.

к.г.м.н., доцент Института
геологии и нефтегазовых
технологий

Мусин Р. Х.

к.ф.-м.н., ассистент Института
физики

Салихова О.Б.

аспирант Института физики

Хайбуллин Р.Р

аспирант Института физики

Ирисов Д.С.

студент 3-го курса Института
информационных технологий и
информационных систем

Захаров Л. Ю.

Реферат

Отчет 50 с., 54 рис., 20 табл., 28 источников.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ АТОМИЗАЦИЯ, НЕФТЬ, МАТРИЧНЫЕ ПОМЕХИ.

Цель первого этапа работы – модернизация серийных атомно-абсорбционных спектрометров для выполнения прямого анализа нефтей и нефтепродуктов. На спектрометре установлены блок для двухстадийной зондовой атомизации и видеокамера для графитовой печи, усовершенствованы автодозатор и датчик температуры. Устранено чрезмерное неселективное поглощение при атомизации. Расширен диапазон определяемых концентраций с градуировкой по простым водным растворам.

На втором этапе исследовали помехи со стороны тонко структурированного спектра неселективного поглощения на линиях определяемых элементов (As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd) при анализе нефтесодержащих проб. Использовали спектрометр высокого разрешения CONTRAA-700. Показано, что двухстадийная зондовая атомизация устраняет неселективное поглощение с тонко структурированным спектром, и в новом спектрометре для одновременного многоэлементного анализа нефтей и нефтепродуктов можно будет применять коррекцию неселективного поглощения по упрощенному методу «соседней нечувствительной линии».

Цель третьего этапа - составление и отработка универсальной температурно-временной программы атомизатора с зондом для определения As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd. Предложено использовать две программы, отличающиеся по температуре пиролиза и атомизации, для группы легколетучих элементов (Cd, Pb, Zn) и группы среднелетучих элементов (As, Cu, Al, Fe).

На заключительном четвертом этапе аппаратурные и методические разработки, использованы при макетировании атомно-абсорбционного спектрометра для одновременного многоэлементного анализа нефтесодержащих проб. Успешно апробирована оригинальная схема построения спектрометра, состоящая из графитового атомизатора с зондом, источника в виде объединенных многоэлементной лампы с полым катодом и дейтериевой лампы, компактного CCD-спектрометра низкого разрешения.

Содержание

Введение	5
Глава 1. Исследование фракционирования легко-, средне- и труднолетучих микроэлементов на зонде при двухстадийной зондовой атомизации нефти	7
1.1 Блок для зондовой атомизации	7
1.2 Анализ нефти на мышьяк	8
1.3 Анализ нефти на свинец и кадмий	10
1.4 Выводы.....	13
Глава 2. Выявление и устранение помех со стороны тонко структурированного неселективного поглощения при атомно-абсорбционном анализе нефтей, битумов и асфальтенов	14
2.1 Экспериментальная часть.....	14
2.2 Спектры абсорбции микроэлементов при атомизации нефти.....	16
Медь	16
Цинк.....	18
Свинец.....	19
Кадмий	21
Железо.....	22
Алюминий.....	24
Мышьяк.....	25
2.3 Выводы.....	26
Глава 3. Составление универсальной температурно-временной программы нагрева кюветы и зонда для одновременного многоэлементного АА анализа нефти, битумов и асфальтенов.....	27
3.1 Экспериментальная часть.....	27
3.2 Температурно-временные программы атомизатора с зондом для атомизации элементов	28
Свинец.....	28
Кадмий	30
Цинк.....	31
Алюминий.....	32
Медь	33
Железо.....	33
Мышьяк.....	34
3.3 Выводы.....	36
Глава 4. Сборка и испытание прототипа одновременного многоэлементного АА-спектрометра для нефтесодержащих проб	37
4.1 Экспериментальная часть.....	41
4.2 Результаты и их обсуждение.....	42
4.3 Выводы.....	46
Заключение	47
Список использованных источников	48

Введение

Анализ нефти и нефтепродуктов на содержание микроэлементов является актуальной задачей со многих точек зрения, например, оценки качества сырой нефти и разнообразных нефтепродуктов, выбора технологии нефтепереработки, химмотологии и экологической безопасности [1-4]. В таблице 0.1 для примера приведены усредненные содержания некоторых микроэлементов в различных нефтях, взятые из [2].

Таблица 0.1 – Средние содержания микроэлементов в нефтях по данным [2]

Type of oil	Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cr ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	As ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Iranian Heavy	0.46 ± 0.26	100 ± 3.0	155 ± 4.7	310 ± 34	17.1 ± 1.4
Arabian Light	0.48 ± 0.09	25 ± 0.8	27 ± 1.6	420 ± 42	< 10
Arabian Extra Light	0.50 ± 0.15	21 ± 1.1	102 ± 2.0	91 ± 37	< 10
Arabian Heavy	0.54 ± 0.18	31 ± 1.2	140 ± 5.6	500 ± 25	14.4 ± 2.9
Iranian Light	0.68 ± 0.11	24 ± 2.2	58 ± 2.3	194 ± 62	< 10
Ural Crude	0.69 ± 0.18	51 ± 1.0	21 ± 5.0	380 ± 19	37 ± 6.0
Statfjord Crude	1.98 ± 0.35	17.9 ± 2.0	< 19	136 ± 62	< 10
Kuwait Crude	< 0.40	35 ± 2.5	24 ± 3.8	420 ± 42	14.6 ± 2.1
Oseberg Crude	2.12 ± 1.00	195 ± 19	< 19	116 ± 39	< 10

Наиболее подходящими для этого по чувствительности и селективности являются методы атомно-абсорбционной, эмиссионной и масс-спектрометрии [5]. Однако их применение сопряжено со многими инструментальными и методическими трудностями. Так, проблематично осуществить прямое введение вязких нефтесодержащих проб в плазменные горелки атомно-эмиссионных и масс-спектрометров. Поэтому требуется предварительная химическая пробоподготовка с разбавлением. Она весьма длительна, трудоемка и чревата большими погрешностями. На сегодняшний день существует единственный достаточно чувствительный метод анализа с непосредственным введением нефтяных проб в спектрометр – это электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). Электротермический атомизатор представляет собой графитовую трубчатую печь-кювету, в которую помещают 10-40 мкл нефтепродукта, подсушивают, озоняют и атомизируют в атмосфере аргона при импульсном нагреве до 2000-3000 °С. Затем регистрируют атомно-абсорбционный спектр, по которому рассчитывают искомую концентрацию элементов. При таком нагреве нефтяные пробы сильно дымят и затрудняют фотометрирование. Развитию методики анализа нефтей и нефтепродуктов с помощью ЭТААС посвящена серия работ [6-12]. В них тоже вынуждены применять химическую пробоподготовку перед введением проб в спектрометр, добавлять химические модификаторы к пробе непосредственно в атомизаторе, использовать синтетические калибровочные смеси и всякий раз эмпирически проверять правильность методики. Таким образом, анализ нефтей и нефтепродуктов на микроэлементы остается сложной и трудоемкой аналитической задачей. В этой связи требуется усовершенствование инструментальной и методической базы для атомно-абсорбционного анализа нефти и нефтепродуктов.

Рассмотрим последние тенденции в ЭТААС. Атомно-абсорбционные спектрометры (ААС)

с атомизацией проб в графитовых трубчатых печах являются одними из наиболее чувствительных ($10^{-6} - 10^{-4}$ масс. %) и селективных приборов для элементного анализа [13]. Практически все ААС выпускаются в варианте для жидких проб. Исключение в настоящее время составляет фирма Аналитик Йена (Германия), комплектующая свои приборы дозаторами твердых проб. Ранее фирма Перкин Эльмер (США) выпускала автодозатор с ультразвуковым перемешивателем для введения проб в виде суспензий [14]. Однако преимущества такого подхода часто сводятся к нулю при анализе сложных по составу проб из-за известных ограничений ААС с традиционной одностадийной атомизацией (ОА), а именно, из-за 1) матричных влияний и необходимости в специальных калибровочных образцах, 2) недостаточной мощности автоматических корректоров фона и 3) узкого диапазона определяемых концентраций (1–1,5 порядка). По этой причине автодозаторы для суспензий сейчас не выпускаются. Особенности анализа суспензий с использованием ОА рассмотрены в [15,16]. В последнее время активно развивается техника многостадийной фракционной атомизации проб в графитовой печи [17-19] и, в частности, двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) [20-23], позволяющая устранить указанные ограничения ААС. Поэтому тема осуществления анализа суспензий и эмульсий на серийных ААС снова приобрела актуальность.

Учитывая, то, что нефти и нефтепродукты часто представляют собой суспензии и эмульсии, подход на основе ДЗА может оказаться продуктивным для их анализа. Поэтому целью данной работы является развитие инструментальной и методической базы для атомно-абсорбционного анализа нефти и нефтепродуктов на содержание микроэлементов с использованием ДЗА.

Глава 1. Исследование фракционирования легко-, средне- и труднолетучих микроэлементов на зонде при двухстадийной зондовой атомизации нефти

1.1 Блок для зондовой атомизации

В качестве объекта для модернизации выбран широко распространенный спектрометр серии МГА-915 (Люмэкс, г. Санкт-Петербург) со стандартной графитовой печью длиной 28 мм и внутренним диаметром 6 мм. Он также имеет пневматический автодозатор жидких проб, корректор фона на основе эффекта Зеемана в постоянном магнитном поле и турель на 6 сменных спектральных ламп. Измерения проводили на линии As 193,7 нм и Cd 228.8 нм безэлектродной высокочастотной лампы (Люмэкс) и на линии Pb 283.3 нм использовали лампу с полым катодом. Применяли пиропокрытые графитовые трубчатые печи длиной 28 мм, внутренним диаметром 6 мм с толщиной стенок 1 мм и аргон высокой чистоты для защитной атмосферы. Для работы в режиме ДЗА использовали приставку Атзонд-1 с U-образным вольфрамовым зондом длиной 40 мм и толщиной 0.6 мм.

Основой адаптации ААС к работе с суспензиями является блок Атзонд-1 (ООО «Атзонд», г. Казань) [24]. С его помощью осуществляется фракционное отделение аналита от мешающей матрицы на вольфрамовом зонде. Манипулятор, установленный над атомизатором (1) (см. рис. 1.1), перемещает зонд (2) относительно дозирующего отверстия печи. Дозирующее отверстие расширили до 3 мм для введения U-образного зонда длиной 40 мм, выгнутого из проволоки толщиной 0,9 мм. Поперечный размер зонда составлял 2 мм. Сначала холодный зонд улавливает пар аналита над дозирующим отверстием печи во время первичной атомизации пробы. Затем, его опускают внутрь печи для вторичного испарения очищенной от матрицы пробы за счет нагрева электрическим током.

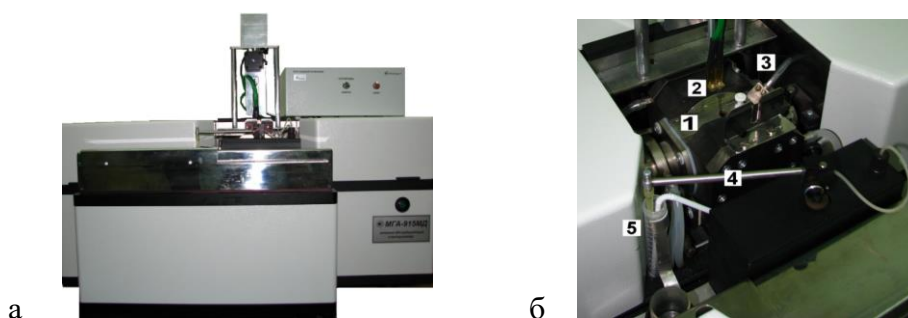


Рисунок 1.1 – Спектрометр МГА-915МД с блоком Атзонд-1 (а) и отсек его атомизатора (б): (1) крышка кожуха печи, (2) зонд над дозирующим отверстием, (3) световод в трубке с аргоновой рубашкой, (4) штанга автодозатора в положении отбора суспензии из дополнительно установленной пробирки (5) с трубочкой для барботирования

Видеоконтроль печи. Для юстировки автодозатора, оптимизации сушки пробы в современные ААС встроена видеокамера. Ранее использовали подставное зеркальце. Для МГА-915 видеокамера особенно актуальна, так как из-за плотной компоновки его узлов места для

введения зеркала нет. Мы установили вебкамеру на подвижном ручном штоке перед окном монохроматора, используя имеющиеся крепежные винты кожуха. На рис. 1.2 показаны изображения пластикового наконечника дозатора и капли образца, а также кончика U-образного зонда в положении для испарения конденсата пробы. Зонд достаточно погружать на треть внутреннего диаметра печи, чтобы не перекрывать просвечивающий пучок.



Рисунок 1.2 – Изображение видеокамерой полости графитовой печи а – с наконечником дозатора, б – с каплей пробы на нижней стенке, в – с зондом внутри

Защита датчика температуры атомизатора. В МГА-915 пары пробы, выходя из печи, заполняют пространство внутри кожуха и постепенно выдуваются наружу через отверстие в его крышке. Внутри кожуха вставлен световод (3) (см. рис. 1.1), который передает свечение печи на фотоприемник для регулировки ее температуры. Однако при атомизации суспензий образуется большое количество дыма, и торец световода быстро теряет прозрачность из-за осевшей копоти. Для предотвращения этой аварийной ситуации мы изготовили для световода металлический трубчатый мундштук, автоматически продуваемый аргоном в процессе атомизации и последующего охлаждения печи. Для этого из газовой линии внешнего обдува печи отвели дополнительную пластиковую трубку к мундштуку, и через ее стенку герметично ввели световод в мундштук. Расход аргона через него сделали минимальным ~ 10 см³/мин, но достаточным для создания защитной рубашки торца световода.

Дозирование суспензий или вязких эмульсий. Необходимо было выделить место в автодозаторе для более габаритных пробирок объемом 15 см³. Использовать штатные стаканчики автодозатора на 2 см³ неудобно из-за их малого объема. В автодозаторе МГА-915 штанга (4) с дозирующим наконечником движется горизонтально по дуге от кассеты с маленькими стаканчиками до атомизатора (см. рис. 1.1). В середине этой траектории имеется достаточное по глубине пространство, чтобы установить пробирку (5). К автосэмплеру мы прикрепили держатель такой пробирки и геркониевый датчик для автоматического запуска воздушного микрокомпрессора. Барботирование ведется через пластиковую трубочку диаметром 5 мм в течение 5 с и прекращается за 1 с до отбора дозы.

1.2 Анализ нефти на мышьяк.

Контроль валового содержания мышьяка в нефти и нефтепродуктах является важной исследовательской задачей. Опыт применения ААС с ОА в этой области представлен в [7,8,12]. Сложность измерения сигнала атомной абсорбции мышьяка, с одной стороны, обусловлена

короткой длиной волны аналитической линии, где, как правило, велик уровень неселективного поглощения, а с другой – летучестью мышьяка, препятствующей пиролизу пробы при высоких температурах для отгонки матрицы. Поэтому требуется кропотливая химическая пробоподготовка.

Использование ДЗА значительно сокращает пробоподготовку и позволяет получить и измерить импульсы As в нефти. Температурно-временная программа работы атомизатора с зондом представлена табл. 1.1. Пример полученных сигналов дан на рис. 1.3. На регистрограмме сигнала первичной атомизации 15 мкл нефти (рис. 1.3а) видно, что действительно возникает сильное неселективное поглощение, вызывающее падение интенсивности лампы (кривая 1) до нуля, несмотря на использование потока аргона через печь. Оно приходится на спад импульса атомной абсорбции (кривая 2). В отсутствие потока аргона МГА-915 не измеряет первичный аналитический сигнал от этой пробы именно из-за чрезмерного неселективного поглощения. Вторичный импульс атомной абсорбции на рис. 1.3б получается испарением конденсата мышьяка с зонда. Этот сигнал формируется после стабилизации температуры печи и в отсутствие потока защитного газа. Благодаря фракционированию паров на зонде аналитический сигнал полностью свободен от неселективного поглощения. В единицах оптической плотности атомного пара амплитуда этого сигнала сравнительно невелика $D = \lg(1337/1070) = 0.097$ Б. Поэтому импульс заметно зашумлен. По амплитуде он меньше первичного сигнала, но равен ему по площади. Для других приготовленных нами эмульсий получают аналогичные регистрограммы. Поток аргона, применяемый на стадии первичной атомизации, уменьшает первичный сигнал в пять раз. Поэтому предел обнаружения мышьяка при использовании вторичного импульса находится на уровне 10 мкг/л.

Таблица 1.1 – Температурно-временная программа нагрева печи для ДЗА

Процесс	Температура и время выдержки (°C / с)	Расход аргона в полости печи (см ³ /мин)	Положение зонда над дном печи (мм)
Сушка	100 / 30	250	90
Пиролиз	130 / 20	250	90
Оценка нуля	130 / 5	250	90
Атомизация	2300 / 4	250	15
Очистка	2500 / 2	250	90
Пауза	25 / 10	0	90
Сушка	100 / 5	250	90
Оценка нуля	100 / 5	0	9
Атомизация	2200 / 7	0	6*
Очистка	2500 / 2	250	6
Пауза	25 / 50	0	90

* - нагрев зонда током в 20 условных единиц за 5 с

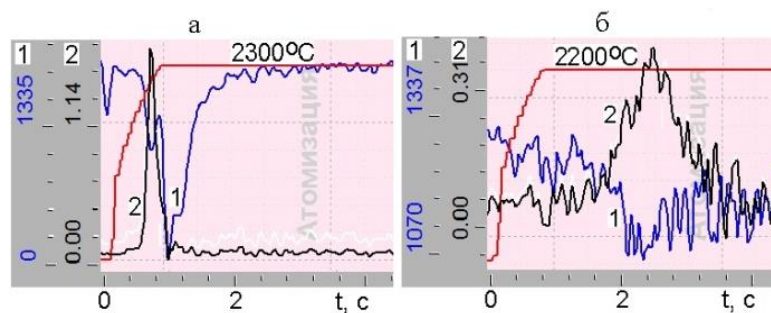


Рисунок 1.3 – Регистрограммы первичного (а) и вторичного (б) сигналов абсорбции мышьяка при ДЗА 15 мкл нефти; интенсивность лампы (1), сигнал атомной абсорбции (2), красная линия – температура печи

1.3 Анализ нефти на свинец и кадмий

Исследования фракционирования легколетучих микроэлементов на зонде при ДЗА нефти проводились на примере свинца и кадмия. Температурно-временная программа работы атомизатора представлена в табл.1.2.

Таблица 1.2 – Температурно-временная программа нагрева печи для ДЗА

Процесс	Длительность, с	Температура, °С	Расход аргона во внутренней полости печи, мл/мин	Положение зонда над дном печи, мм
Сушка	65	90	250	удален
Пиролиз1	50	400	250	удален
Пиролиз2	1	2100	250	10
Оценка нуля	10	100	0	удален
Атомизация	5	2100	0	1
Очистка	2	2500	250	1
Пауза	50	0	0	1

Свинец. Получения сигнала атомной абсорбции свинца в нефти при ОА в графитовой печи сильно затруднено [6]. Это иллюстрирует рис. 1.4, б, где показана регистрограмма атомизации 20 мкл нефти с добавкой 20 мкл стандартного раствора с концентрацией 20 мкг/л. Вследствие интенсивного фона сигнал атомной абсорбции (2) резко уходит в отрицательную область. Регистрограмма ДЗА этой же пробы дана на рис. 1.5, а в сравнении с холостым прожигом (б) и пробой нефти без добавки (в). Видно, что благодаря фракционированию паров на зонде, неселективного поглощения паров пробы практически нет. Зонд, частично перекрывая просвечивающий пучок, ослабляет его примерно в два раза. С таким фоном корректор в целом справляется, но все-таки возникает небольшое смещение базовой линии (2), которое при калибровке спектрометра учитывается в холостом измерении. Другие матричные помехи тоже отсутствуют. Это установлено методом стандартных добавок. Поэтому концентрацию свинца

можно определять по градуировочному графику, построенному по водным стандартным растворам. График линейен в рабочем диапазоне концентраций 2-250 мкг/л. Интегральные значения сигналов стандартных растворов при ДЗА в 1.5 раза больше, чем при ОА. Это обусловлено тем, что из-за высокой скорости нагрева печи и, соответственно, импульсного расширения газа при ОА происходит выброс паров наружу. Поэтому время пребывания в печи атомов, испарившихся с зонда в стационарных температурных условиях, несколько дольше, что в целом улучшает чувствительность и предел обнаружения в режиме ДЗА.

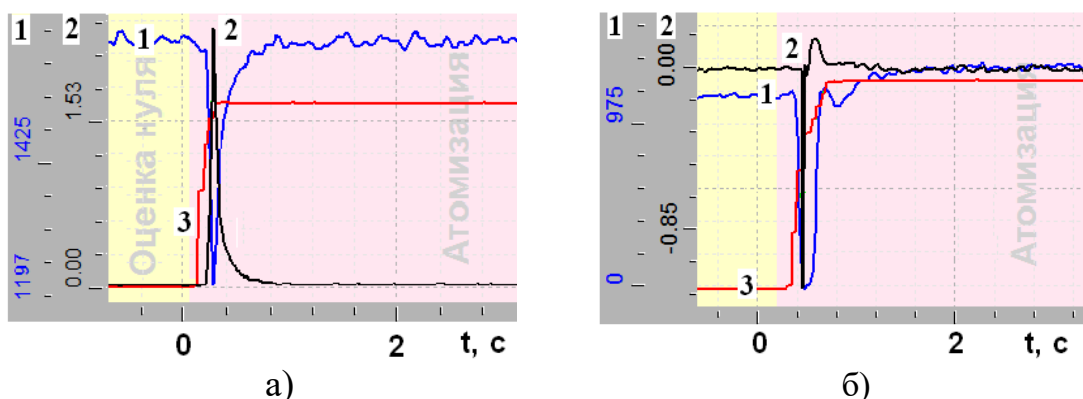


Рисунок 1.4 – Регистрограммы ОА 20 мкл стандартного раствора свинца 20 мкг/л без добавок (а) и с добавкой 20 мкл нефти (б): Обозначения как на рис. 3

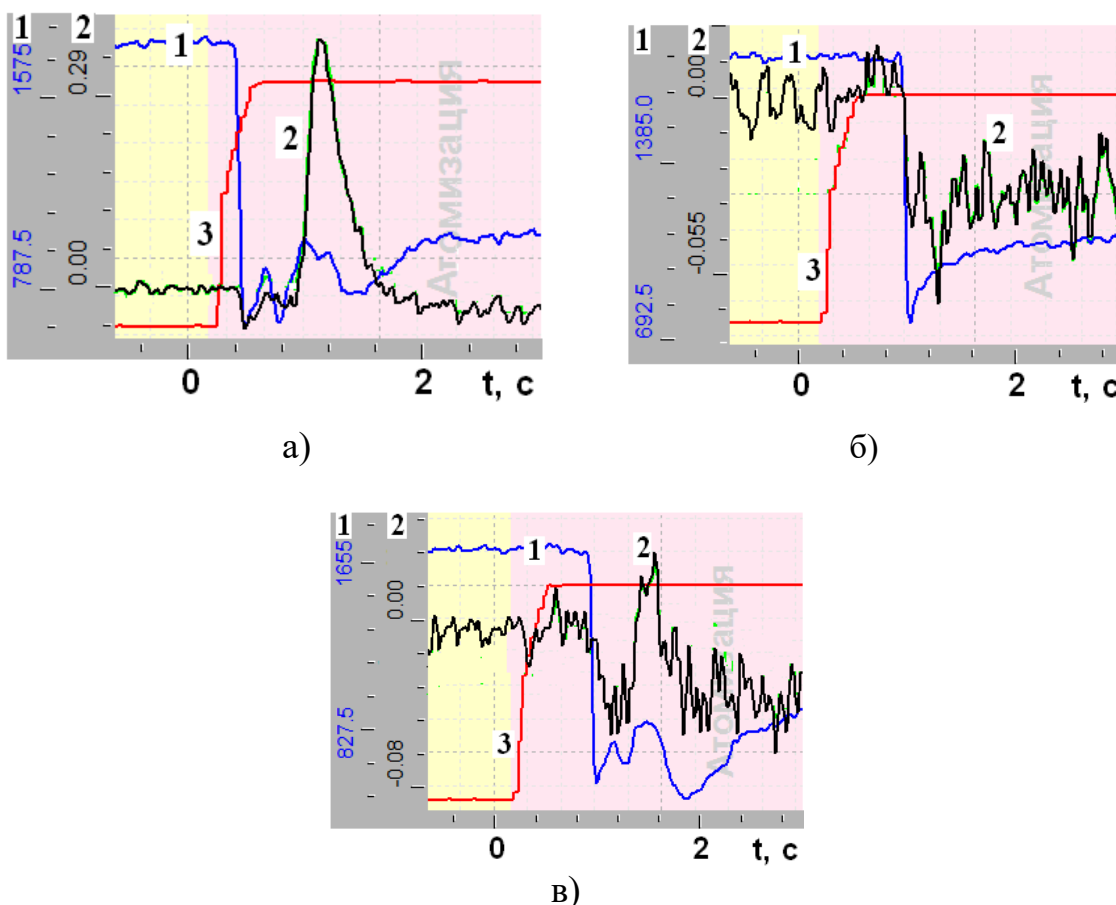


Рисунок 1.5 – Регистрограммы ДЗА свинца в 20 мкл нефти с добавкой 20 мкл раствора свинца 20 мкг/л (а), при холостом прожиге (б) и в 20 мкл нефти без добавки (в). Обозначения как на рис. 1.3

Кадмий. При ОА нефтяных проб неселективное поглощение на более короткой длине волны кадмия гораздо интенсивнее, чем у свинца на рис. 1.4б. Его также не удается скомпенсировать [7]. С помощью ДЗА неселективное поглощение практически полностью устраняется, однако депрессирующее влияние матрицы остается. Соответствующая регистраграмма 10 мкл нефти с добавкой 10 мкл стандартного раствора с концентрацией 2 мкг/л кадмия(II) показаны на рис. 1.6а. Заметно, что на спадающую часть импульса атомной абсорбции накладывается импульс неселективной абсорбции (минимум на синей линии (1)). Именно это обстоятельство сокращает длительность аналитического сигнала из-за связывания в газовой фазе атомов кадмия паром матрицы, которая частично осела на зонде после первичной атомизации и теперь снова испарилась. Рабочий диапазон концентраций, соответствующий линейному участку градуировочного графика, составляет от 1 до 40 мкг/л. Наклон графика одинаков для всех исследованных нами нефтяных продуктов. Это удобно для рутинной практики. Импульс атомной абсорбции от естественного содержания кадмия в 10 мкл нефти четко прописывается (рис. 1.6б).

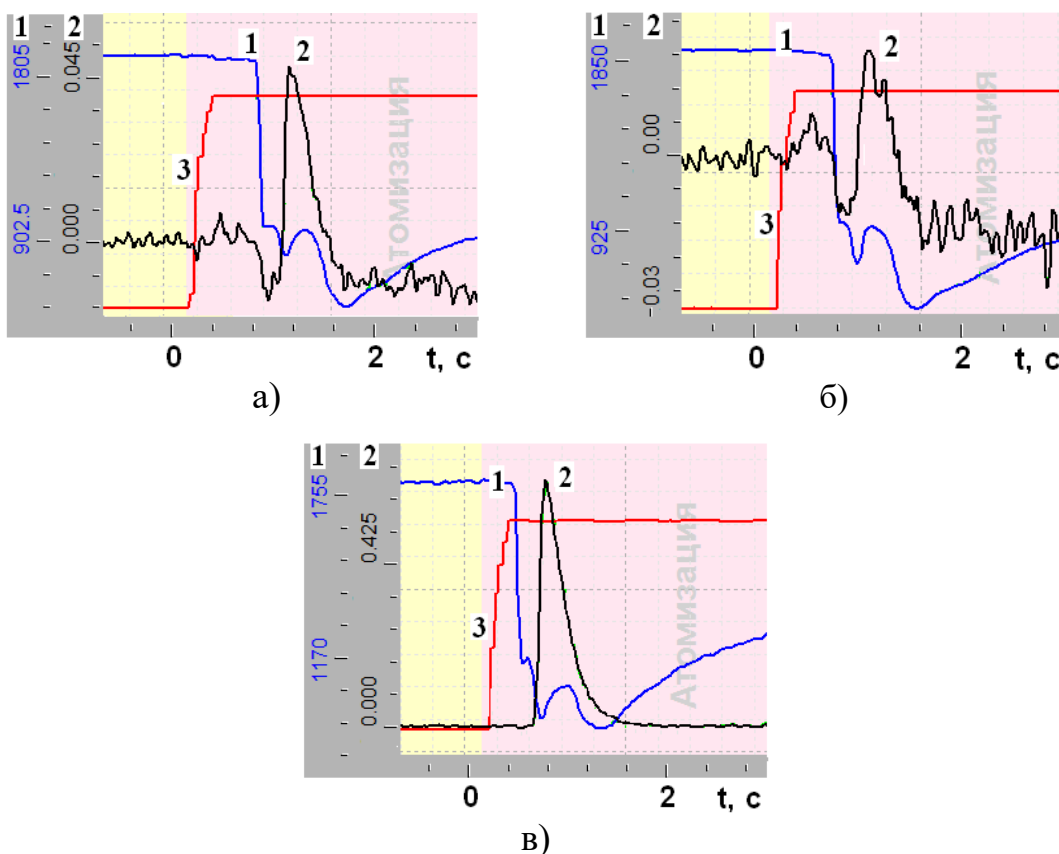


Рисунок 1.6 – Регистраграммы ДЗА кадмия в 10 мкл нефти с добавкой 10 мкл стандартного раствора кадмия 2 мкг/л (а), 0 мкл (б) и с добавкой 20 мкл раствора кадмия 20 мкг/л (в). Обозначения как на рис. 1.3

1.4 Выводы

Дополнительные устройства, поставляемые в комплекте с блоком зондовой атомизации «Атзонд-1», позволяют модернизировать атомно-абсорбционные спектрометры серии МГА-915 для осуществления анализа проб в виде суспензий и эмульсий нефтей и нефтепродуктов. Обеспечивается автоматическое дозирование в графитовый атомизатор, аргоновая защита температурного датчика, визуализация полости печи. Расширен диапазон определяемых концентраций, решена проблема выбора адекватных по матричному составу стандартных образцов за счет простых водных растворов элементов. Разработанные устройства пригодны для модернизации спектрометров других моделей. Целесообразность модернизации подтверждена возможностью применения ЭТААС с ДЗА для прямого анализа нефти на содержание мышьяка, свинца и кадмия. За счет исключения процедуры пробоподготовки время на проведение одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет несколько минут на элементопределение. Данный способ измерения упрощает и удешевляет анализ, повышает его точность. Предложенный подход перспективен для приборов с одновременной регистрацией нескольких элементов.

Глава 2. Выявление и устранение помех со стороны тонко структурированного неселективного поглощения при атомно-абсорбционном анализе нефтей, битумов и асфальтенов

Второй этап данной научно-исследовательской работы связан с выявлением и устранением помех со стороны тонко структурированного спектра неселективного поглощения, которое может возникать при анализе, например, высокосернистых нефтей, а также кремнийсодержащих битумов и асфальтенов. Это необходимо для того, чтобы определить способ автоматической компенсации неселективного поглощения в новом многоэлементном атомно-абсорбционном спектрометре с двухстадийной зондовой атомизацией, который должен быть построен на 4 этапе проекта. При отсутствии тонко структурированного фона можно будет обойтись упрощенным способом компенсации «по соседней нечувствительной линии». В противном случае ситуация существенно усложняется. На данном этапе необходимо изучить сигналы следующих элементов As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd в условиях двухстадийной зондовой атомизации.

Для решения данной задачи использовали спектрометр высокого разрешения со сплошным источником излучения непрерывного спектра CONTRAA-700 [9]. Благодаря специальной геометрии электрода ксеноновой короткодуговой лампы создается горячее активное пятно дуги («hot spot»), обеспечивающее высокую плотность излучения и непрерывную эмиссию по всему спектральному диапазону (190 - 900 нм). Таким образом, доступными становятся все спектральные линии для анализа без ограничений и в любой момент времени.

В спектрометре CONTRAA-700 применяется мал шумящий УФ-чувствительный полупроводниковый детектор (ПЗС- матричный детектор). Данный детектор определяет не только интенсивность на аналитической спектральной линии, но и в ее окрестностях 0.28 нм.

2.1 Экспериментальная часть

Использовали блок зондовой атомизации (ДЗА) Атзонд-1 фирмы Атзонд (Россия), установленный на атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA 700 высокого разрешения фирмы Analytik Jena (Германия) с графитовой печью поперечного нагрева и источником сплошного спектра – ксеноновой дуговой лампой. Зонд выполнен из вольфрамовой проволоки толщиной 0.6 мм. На рис. 2.1 показана подвижная штанга манипулятора с закрепленным на ней зондом (1) и запасным зондом (2). Для удобства установки зонда на штанге концы вольфрамовой проволоки, из которой он изготовлен, приварены к металлизированной с двух сторон текстолитовой пластине (2). Эта пластина с помощью направляющей вертикальной прорези легко вставляется в промежуток между плоскими латунными электроконтактами и поджимается винтом (3). По проводам (4) подводится электрический ток для нагрева зонда. Основное U-образное тело зонда загнута вертикально вниз, чтобы электроконтакты находились в стороне от струи паров, бьющей

из дозирочного отверстия вверх. Длина штанги регулируется при юстировке кончика зонда относительно дозирочного отверстия. Держатель зонда имеет пластинчатый вертикальный амортизатор (5) на случай промаха зонда в дозирочное отверстие печи при юстировке.

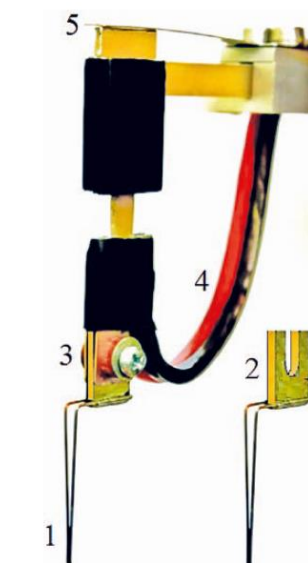


Рисунок 2.1 – Штанга манипулятора Атзонд-1 с закрепленным на ней вольфрамовым зондом (1) и запасным зондом с направляющей электроконтактной пластиной (2). (3) – пластинчатые электроконтакты с поджимным винтом, (4) – токоподводящий провод для нагрева зонда и (5) – пластинчатый вертикальный амортизатор штанги

Исследовали пробы нефти. В печь дозировали 10 мкл пробы. В случаях исследований поведения паров Fe, Cu, Pb, Cd, As при атомизации нефти, использовали искусственную добавку 20 нг перечисленных элементов. Использовали аналитические линии As - 193,7 нм, Cu - 324,7 нм, Zn - 213,9 нм, Al - 309,3 нм, Fe - 248,3 нм, Pb - 217 нм, Cd - 228,8 нм.

Температурно-временная программа атомизатора представлена в таблице 2.1. Программа состоит из типичных шагов высушивания и пиролиза пробы на стенке печи (шаги № 1-2). В это время зонд находится в стороне от дозирочного отверстия печи. Защитным газом служил аргон высокой чистоты. Шаги № 3-4 нужны для первичной атомизации пробы и очистки печи соответственно. Температура атомизации подбирались оптимально для каждого исследуемого элемента. Далее атомизатор охлаждается (№5) и производится измерение базовой линии (№6). Вторичная атомизация с зонда осуществляется на стадии №7, зонд находится непосредственно в дозирочном отверстии и при этом дополнительно нагревается пропусканием электротока. Пары частиц с зонда поступают уже в равномерно нагретый атомизатор и происходит регистрация сигнала. Далее зонд и атомизатор очищаются, и после охлаждения зонд возвращается в исходное положение.

Таблица 2.1 – Температурно-временная программа атомизатора для ДЗА

	Процесс	Температура и время выдержки (°C/c)	Расход аргона в полости печи (см ³ /мин)	Положение зонда над дном печи (мм)
1	Сушка	110 / 30	250	90
2	Пиролиз	350 / 20	250	90
3	Атомизация	1300 (Zn), 1500(Pb, Cd), 2200(As), 2400(Fe, Cu), 2500(Al) / 4	250	15
4	Очистка	2500 / 3	250	90
5	Пауза	350 / 10	250	90
6	Оценка нуля	350 / 5	0	90
7	Атомизация	1300 (Zn), 1500(Pb, Cd) / 5, 2200(As), 2400(Fe, Cu), 2500(Al) / 7	0	6 (нагрев)
8	Очистка	2500 / 4	250	6
9	Пауза	25 / 50	0	90

2.2 Спектры абсорбции микроэлементов при атомизации нефти

Медь. На рисунке 2.2 представлены сигналы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой 10 нг меди, так как в исходной нефти естественное содержание было ниже предела обнаружения. Сигнал неселективного поглощения на первой секунде не мешает детектированию аналитического сигнала, который наблюдается со 2 по 4 секунду. Видно, что атомный сигнал свободен от помех в отличие от сигнала при одностадийной атомизации без использования модификатора.

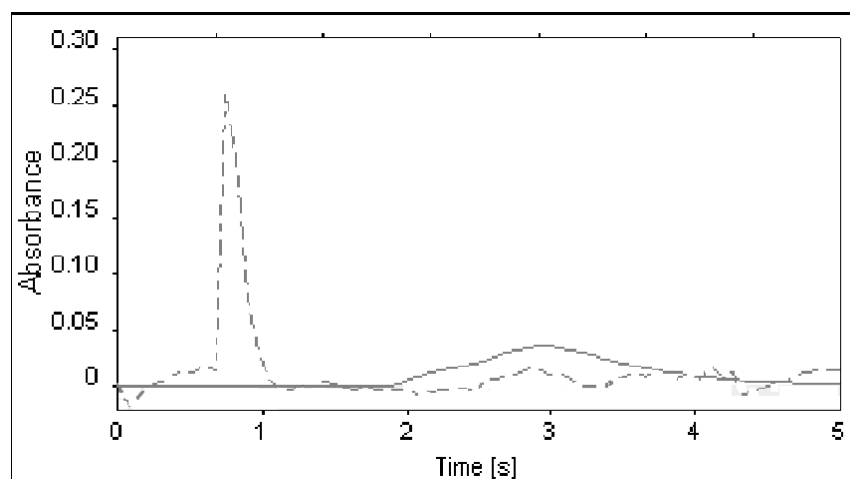


Рисунок 2.2 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг меди. Сплошная линия - атомное поглощение, пунктирная линия - неселективное поглощение.

Рассмотрим трехмерный спектр вблизи аналитической линии меди (рис. 2.3). На рисунке 2.3а заметно значительное валовое широкополосное поглощение с одиноковой амплитудой по

всем пикселям. Спектрометр позволяет автоматически вычлест широкополосную составляющую спектра и наблюдать отдельно атомный сигнал меди на рис 2.3б. Видно, что тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.4 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. На регистрограмме 2.4а валовое поглощение ровное, тонкая структура отсутствует. Регистрограмма на рис. 2.4б показывает отсутствие других атомных поглощений вблизи аналитической линии меди.

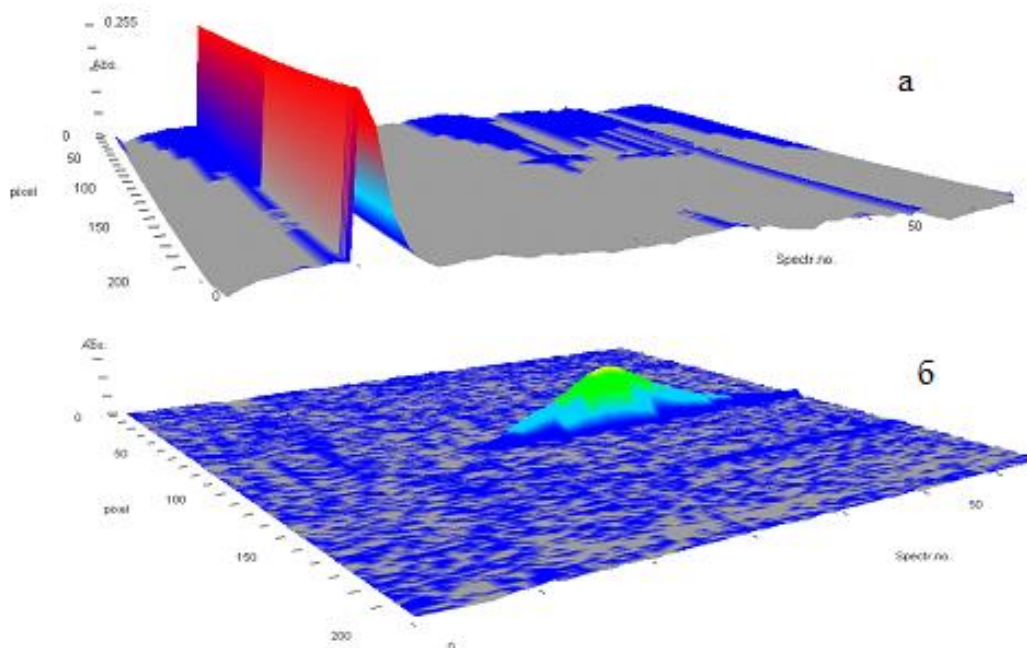


Рисунок 2.3 – Сигналы пробы нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием линейки из 200 пикселей (0.28 нм)

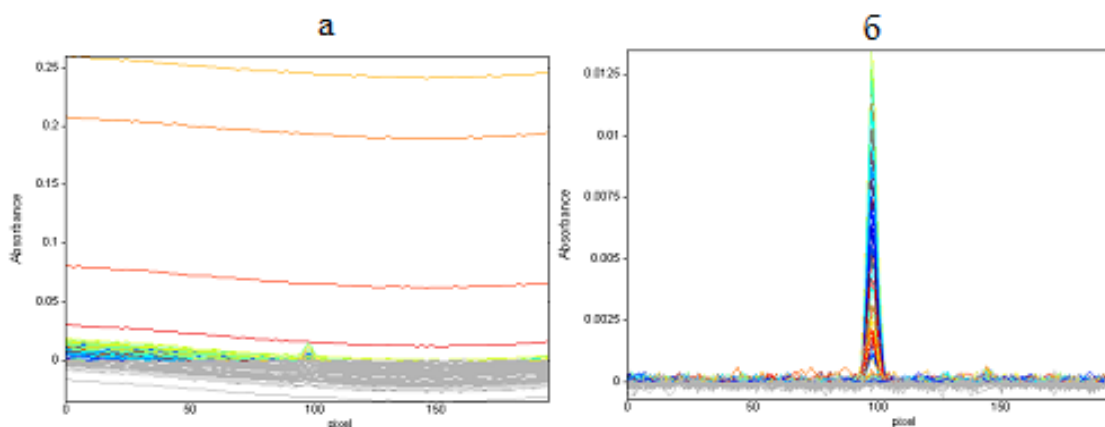


Рисунок 2.4 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии меди (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Цинк. На рисунке 2.5 представлен аналитический сигнал цинка, полученные при атомизации 20 мкл нефти с использованием двухстадийной зондовой атомизацией. Сигнал неселективного поглощения совпадает по времени с аналитическим сигналом. Его амплитуда 0,35 ед. абсорбции, что не критично для автоматической коррекции фона спектрометра. Получаем свободный от помех атомный сигнал Zn (рис. 2.5, сплошная линия).

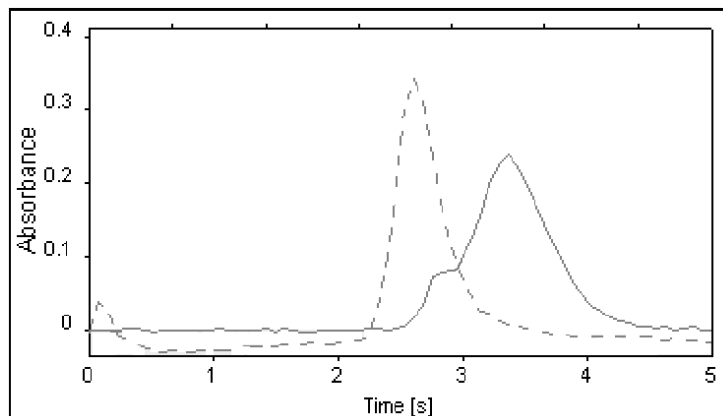


Рисунок 2.5 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти. Сплошная линия - атомное поглощение Zn, пунктирная линия - неселективное поглощение.

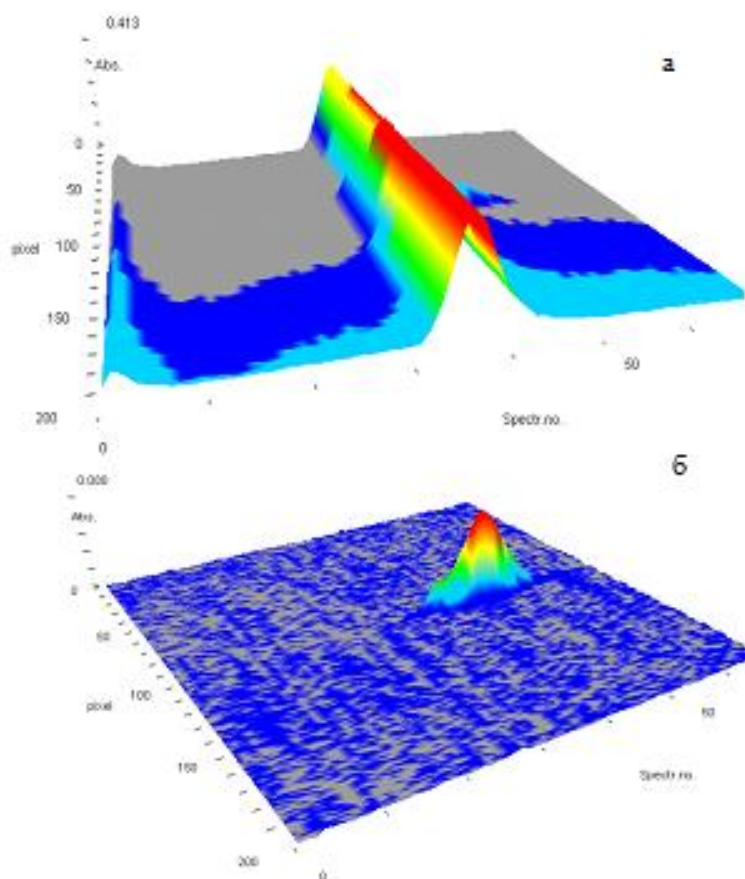


Рисунок 2.6 – Сигналы Zn в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

На рисунке 2.6 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии Zn. Фоновое поглощение имеет равную широкополосную структуру (рис. 2.6а) и спектрометр позволяет автоматически вычесть эту составляющую спектра и наблюдать отдельно атомный сигнал цинка (рис. 2.6б). Тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.7 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. Регистрограмма 2.7а подтверждает, что валовое поглощение ровное, тонкая структура отсутствует, а регистрограмма на рис. 2.7б показывает отсутствие других атомных поглощений вблизи аналитической линии цинка.

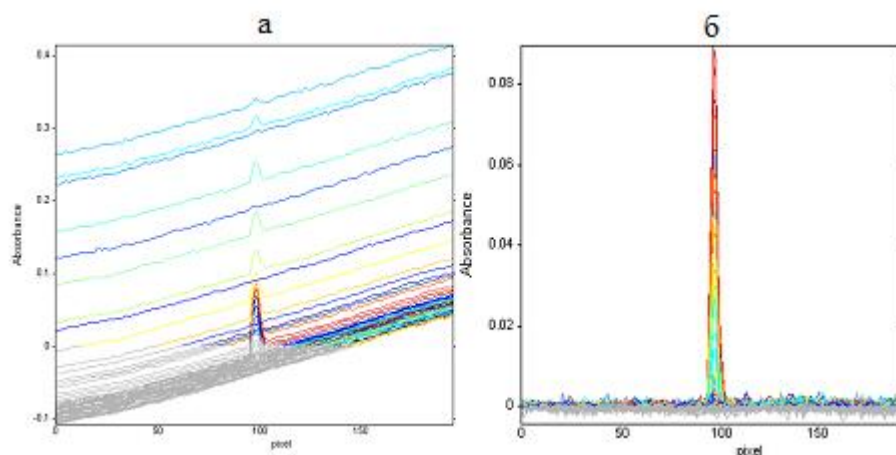


Рисунок 2.7 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии цинка (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Свинец. На рисунке 2.8 представлены сигналы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой 10 нг свинца, так как в исходной нефти естественное содержание было ниже предела обнаружения. Пунктирная кривая является результатом расчета суммарной абсорбции фонового поглощения с усреднением по всем пикселям. Поэтому базовая линия этого сигнала может немного смещаться относительно нуля, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Видно, что атомный сигнал свободен от помех, а неселективное поглощение практически отсутствует.

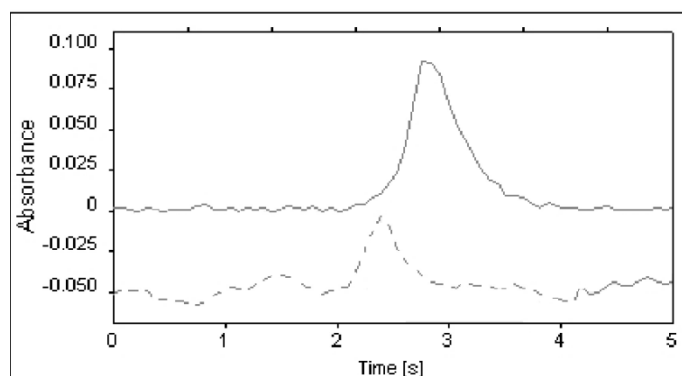


Рисунок 2.8 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг свинца. Сплошная линия - атомное поглощение, пунктирная линия - неселективное поглощение.

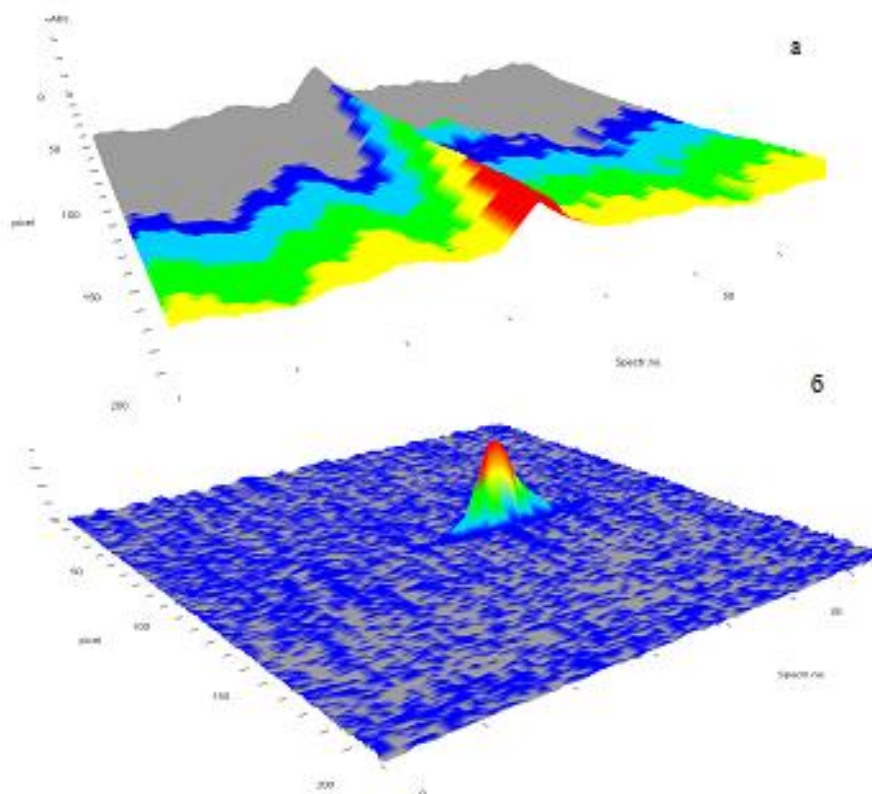


Рисунок 2.9 – Сигналы Pb в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

На рисунке 2.9 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии Pb. Фоновое поглощение имеет широкополосную структуру (рис. 2.9а) и спектрометр позволяет автоматически вычесть эту составляющую спектра и наблюдать отдельно атомный сигнал цинка (рис 2.9б). Тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.10 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. Регистрограмма 2.10а подтверждает, что тонкая структура отсутствует, а регистрограмма на рис. 2.10б показывает отсутствие других атомных поглощений вблизи аналитической линии свинца.

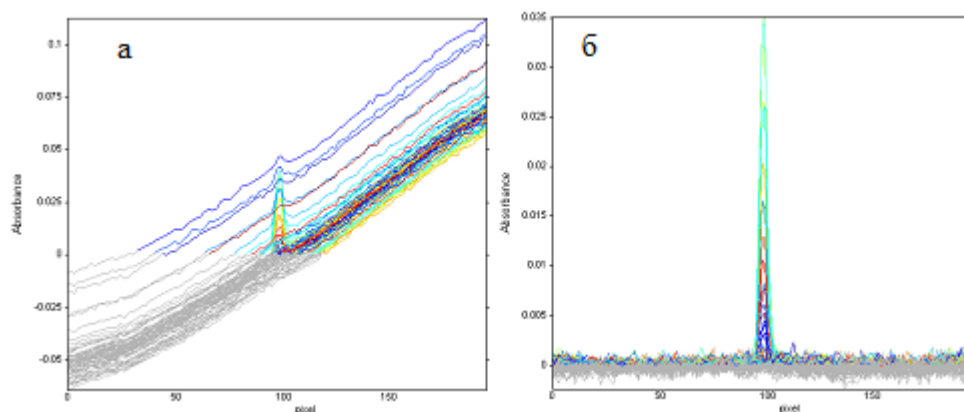


Рисунок 2.10 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии свинца(100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Кадмий. На рисунке 2.11 представлены сигналы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой 10 нг кадмия, так как в исходной нефти естественное содержание было ниже предела обнаружения. Пунктирная кривая является результатом расчета суммарной абсорбции фонового поглощения с усреднением по всем пикселям. Поэтому базовая линия этого сигнала может немного смещаться относительно нуля, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Видно, что атомный сигнал свободен от помех, а неселективное поглощение полностью отсутствует.

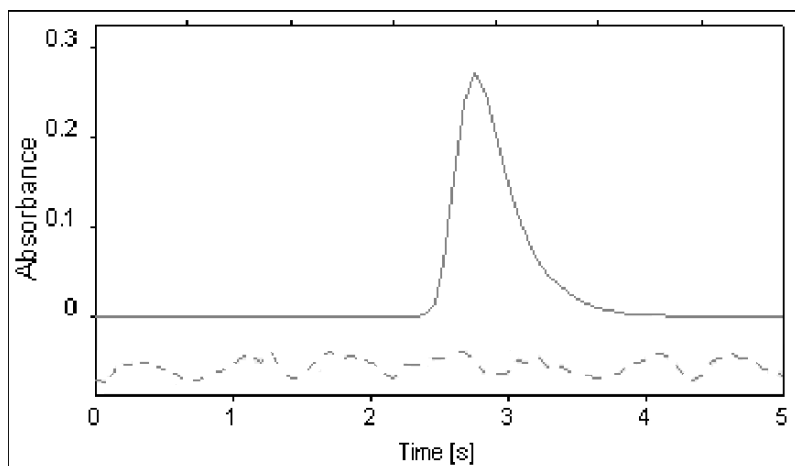


Рисунок 2.11 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг кадмия. Сплошная линия - атомное поглощение, пунктирная линия - неселективное поглощение.

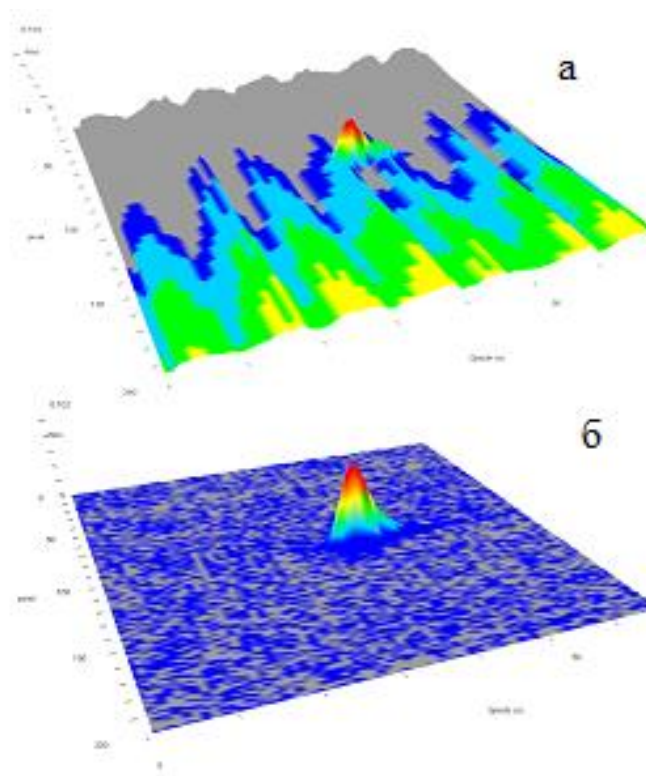


Рисунок 2.12 – Сигналы Cd в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

На рисунке 2.12 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии Cd. Фоновое поглощение отсутствует (рис. 2.12а). Спектрометр позволяет автоматически корректировать колебания интенсивности источника и наблюдать отдельно на рисунке 2.12б атомный сигнал кадмия. Тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.13 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. Регистрограмма 2.13а подтверждает, что тонкая структура отсутствует, а регистрограмма на рис. 2.13б показывает отсутствие других атомных поглощений вблизи аналитической линии кадмия.

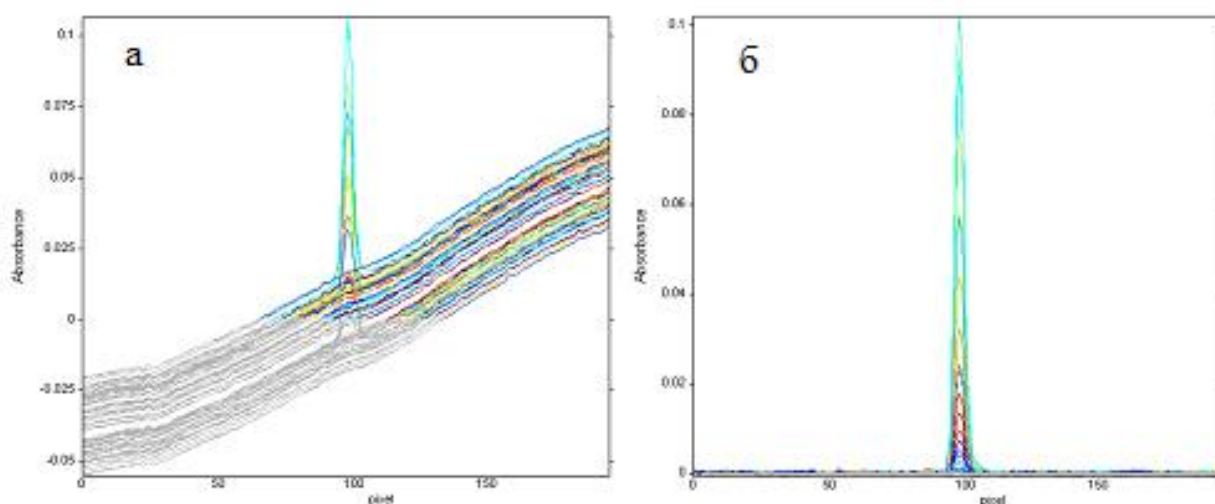


Рисунок 2.13 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии кадмия (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Железо. На рисунке 2.14 представлены сигналы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой 10 нг железа, так как в исходной нефти естественное содержание было ниже предела обнаружения. Сигнал железа получается более затянутый. Время его испарения с зонда около 5 с. Неселективное поглощение отсутствует.

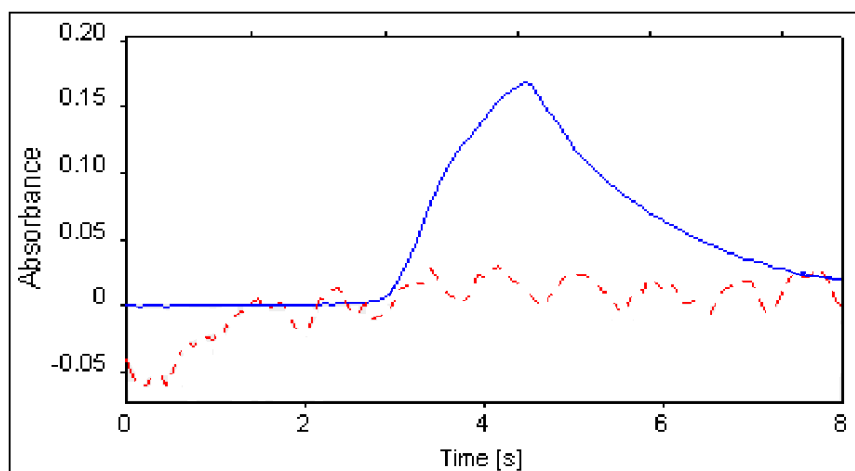


Рисунок 2.14 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти с добавкой 10 нг железа. Сплошная линия - атомное поглощение, пунктирная линия - неселективное поглощение.

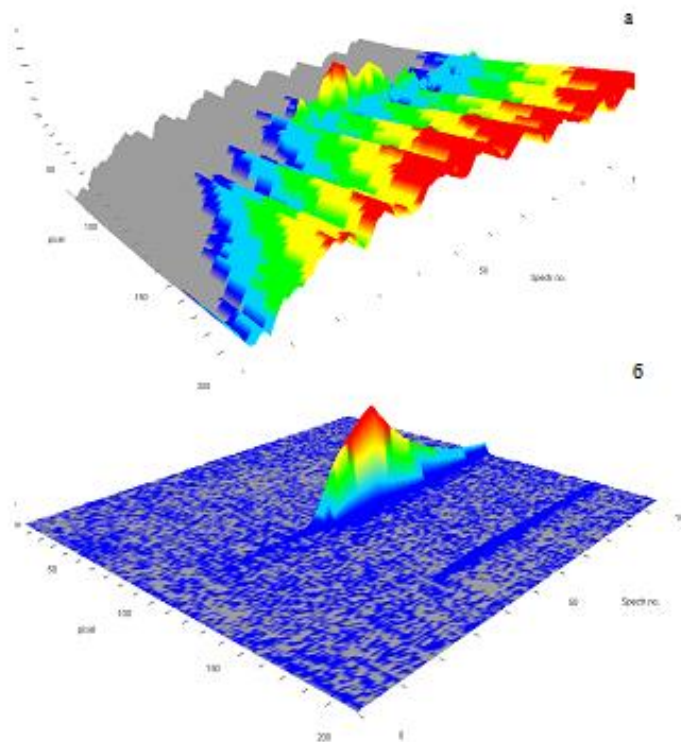


Рисунок 2.15 – Сигналы Fe в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

На рисунке 2.15 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии Fe. Фоновое поглощение отсутствует (рис. 2.15а). Спектрометр позволяет автоматически корректировать колебания интенсивности источника и наблюдать отдельно (рис 2.15б) атомный сигнал железа. Тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.16 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. Регистрограмма 2.16а подтверждает, что тонкая структура отсутствует. Согласно банку спектральных данных прибора [24] второй низкий пик абсорбции на рисунке 2.16б характерен линии железа 248.419 нм.

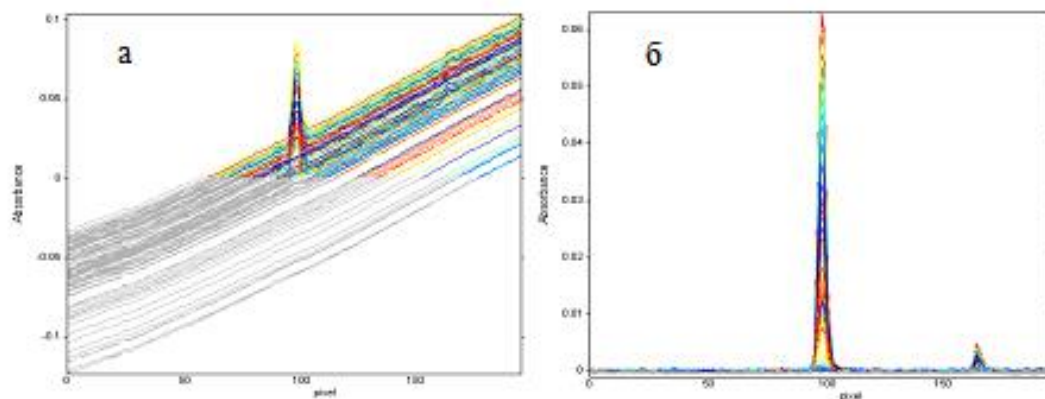


Рисунок 2.16 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии железа (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Алюминий. Аналитический сигнал алюминия, полученные при атомизации 20 мкл нефти, представлен на рисунке 2.17. Из рисунка видно, что неселективное поглощение отсутствует. Атомный сигнал Al свободен от помех.

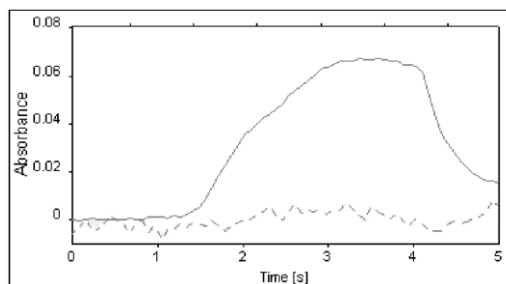


Рисунок 2.17 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти. Сплошная линия - атомное поглощение Al, пунктирная линия - неселективное поглощение.

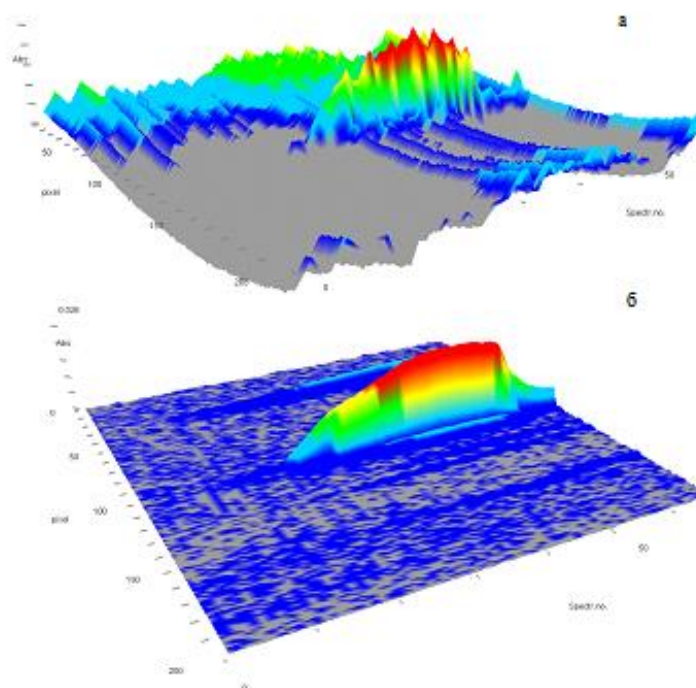


Рисунок 2.18 – Сигналы Al в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

На рисунке 2.18 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии Al. Фоновое поглощение отсутствует (рис. 2.18а). Спектрометр позволяет автоматически корректировать колебания интенсивности источника и наблюдать отдельно (рис 2.18б) атомный сигнал алюминия. Тонко структурированное неселективное поглощение отсутствует. Рисунок 2.19 позволяет подробно рассмотреть спектр в окрестностях аналитической линии. Регистрограмма 2.19а подтверждает, что тонкая структура отсутствует. Согласно справочным данным прибора [24] рядом с резонансной линией поглощения алюминия на 309,271 нм имеется его соседняя линия 309,284 нм. Так же, на 40 пикселе, мы можем наблюдать линию V 309,144 нм. При этом тонко структурированное фоновое поглощение отсутствует.

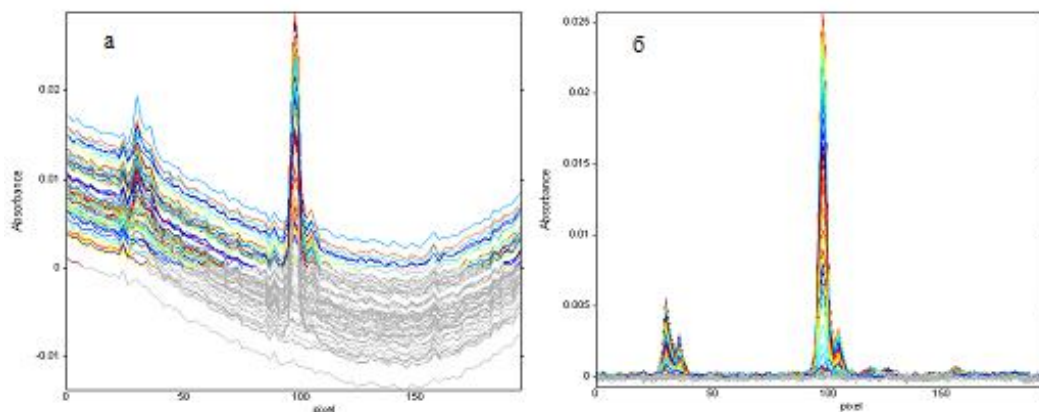


Рисунок 2.19 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии алюминия (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

Мышьяк. На рисунке 2.20 представлены сигналы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой 10 нг мышьяка, так как в исходной нефти естественное содержание было ниже предела обнаружения. Пунктирная кривая является результатом расчета суммарной абсорбции фонового поглощения с усреднением по всем пикселям. Поэтому базовая линия этого сигнала может немного смещаться относительно нуля, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Видно, что атомный сигнал свободен от помех, а неселективное поглощение практически отсутствует.

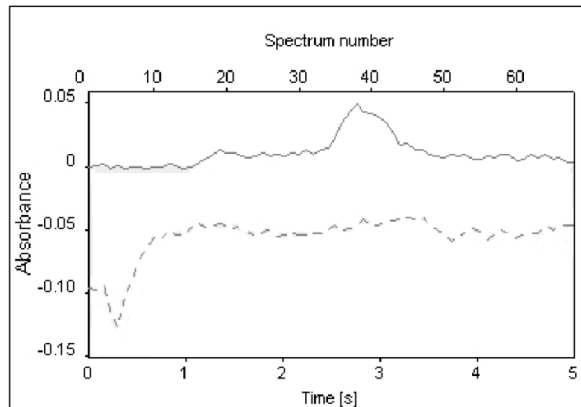


Рисунок 2.20 – Сигналы, полученные при атомизации 20 мкл нефти с добавкой 10 нг мышьяка. Сплошная линия - атомное поглощение, пунктирная линия - неселективное поглощение.

Согласно данным [24] аналитическая линия мышьяка находится в диапазоне сильных молекулярных полос поглощения РО с выраженной тонкой структуры, которая может вызвать серьезные проблемы при испарении в атомизаторе. На рисунке 2.21 представлен трехмерный спектр вблизи аналитической линии As. Спектрометр позволяет автоматически вычистить широкополосную составляющую спектра с колебаниями интенсивности источника и наблюдать отдельно на рис 2.21б и 2.22б, только его тонкую структуру.

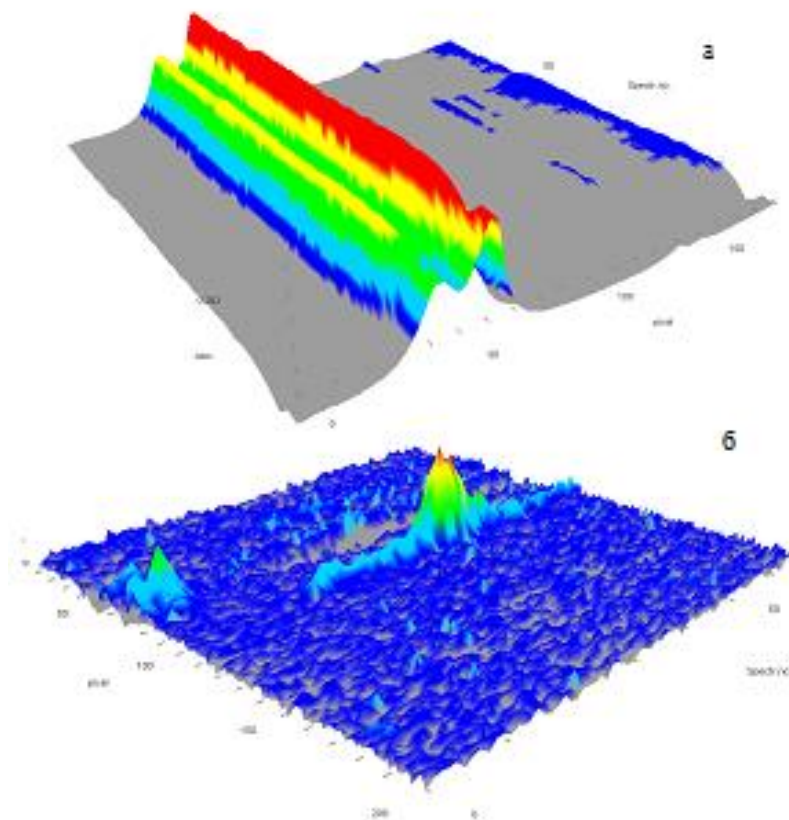


Рисунок 2.21 – Сигналы As в пробе нефти в виде спектра валовой (а) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (б) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

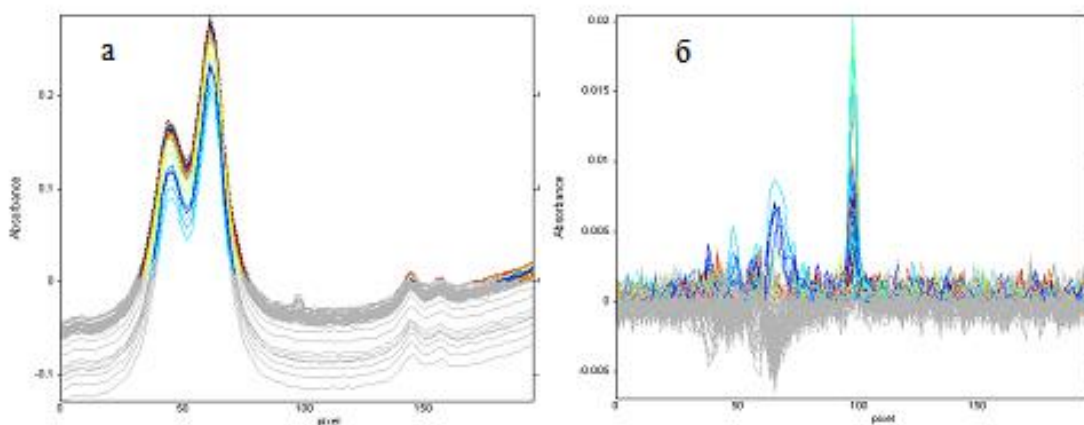


Рисунок 2.22 – Спектр абсорбции в окрестности аналитической линии мышьяка, (100-й пиксель), а- валовое поглощение, б- атомное поглощение

2.3 Выводы

Исследование поведения сигналов от микроэлементов Al, As, Cu, Zn, Fe, Pb, Cd в пробах нефти показало отсутствие сверхтонкого спектрального неселективного поглощения при двухстадийной зондовой атомизации. Таким образом в новом спектрометре для одновременного многоэлементного анализа нефтей и нефтепродуктов можно будет применять коррекцию неселективного поглощения по упрощенному методу «соседней нечувствительной линии».

Глава 3. Составление универсальной температурно-временной программы нагрева кюветы и зонда для одновременного многоэлементного АА анализа нефти, битумов и асфальтенов

Для функционирования одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра с двухстадийной зондовой атомизацией проб нефтей и нефтепродуктов, который должен быть построен на 4-м этапе проекта, необходимо составить универсальную температурно-временную программу работы атомизатора. Для этого необходимо провести оптимизацию аналитических сигналов следующих элементов As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd, которые наиболее часто определяют в нефтях и нефтепродуктах. Поскольку атомизаторы делятся на два типа по способу нагрева: печи с продольным и с поперечным нагревом, то оптимизация проведена на разных моделях спектрометров МГА-915МД, ААС-30 и CONTRAA700 с соответствующими атомизаторами. С помощью спектрометра CONTRAA700 и его уникального спектрального разрешения нами было установлено отсутствие тонко структурированного неселективного спектра поглощения при атомизации нефтяных проб (см. главу 2).

Для решения поставленной задачи необходимо провести исследование зависимости сигналов As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd от температуры атомизации и выбрать одно приемлемое для всех значение. Исследуемую группу элементов можно поделить на две группы: свинец, кадмий, цинк – как легколетучие элементы, с невысокой температурой атомизации (1300-1500°C) и медь, железо, алюминий, мышьяк – как среднелетучие элементы, с температурой атомизации (1700-2400°C). Задача осложнена тем, что повышение температуры атомизации обычно снижает аналитический сигнал легколетучих элементов, например, из-за перегрева зонда и, как следствие, потери сконденсированного аналита. Также возрастают диффузионные потери атомного пара из печи. В качестве приемлемой альтернативы можно рассмотреть две отдельные программы работы атомизатора для последовательного определения сначала группы легколетучих элементов, а затем группы среднелетучих элементов.

3.1 Экспериментальная часть

Имеется две основные модификации графитовых атомизаторов – трубчатые атомизаторы с продольным и с поперечным нагревом. Особенностью продольно нагреваемых атомизаторов (рис. 3.1а) является выраженная неизотермичность по длине – благодаря охлаждаемым контактам температура на концах атомизатора значительно (на сотни градусов) ниже температуры в центре (рис.3.1а, вставка). По этой причине во многих случаях анализ осложняется дополнительными помехами со стороны компонентов пробы, например, химическими влияниями или высоким уровнем неселективного сигнала. В настоящее время стали широко применяться атомизаторы поперечного нагрева с интегрированной платформой (Transversely Heated Graphite Atomizer, THGA), которые обеспечивают практически равномерный нагрев атомизатора по его длине (рис.

3.1б). Во многих случаях они более устойчивы к матричным помехам по сравнению с продольно нагреваемыми атомизаторами.

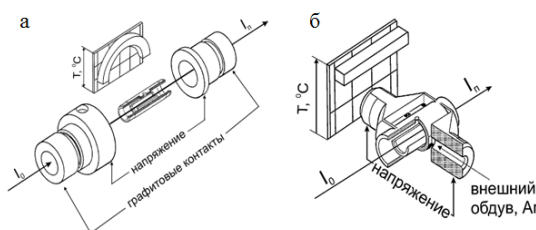


Рисунок 3.1 – Электротермический трубчатый графитовый атомизатор с продольным (а) и с поперечным (б) нагревом. Вставка к рисункам иллюстрирует распределение температуры стенок атомизатора по его длине.

Эксперименты проводили на трех атомно-абсорбционных спектрометрах. Спектрометры ААС-30 (Карл-Цейс-Иена, Германия) и МГА-915МД (Люмэкс, Россия) с графитовой печью продольного нагрева, но с разными устройствами компенсации неселективного поглощения. ААС-30 с дейтериевым корректором фона, а МГА-915МД с корректором фона на основе эффекта Зеемана в постоянном магнитном поле. Третий спектрометр ContrAA 700 (Analytik Jena, Германия) с графитовой печью поперечного нагрева.

Спектрометры оснастили приставкой АТЗОНД-1 (ООО Атзонд, Россия) для работы в режиме двухстадийной зондовой атомизации. Ее монтаж и настройка описаны в [23]. U-образный зонд длиной 40 мм изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.6 мм.

Исследовали пробы нефти. В печь дозировали 10 мкл неразбавленной пробы. В случаях исследований поведения паров Fe, Cu, Pb, Cd, As при атомизации нефти, использовали искусственную добавку 20 нг перечисленных элементов из водного стандарта. Регистрировали атомную абсорбцию на аналитических линиях As - 193,7 нм, Cu - 324,7 нм, Zn - 213,9 нм, Al - 309,3 нм, Fe - 248,3 нм, Pb - 217 нм, Cd - 228.8 нм.

Температурно-временные программы работы атомизаторов для всех видов спектрометров будут представлены в следующей главе для каждого из перечисленных выше элементов.

3.2 Температурно-временные программы атомизатора с зондом для атомизации элементов

Свинец. Оптимальная температура атомизации свинца в поперечно нагреваемом атомизаторе 1500 °С, в продольно нагреваемом - 1700 °С. В таблице 3.1 представлена температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.2 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. При варьировании температуры атомизации, покажем, как меняется сигнал в поперечно нагреваемом атомизаторе с двухстадийной зондовой атомизацией. Соответствующая регистрограмма сигнала, полученная при атомизации пробы нефти с добавкой Pb при температуре 1500 °С, представлена на рис 3.2. Интегральное значение этого аналитического сигнала составило 0.06 с.

Таблица 3.1 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas		Inj.	E/P
			[°C]	[°C/s]	[s]	[s]	Purge	Add.		
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop		
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop		
3		Pyrolysis	350	50	20	24.8	Max	Stop		
4		Pyrolysis	1500	1500	5	5.8	Max	Stop		
5		Pyrolysis	2200	1500	3	3.5	Max	Stop		
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop		
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop		
8		Atomize	1500	1500	5	5.8	Stop	Stop		
9		Clean	2200	1500	4	4.5	Max	Stop		

Таблица 3.2 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	6.0	2000	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	100	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	2000	Выключен	Включен
✓	Очистка	4.0	2500	Большой	Включен
✓	Пауза	60.0	0	Большой	Включен

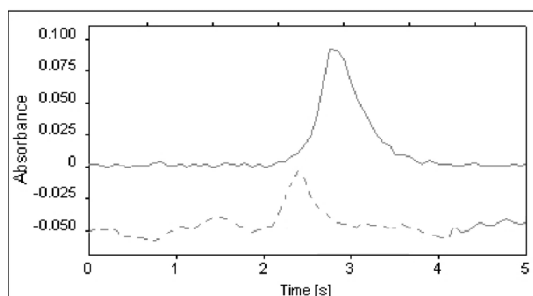


Рисунок 3.2 – Сигналы, полученные при температуры атомизации 1500 °C 20 мкл нефти с добавкой 10 нг свинца. Сплошная линия - атомное поглощение свинца, пунктирная линия - неселективное поглощение.

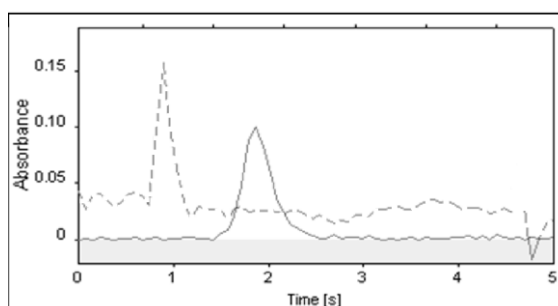


Рисунок 3.3 – Сигналы, полученные при температуры атомизации 2000 °C. Сплошная линия - атомное поглощение свинца, пунктирная линия - неселективное поглощение.

На рисунке 3.3 представлены сигналы свинца, полученные при температуре атомизации 2000°С. Интегральное значение атомной абсорбции уменьшилось по сравнению со значением при 1500 °С, и составило 0.04 с.

Дальнейшее повышение температуры атомизации приводит к уменьшению сигнала свинца, и при температуре 2400 °С он полностью исчезает. Это связано с тем, что зонд на стадии улавливания перегревается и теряет сконденсировавшиеся на нем легколетучие элементы типа свинца.

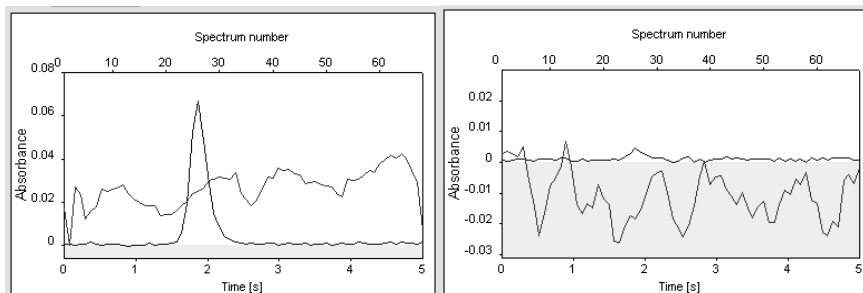
Кадмий. Оптимальная температура атомизации кадмия в поперечно нагреваемом атомизаторе 1300 °С, а в продольно нагреваемом - 1500 °С. В таблице 3.3 представлена температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.4 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Регистрограммы, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой Cd, представлены на рис. 3.5 и рис. 3.6. Увеличение температуры атомизации до 2000 °С приводит к исчезновению аналитического сигнала (см. рис. 3.5б).

Таблица 3.3 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas		Inj.	E/P
			[°C]	[°C/s]			Purge	Add.		
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop		
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop		
3		Pyrolysis	350	50	10	14.8	Max	Stop		
4		Pyrolysis	1300	1500	5	5.6	Max	Stop		
5		Pyrolysis	2450	1500	3	3.8	Max	Stop		
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop		
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop		
8		Atomize	1300	1500	5	5.6	Stop	Stop		
9		Clean	2450	1500	4	4.8	Max	Stop		

Таблица 3.4 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	5.0	1500	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	10.0	0	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	1500	Выключен	Включен
✓	Очистка	3.0	2000	Большой	Включен
✓	Пауза	70.0	0	Большой	Включен



а

б

Рисунок 3.5 – Сигналы абсорбции, полученные при атомизации 20 мкл нефти с добавкой 10 нг кадмия в поперечно нагреваемом атомизаторе: а) температура атомизации 1500 °С, б) температура атомизации 2000 °С. Сигнал атомной абсорбции кадмия начинается от нуля.

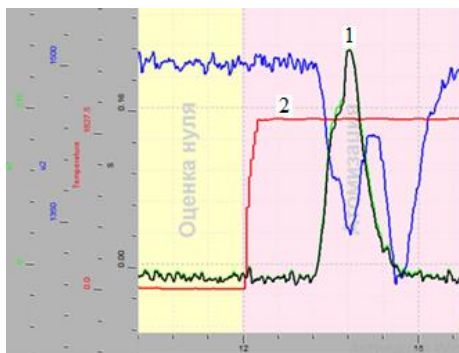


Рисунок 3.6 – Сигнал, полученный при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг кадмия в продольно нагреваемом атомизаторе на МГА-915МД. Температура атомизации 1500 °С. Импульс атомной абсорбции помечен цифрой 1, а температура печи цифрой 2.

Цинк. Оптимальная температура атомизации цинка в поперечно нагреваемом атомизаторе -1300°С, а в продольно нагреваемом - 1500 °С. В таблице 3.5 представлена температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.6 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Регистрограмма, полученная в продольно нагреваемом атомизаторе от пробы нефти, представлена на рис. 3.7. Интегральное значение атомной абсорбционности составило 0.06 с. Увеличение температуры атомизации до 2000 °С приводит к уменьшению интегрального значения сигнала до 0.04 с. При температуре 2400 °С значение падает до 0.02 с. Однако сигнал свободен от помех, и хорошо регистрируется.

Таблица 3.5 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas	
			[°C]	[°C/s]	[s]		[s]	Purge
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop
3		Pyrolysis	350	50	20	24.8	Max	Stop
4		Pyrolysis	1300	1500	5	5.6	Max	Stop
5		Pyrolysis	2400	1500	3	3.7	Max	Stop
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop
8		Atomize	1300	1500	5	5.6	Stop	Stop
9		Clean	2400	1500	4	4.7	Max	Stop

Таблица 3.6 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	6.0	2000	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	100	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	2000	Выключен	Включен
✓	Очистка	4.0	2500	Большой	Включен
✓	Пауза	60.0	0	Большой	Включен

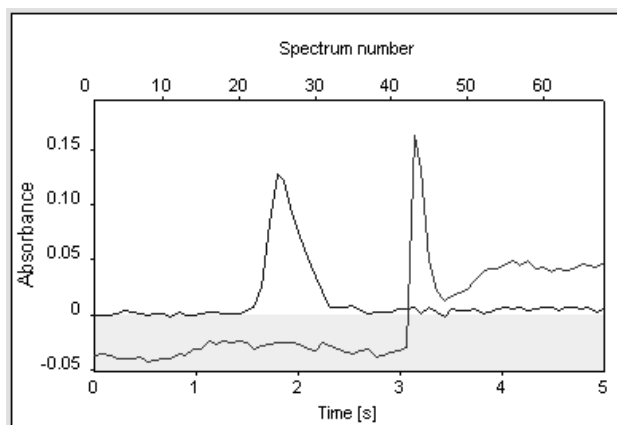


Рисунок 3.7 – Сигналы абсорбции Zn от 20 мкл нефти, полученный в поперечно нагреваемом атомизаторе при температуре атомизации 1300 °С. Атомная абсорбционность начинается от нуля

Алюминий. Оптимальная температура атомизации алюминия в поперечно нагреваемом атомизаторе -2400°C, а в продольно нагреваемом - 2600 °С. В таблице 3.7 представлена температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.8 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Регистрограмма абсорбции, полученная в поперечно нагреваемом атомизаторе от пробы нефти, представлена на рис. 3.8. Сигнал атомной абсорбции алюминия свободен от помех, и хорошо регистрируется.

Таблица 3.7 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas	
			[°C]	[°C/s]	[s]	[s]	Purge	Add.
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop
3		Pyrolysis	350	50	20	24.8	Max	Stop
4		Pyrolysis	2400	1500	5	6.4	Max	Stop
5		Pyrolysis	2500	1500	3	3.1	Max	Stop
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop
8		Atomize	2400	1500	5	6.4	Stop	Stop
9		Clean	2500	1500	4	4.1	Max	Stop

Таблица 3.8 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	6.0	2700	Выключен	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	100	Выключен	Включен
✓	Атомизация	4.0	2700	Выключен	Включен
✓	Очистка	4.0	2900	Большой	Включен
✓	Пауза	60.0	0	Большой	Включен

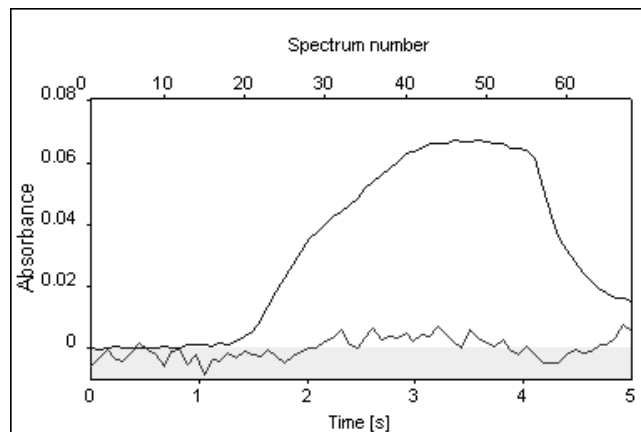


Рисунок 3.8 – Сигнал абсорбции Al от 20 мкл нефти, полученный в поперечно нагреваемом атомизаторе при температуре атомизации 2400 °С. Атомная абсорбционность начинается от нуля

Медь. Оптимальная температура атомизации меди в поперечно нагреваемом атомизаторе - 2400°C, в продольно нагреваемом - 2600 °С. В таблице 3.9 представлена температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.10 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Сигналы, полученные по предложенным программам, свободны от помех.

Таблица 3.9 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas	
			[°C]	[°C/s]	[s]	[s]	Purge	Add.
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop
3		Pyrolysis	350	50	20	24.8	Max	Stop
4		Pyrolysis	2400	1500	5	6.4	Max	Stop
5		Pyrolysis	2600	1500	3	3.1	Max	Stop
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop
8		Atomize	2400	1500	5	6.4	Stop	Stop
9		Clean	2600	1500	3	3.1	Max	Stop

Таблица 3.10 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	6.0	2600	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	100	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	2600	Выключен	Включен
✓	Очистка	3.0	2900	Большой	Включен
✓	Пауза	60.0	0	Большой	Включен

Железо. Оптимальная температура атомизации железа в поперечно нагреваемом атомизаторе -2300°C, а в продольно нагреваемом - 2600 °С. В таблице 3.11 представлена

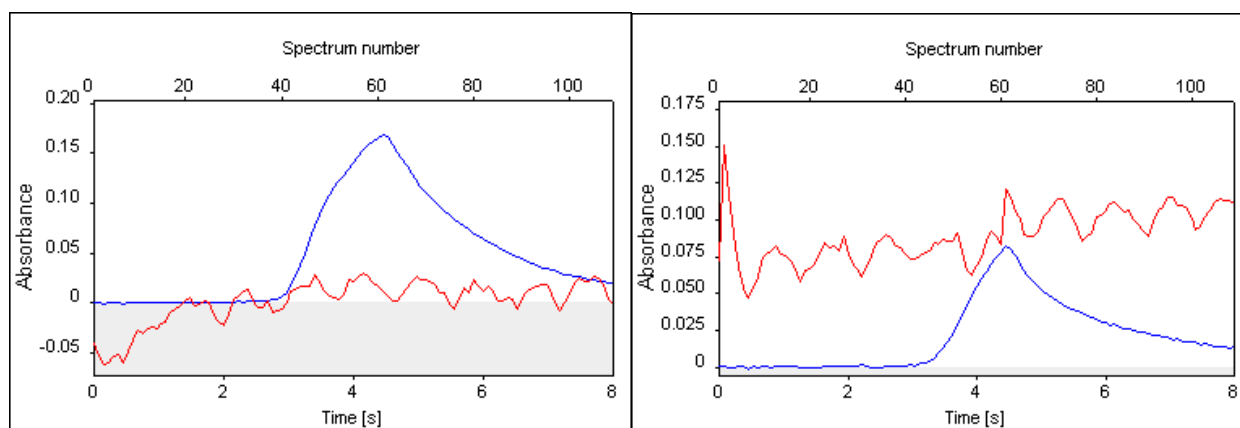
температурно-временная программа работы спектрометра ContrAA 700. В таблице 3.12 представлена температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Сигналы абсорбции, полученные при атомизации пробы нефти с добавкой Fe, представлены на рис. 3.9. Увеличение температуры атомизации до 2400 °С приводит к небольшому уменьшению сигнала.

Таблица 3.11 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре ContrAA700.

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas	
			[°C]	[°C/s]	[s]	[s]	Purge	Add.
1		Drying	90	1000	5	5.1	Max	Stop
2		Drying	110	2	10	20.0	Max	Stop
3		Pyrolysis	350	50	20	24.8	Max	Stop
4		Pyrolysis	2300	1500	5	6.3	Max	Stop
5		Pyrolysis	2500	1500	3	3.1	Max	Stop
6		Pyrolysis	350	NP	11	11.0	Max	Stop
7		Gas adaption	350	0	5	5.0	Stop	Stop
8		Atomize	2300	1500	8	9.3	Stop	Stop
9		Clean	2500	1500	4	4.1	Max	Stop

Таблица 3.12 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз2	6.0	2600	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	100	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	2600	Выключен	Включен
✓	Очистка	3.0	2900	Большой	Включен
✓	Пауза	10.0	0	Большой	Включен



а

б

Рисунок 3.9 – Сигналы абсорбции, полученные при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг железа, в поперечно нагреваемом атомизаторе: а) температура атомизации 2300 °С, б) температура атомизации 2400 °С. Атомная абсорбционность начинается от нуля

Мышьяк. Оптимальная температура атомизации мышьяка в поперечно нагреваемом атомизаторе -2400°С, в продольно нагреваемом - 2500 °С. В таблице 3.13 представлена

температурно-временная программа работы спектрометра МГА-915МД. Сигналы, полученные по предложенной программе, свободны от помех, и хорошо регистрируются (рис. 3.10).

Таблица 3.13 – Температурно-временная программа атомизатора на спектрометре МГА-915МД

	Процесс	Длительн.	Темпер.	Аргон внутр.	Аргон внеш.
✓	Сушка	20.0	100	Большой	Включен
✓	Пиролиз 1	10.0	350	Большой	Включен
✓	Пиролиз 2	6.0	2500	Большой	Включен
✓	Оценка нуля	5.0	0	Выключен	Включен
✓	Атомизация	5.0	2500	Выключен	Включен
✓	Очистка	3.0	2700	Большой	Включен
✓	Пауза	70.0	0	Большой	Включен

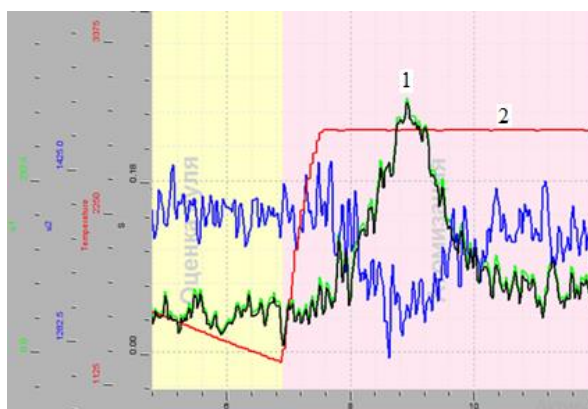


Рисунок 3.10 – Сигнал, полученный при атомизации 20 мкл нефти в добавкой 10 нг мышьяка в продольно нагреваемом атомизаторе на МГА-915МД. Температура атомизации 2500 °С. Импульс атомной абсорбции помечен цифрой 1, а температура печи цифрой 2.

Таблица 3.14 – Температурно-временная программа атомизатора для одновременного определения Zn, Cd, Pb в пробах нефти

	Процесс	Температура и время выдержки (°С / с)	Расход аргона в полости печи (см ³ /мин)	Положение зонда над дном печи (мм)
1	Сушка	110 / 30	250	90
2	Пиролиз	350 / 20	250	90
3	Атомизация	1500 / 5	250	15
4	Очистка	2500 / 3	250	90
5	Пауза	350 / 10	250	90
6	Оценка нуля	350 / 5	0	90
7	Атомизация	1500 / 5	0	6 (нагрев)
8	Очистка	2500 / 4	250	6
9	Пауза	25 / 50	0	90

Таблица 3.15 – Температурно-временная программа атомизатора для одновременного определения As, Cu, Al, Fe (Zn с потерей чувствительности в 3-4 раза) в пробах нефти

	Процесс	Температура и время выдержки (°C / с)	Расход аргона в полости печи (см ³ /мин)	Положение зонда над дном печи (мм)
1	Сушка	110 / 30	250	90
2	Пиролиз	350 / 20	250	90
3	Атомизация	2400 / 5	250	15
4	Очистка	2500 / 3	250	90
5	Пауза	350 / 10	250	90
6	Оценка нуля	350 / 5	0	90
7	Атомизация	2400/ 5	0	6 (нагрев)
8	Очистка	2500 / 4	250	6
9	Пауза	25 / 50	0	90

3.3 Выводы

Проведенные эксперименты показали, что для обеспечения максимальной чувствительности анализа разумно составить две отдельные температурно-временные программы нагрева атомизатора и зонда для двух групп химических элементов, поделенных на легколетучие и среднелетучие. В таблице 3.14 представлена такая программа для легколетучих элементов Zn, Cd и Pb, а в таблице 3.15 для среднелетучих элементов As, Cu, Al, Fe (Zn с потерей чувствительности в 3-4 раза).

Глава 4. Сборка и испытание прототипа одновременного многоэлементного АА-спектрометра для нефтесодержащих проб

Как отмечалось в предыдущих главах, основными узлами АА-спектрометра являются источник просвечивающего излучения, атомизатор проб, спектральный аппарат (монохроматор или полихроматор) и фотодетектор. Для одновременного многоэлементного спектрометра необходимо использовать полихроматор и фотодетектор в виде линейки светочувствительных датчиков - пикселей. Полихроматор проецирует спектр просвечивающего излучения на пиксели, и они индивидуально регистрируют изменение интенсивности излучения в своем узком спектральном интервале. Чем выше спектральное разрешение полихроматора и поперечные размеры пикселя, тем уже интервал длин волн спектра приходится на пиксель. Чем больше спектральное разрешение, тем больше габариты полихроматора. Уменьшение размера пикселя при сохранении чувствительности приводит к удорожанию фотодетектора.

В настоящее время ведутся работы по созданию одновременных многоэлементных АА-спектрометров. Известен лабораторный образец спектрометра со сплошным источником спектра – комбинация дейтериевой и ксеноновой ламп, графитовым атомизатором и CCD-спектрометром низкого разрешения Ocean Optics model HR4000 [25,26]. Он показан на рис. 4.1. вместе с температурной программой нагрева атомизатора и параметрами регистрации спектра.

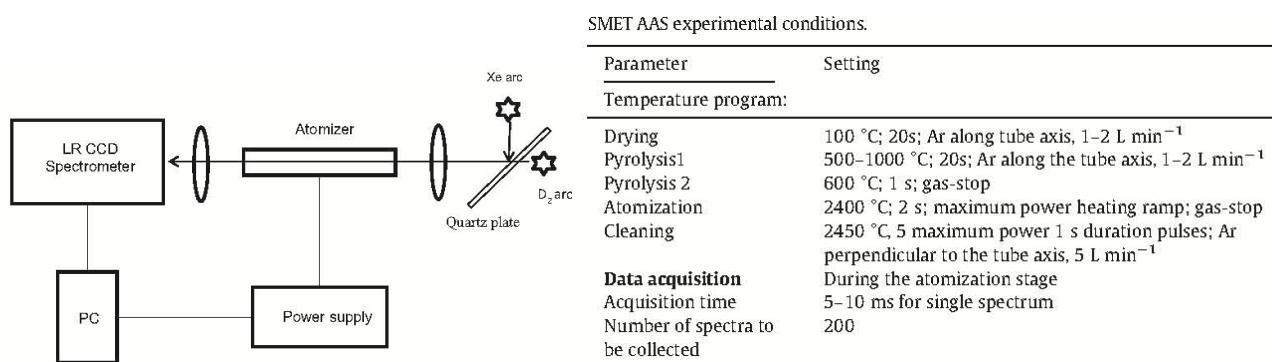


Рисунок 4.1 – Лабораторный образец спектрометра и условия его работы из статьи [25]

На рис. 4.2 показан спектр атомной абсорбции от пробы минеральной воды, полученный в работе [25]. На нем видны атомные линии многих элементов. Однако чувствительность такого спектрометра и соответственно пределы обнаружения значительно (в 100 раз) уступает традиционным одноэлементным атомно-абсорбционным спектрометрам. Поэтому он может детектировать лишь макроэлементы в воде от 1 мг/л и выше. Дело в том, что при данном низком спектральном разрешении на пиксель попадает слишком широкий диапазон длин волн 120 пм, а так как атомы поглощают гораздо более узкий интервал, то даже при полном атомном поглощении сигнал от этого пикселя изменяется несущественно. Для прямого анализа нефтей и

нефтепродуктов на весь перечень интересующих элементов чувствительность такого спектрометра недостаточна.

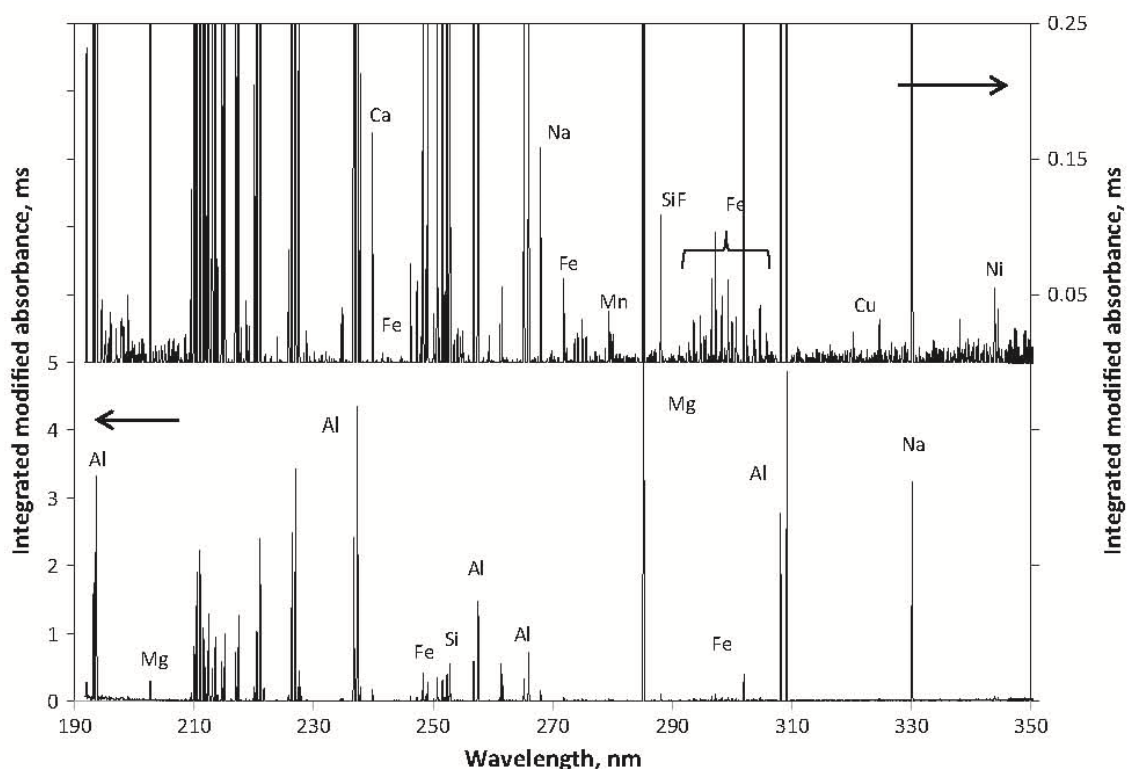


Рисунок 4.2 – Абсорбционный спектр пробы минеральной воды, полученный на лабораторном образце спектрометра в статье [26]. Нижний спектр дан с уменьшенным в 20 раз масштабом.

В работах [27,28] описан одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный спектрометр такого же принципа, но с гораздо более высоким спектральным разрешением за счет применения громоздкого спектрографа ДФС-458С и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. На один пиксель здесь приходится 16 пм. Поэтому чувствительность приближена к традиционной одноэлементной ЭТААС. Схема данного спектрометра показана на рис. 4.3. Здесь применена просвечиваемая насквозь ксеноновой лампой дейтериевая лампа. Спектр комбинированного источника дан на рис. 4.4. Спектр комбинированного источника излучения с линиями атомного поглощения при атомизации 60 мкл многоэлементного стандартного раствора МЭС-11 с концентрацией элементов 50 мкг/л и соответствующий спектр атомного поглощения показаны на рис. 4.5. Отдельная линия поглощения меди от раствора 5 мкг/л дана на рис. 4.6 (а), а импульсы абсорбционности элементов при атомизации стандартного раствора МЭС-11 50 мкг/л на рис. (б). Типичные градуировочные графики для хрома и меди показаны на рис. 4.7. В таблице 4.1 сопоставлены пределы обнаружения (ПО), достигаемые различными методами ЭТААС в водных растворах. Видно, что пределы обнаружения одновременных многоэлементных спектрометров уступают одноэлементным. Спектрометр с высоким разрешением имеет более высокую чувствительность регистрации атомной абсорбции, однако, из-за низкой светосилы в ультрафиолетовой части спектра пределы обнаружения элементов у него не очень хорошие. У

спектрометра с низким разрешением светосила выше, но при длинах волн больше 300 нм сигнал атомной абсорбции нейтрализуется сигналом атомной эмиссии.

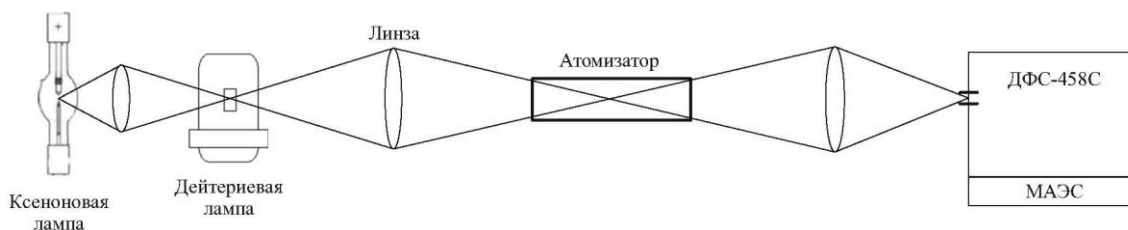


Рисунок 4.3 – Лабораторный образец спектрометра и условия его работы из статьи [27]

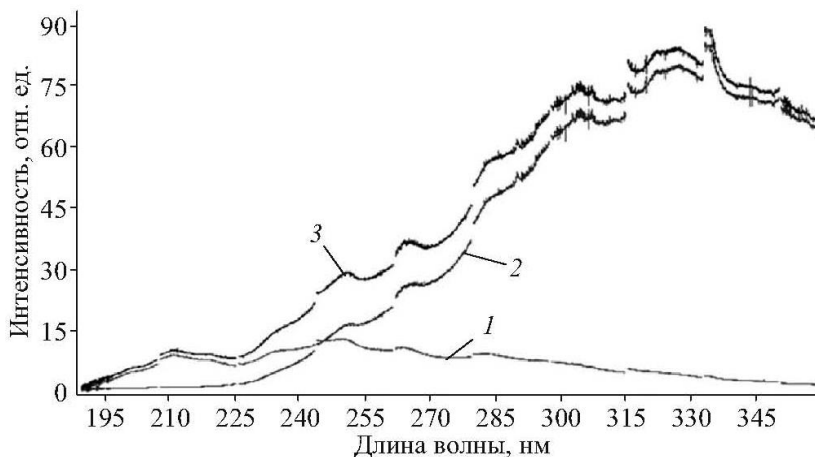


Рисунок 4.4 – Спектр комбинированного источника из статьи [27]. 1 – дейтериевая лампа, 2 – ксеноновая лампа, 3 – суммарный спектр.

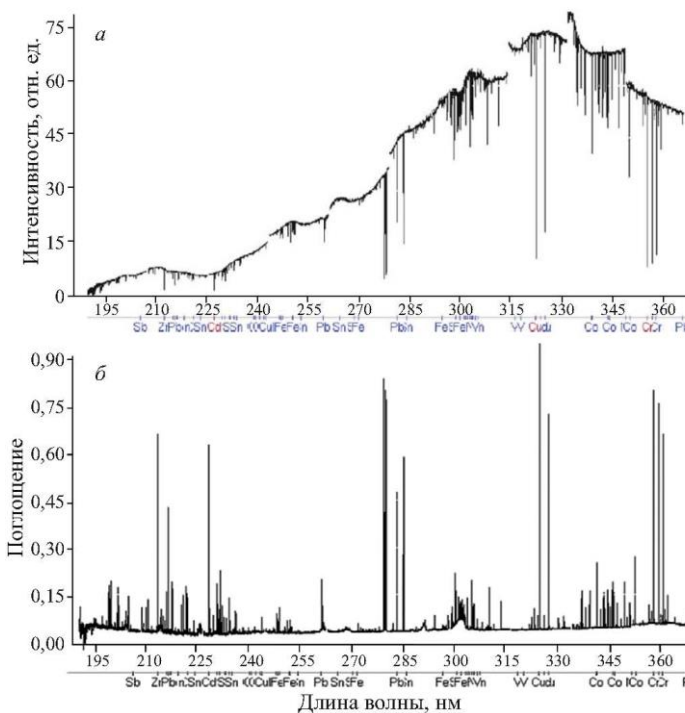


Рисунок 4.5 – Спектр комбинированного источника излучения из статьи [27] с линиями атомного поглощения при атомизации многоэлементного стандартного раствора МЭС-11 с концентрацией элементов 50 мкг/л (а) и соответствующий спектр атомного поглощения (б).

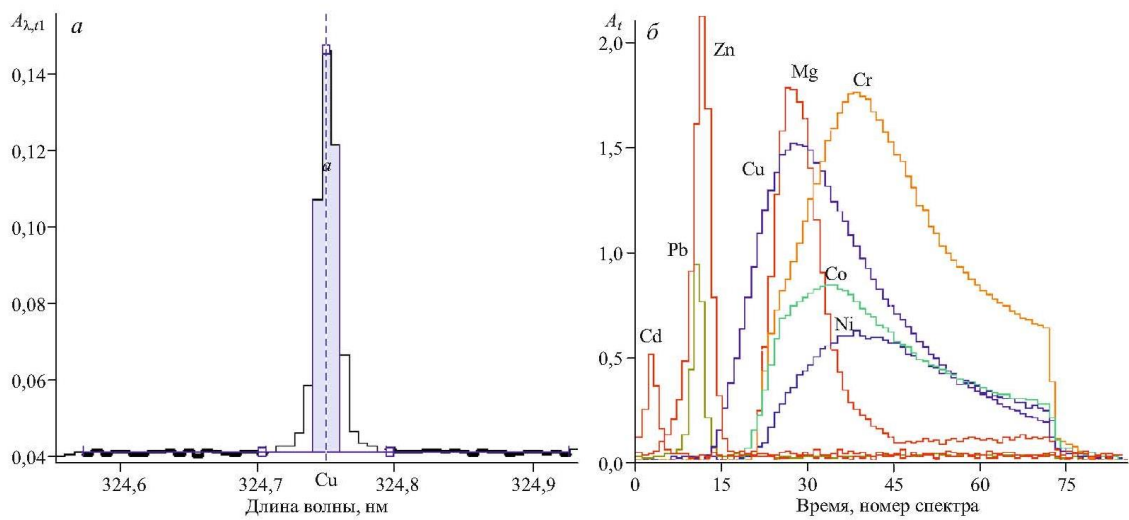


Рисунок 4.6 – Линия поглощения меди от раствора 5 мкг/л (а) и импульсы абсорбционности элементов при атомизации стандартного раствора МЭС-11 50 мкг/л (б) в статье [27].

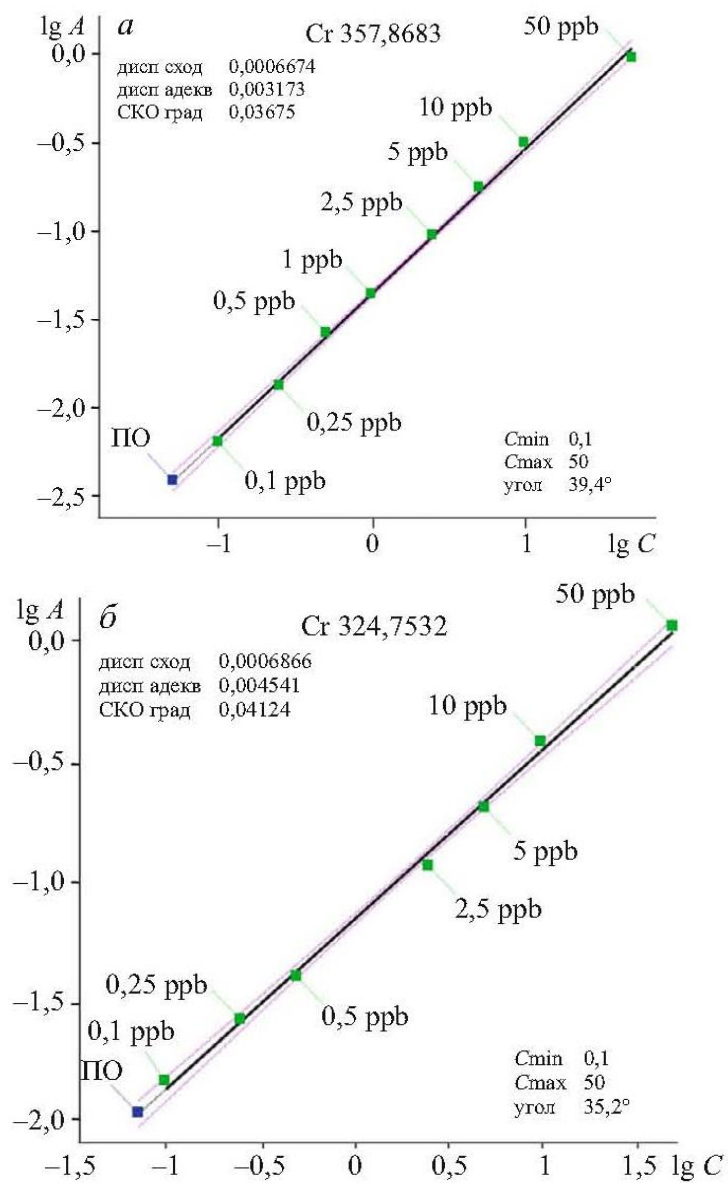


Рисунок 4.7 – Градуировочные графики для определения меди и хрома в статье [27].

Таблица 4.1 – Пределы обнаружения элементов различными методами ЭТААС в водных растворах (мкг/л) при дозировании 20 мкл по данным [27]

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	ПО, [27]	ContrAA	PerkinElmer	ЭТА [26]
Bi	306,72	2,4	0,6	0,15	0,5
Co	240,72	1,45	0,008	0,35	2,5
Cr	357,86	0,15	0,02	0,014	0,2
Cu	324,75	0,21	0,05	0,024	0,5
Pb	283,3	0,74	0,3	0,15	0,5
V	318,4	4,45	—	0,24	3,3
Cd	228,8	0,33	0,004	0,005	0,5
Ni	232,0	0,66	0,15	0,18	2,3
Mg	202,21	4,0	—	0,01	0,5
Sb	217,6	40	0,3	0,1	—
Sn	224,6	18,46	0,6	0,2	—

Таким образом, создание одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра для анализа нефтей и нефтепродуктов должно базироваться на другом принципе. Необходимо существенно увеличить долю поглощаемого атомами излучения, приходящегося на один пиксель многоэлементного детектора. Для этого нами в качестве фотометрической системы предлагается использовать оригинальную комбинацию дейтериевой лампы с лампами полого катода и компактный спектрометр низкого разрешения. По замыслу, излучение от дейтериевой лампы будет служить для коррекции неселективного поглощения, а ослабление спектральных линий от полого катода будет пропорционально концентрации определяемых элементов. Чувствительность детектирования атомной абсорбции в этом случае будет близка к традиционной ЭТААС, так как полый катод излучает при пониженном давлении узкие атомные линии.

Целью данной главы является макетирование такого спектрометра и проверка его аналитических возможностей.

4.1 Экспериментальная часть

В настоящее время выпускаются компактные (примерно 100×100 мм) CCD-спектрометры с разрешением 0,5 – 2 нм на пиксель с одной линейкой, охватывающей диапазон длин волн 190 – 1100 нм. В нашем распоряжении имеется такой компактный CCD-спектрометр марки Solar (Беларусь) с разрешением 2 нм на пиксель и спектрограф ДФС-452 с системой регистрации из 9-ти линеек фирмы Церера (Россия) с высоким разрешением 0,05 нм на пиксель. Схема экспериментальной установки показана на рис. 4.8. Излучение от полого катода 1 и дейтериевой лампы 2 сводилось в один пучок полупрозрачным зеркалом 3 и фокусировалось линзой 4 в центре атомизатора 5. Зондовый манипулятор 6 фракционировал и атомизировал пробу. Излучение ламп, ослабленное парами пробы, фокусировалось линзой 7 на входной щели спектрометра низкого разрешения 8. Сигнал спектрометра подавался на компьютер 9. При необходимости регистрации спектра с высоким разрешением спектрометр 8 удаляли и излучение направляли в спектрограф 10.

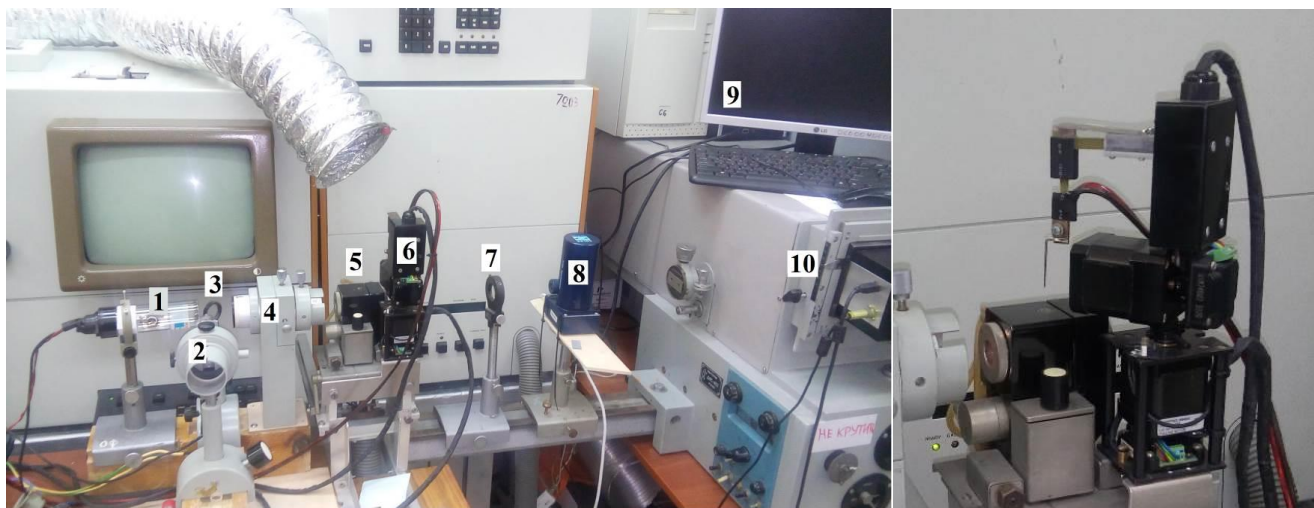


Рисунок 4.8 – Экспериментальная установка для одновременного многоэлементного анализа нефтей и нефтепродуктов: 1 – лампа с полым катодом, 2 – дейтериевая лампа, 3 – полупрозрачное зеркало, 4 – линза, 5 – графитовый атомизатор, 6 – зондовый манипулятор, 7 – линза, 8 – спектрометр низкого разрешения, 9 – компьютер, 10 – спектрограф высокого разрешения.



Рисунок 4.9 – Аспирант Р. Хайбуллин юстирует экспериментальную установку

4.2 Результаты и их обсуждение

Известно, что лампа с полым катодом для определения цинка излучает и спектр меди, так как катод изготовлен из их сплава. Поэтому данную лампу можно использовать для одновременного детектирования этих элементов. На рис. 4.10а представлен линейчатый спектр цинково-медной лампы с полым катодом, зарегистрированный спектрометром низкого разрешения 8. Красным выделены резонансные, наиболее чувствительные к атомной абсорбции спектральные линии Zn 213,9 нм и Cu 324,8 нм. На рис. 4.10б дан спектр излучения дейтериевой

лампы. В данном случае он искажен чередованием максимумов и минимумов интерференции на пленке CCD-детектора. Но она не мешает нашим измерениям.

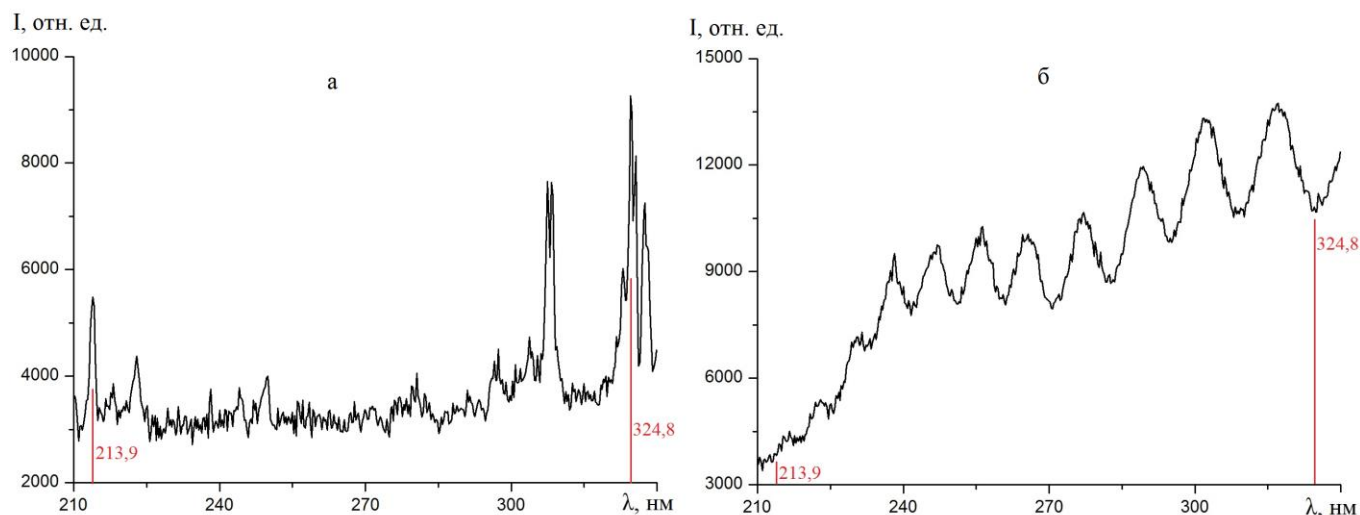


Рисунок 4.10 – Спектры цинковой лампы полого катода (а) и дейтериевой лампы (б) с указанием аналитических линий Zn - 213,6 нм и Cu - 324,8 нм.

На рис. 4.11 показан совмещенный спектр двух ламп, дейтериевой и медно-цинковой с полым катодом. Юстировка полупрозрачного зеркала 3 и регулировка токов питания ламп позволяет независимо регулировать их интенсивности для попадания в динамический диапазон спектрометра.

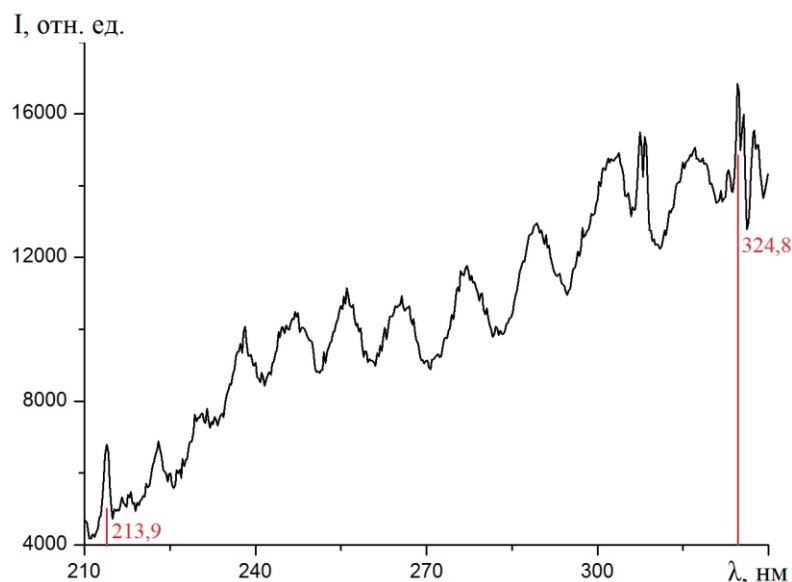


Рисунок 4.11 – Совмещенный спектр дейтериевой и медно-цинковой ламп.

Рис. 4.12 показывает, как холостой сигнал (черная линия 1) изменяется при атомизации стандартного водного раствора, содержащего по 4 нг Zn и Cu (красная линия 2). Хорошо видно, что соответствующие спектральные линии ослабились из-за поглощения излучения атомами этих элементов, спектр дейтериевой лампы не изменился, так как эта простая проба не создавала неселективного поглощения.

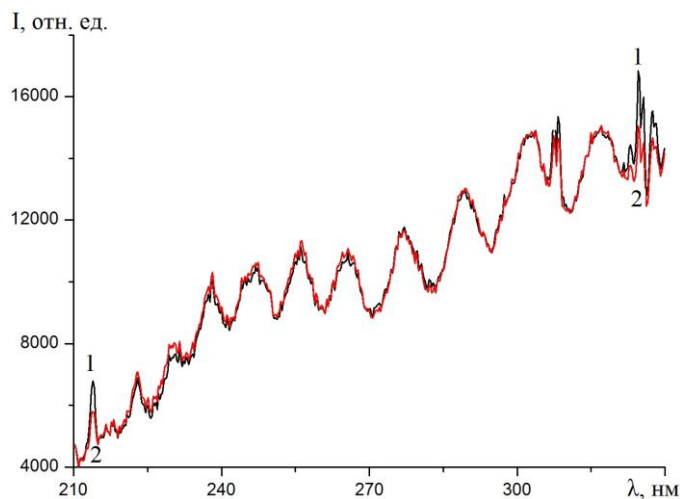


Рисунок 4.12 – Совмещенный спектр дейтериевой и медно-цинковой ламп при атомизации холостого водного раствора (черная линия 1) и содержащего по 4 нг Zn и Cu (красная линия 2).

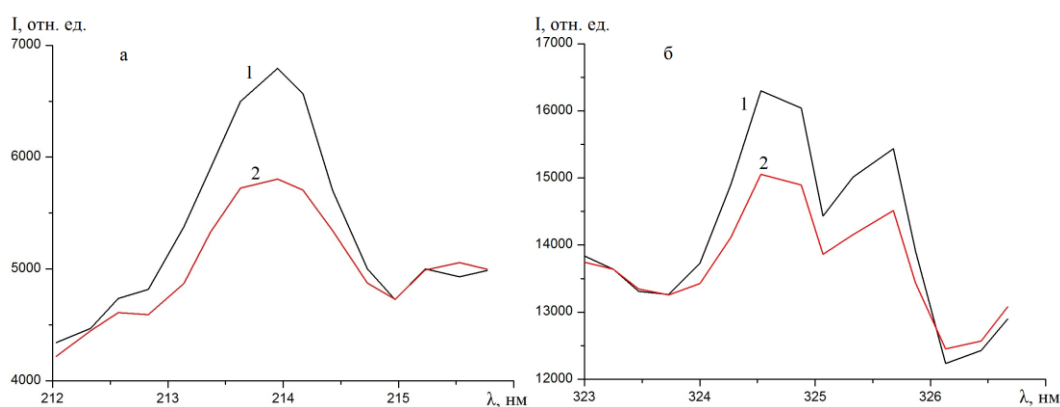


Рисунок 4.13 – Исходные (1) и ослабленные (2) аналитические линии при атомизации 4 нг цинка (а) и меди (б).

На рис. 4.13а,б представлены исходные (1) и поглощенные (2) аналитические линии цинка 213,9 нм и меди 324,8 нм, соответственно, с большей разверткой по длинам волн, чем на рис. 4.12. Интенсивность линий снизилась почти в два раза. Это означает, что создается абсорбционность на уровне 0,3 единиц. Предел обнаружения абсорбционности обычно составляет 0,0003 единицы. Следовательно, предел обнаружения концентрации меди составит 0,2 мкг/л. Судя по табл. 4.1, и учитывая, что использование зондовой атомизации снижает чувствительность в 5 раз, мы с данным способом регистрации атомной абсорбции легко достигаем уровня ПО серийных одноэлементных спектрометров типа ContrAA и PerkinElmer и превосходим многоэлементные спектрометры с источниками сплошного просвечивающего излучения.

Полученный результат успешного фотометрирования водного раствора позволяет перейти к экспериментам с атомизацией нефти. На рис. 4.14а представлен спектр холостой атомизации (черная линия 1) и атомизации 10 мкл нефти (красная линия 2). Видно, что в данной нефти уверенно обнаруживается медь, а цинка очень мало – интенсивность линии меди 324,8 нм уменьшилась, а цинка 213,9 нм осталась без изменения. Атомизация нефти привела к небольшому

увеличению интенсивности сплошного спектра – красная линия 2 проходит выше черной 1 в диапазонах 210-270 нм и 285-330 нм вследствие свечения раскаленных частиц дыма. В промежутке 270-285 нм вероятно наблюдается молекулярное поглощение паров нефтяной пробы, которое компенсирует прирост интенсивности за свет свечения дыма. Введение в нефть стандартной добавки по 4 нг меди и цинка явно усилило ослабление спектральных линий. Это говорит о зависимости сигнала от концентрации элементов и, следовательно, о возможности проведения одновременного многоэлементного количественного анализа нефти.

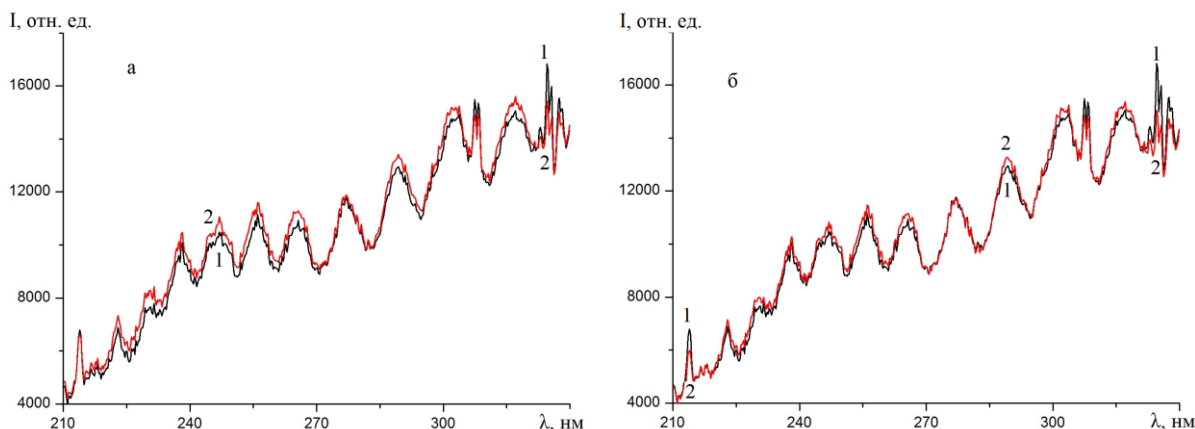


Рисунок 4.14 – Совмещенный спектр дейтериевой и медно-цинковой ламп при холостой атомизации (черная линия 1) и атомизации 10 мкл нефти (красная линия 2) без добавок – а, с добавкой по 4 нг Zn и Cu - б.

Для количественного атомно-абсорбционного анализа требуется построение градуировочного графика. Проиллюстрируем возможности нашей экспериментальной установки на примере свинца. Для этого вместо цинковой лампы установили лампу на свинец, которая давала аналитическую спектральную линию 283,3 нм. Ее ослабление при атомизации 10 мкл нефти с добавками Pb в виде водного раствора показано на рис. 4.15.

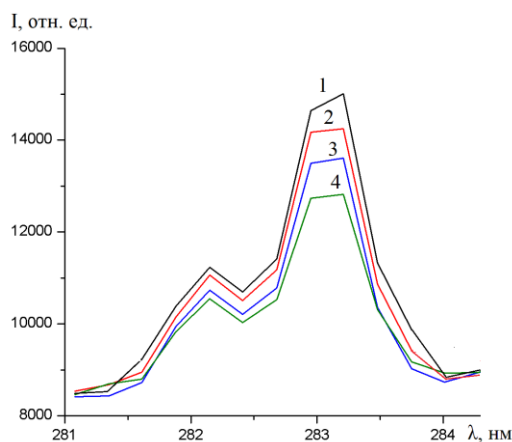


Рисунок 4.15 – Ослабление аналитической линии свинца 283,3 нм при атомизации 10 мкл нефти с добавкой Pb: 0 нг (черная линия 1), 25 нг (красная линия 2), 50 нг (синяя линия 3), 75 нг (зеленая линия 4).

В качестве аналитического сигнала по аналогии с традиционной абсорбционностью (оптической плотностью) мы взяли логарифм отношения интегральных по времени атомизации свинца (2 секунды) значений интенсивности в максимуме спектральной линии 283,3 нм до атомизации I_0 и после атомизации I пробы за вычетом из них усредненной интенсивности фона на пикселях сравнения при 281 и 284 нм I_{ϕ} :

$$A = \lg \frac{I_0 - I_{\phi}}{I - I_{\phi}}.$$

Градуировочные графики, построенные по водным стандартам свинца в присутствии 10 мкл нефти (1) и без нее (2), даны на рис. 4.16. Добавляемая нефть не содержала детектируемого количества свинца. Поэтому график 1 идет из нулевой точки. Уменьшенный наклон графика 1 свидетельствует о частичном матричном подавлении абсорбционности свинца. График линейен, и поэтому можно пользоваться методом стандартных добавок для расчета содержания свинца. Нижний предел количественного определения свинца в нефти составляет 0,25 нг/мкл. Предел обнаружения примерно в 100 раз меньше, т.е. 2,5 мкг/л. Эта величина на 1-2 порядка хуже, чем у приборов из табл. 4.1. Однако уместно напомнить, что эти приборы в принципе не могут анализировать нефть напрямую. Зондовая приставка позволяет многократно концентрировать элементы на зонде перед финальной атомизацией. Поэтому поставленная задача одновременного многоэлементного, прямого анализа нефтей и нефтепродуктов с рекордной для ЭТААС чувствительностью нами успешно реализована.

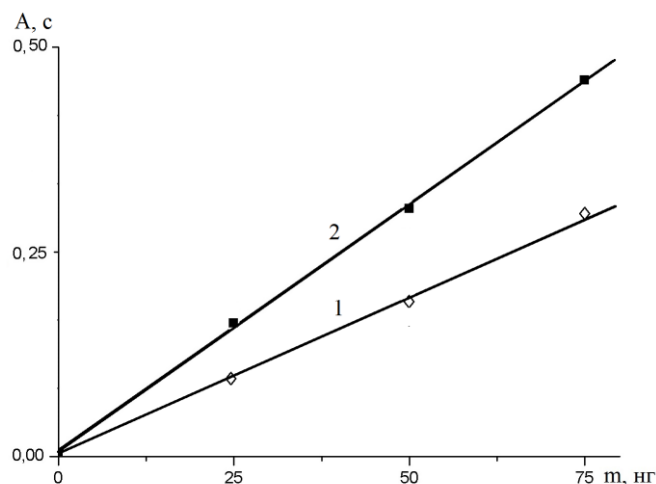


Рисунок 4.16 – Градуировочный график для определения содержания свинца на нашей экспериментальной установке методом водных стандартных добавок к 10 мкл нефти (1) и в отсутствие нефти (2).

4.3 Выводы

Обзор имеющихся сведений о разработке одновременных многоэлементных атомно-абсорбционных ССД-спектрометров с источниками сплошного спектра выявил их аналитические возможности и ограничения. Первое, они используют одностадийные атомизаторы, которые не

годятся для прямого анализа нефтесодержащих проб из-за сильного неселективного поглощения паров в них. Второе, компактные спектрометры низкого разрешения имеют низкую чувствительность. Спектрометры высокого разрешения более чувствительны, но громоздки и недостаточно светосильны. Поэтому нами предложено использовать систему из двухстадийного зондового атомизатора, CCD-спектрометра низкого разрешения с комбинированным источником - лампа линейчатого спектра (полый катод) и лампа сплошного спектра (дейтериевая). Экспериментально показана работоспособность этой системы при прямом анализе нефти.

Заключение

Для развития инструментальной и методической базы атомно-абсорбционного анализа нефти и нефтепродуктов на содержание микроэлементов получены следующие результаты:

1. Осуществлена модернизация серийных атомно-абсорбционных спектрометров для выполнения прямого анализа нефтей и нефтепродуктов путем использования запатентованного блока двухстадийной зондовой атомизации, видеокамеры для графитовой печи, усовершенствованного автодозатора и датчика температуры.

2. Устранено чрезмерное неселективное поглощение при атомизации нефтесодержащих проб.

3. Расширен диапазон определяемых концентраций.

4. Обеспечена корректная градуировка спектрометра по простым водным растворам определяемых элементов.

5. Исследованы помехи со стороны тонко структурированного спектра неселективного поглощения на линиях определяемых элементов (As, Cu, Zn, Al, Fe, Pb, Cd) на спектрометре высокого разрешения CONTRAA-700.

6. Показано, что двухстадийная зондовая атомизация устраняет неселективное поглощение с тонко структурированным спектром при атомизации нефтесодержащих проб. Поэтому можно применять коррекцию неселективного поглощения по упрощенному методу «соседней нечувствительной линии».

7. Показано, что анализ можно осуществлять не по индивидуальным для каждого элемента, а всего лишь по двум универсальным программам для группы легколетучих элементов (Cd, Pb, Zn и т.п.) и группы среднелетучих элементов (As, Cu, Al, Fe и т.п.).

8. Успешно апробирована оригинальная схема построения спектрометра для одновременного многоэлементного анализа, состоящая из графитового атомизатора с зондом, источника в виде объединенных многоэлементной лампы с полым катодом и дейтериевой лампы и компактного CCD-спектрометра низкого разрешения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Khuhawar M.Y., Aslam Mirza M., Jahangir T.M. Determination of Metal Ions in Crude Oils/ Part 7 in the book Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization. Edited by Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf. P. 121-144.
- 2 Stigter J.B., Haan H.P.M., Guicherit R., Dekkers C.P.A., Daane M.L. Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes / Environmental Pollution. 2000. V.107 P.451-464.
- 3 Dagde K.K., James S.A. Effects of Trace Elements in Nigeria Crude Oil/ Journal of Scientific and Engineering Research, 2016, 3(3), P. 477-481.
- 4 Karim A.R., Hamasalih L.O., Tofiq D.I., Salih D.M. A Comparative Elemental Analysis of the Different Kurdistan Crude Oil Fields/ American Journal of Science and Technology, 2015, 2(2), P. 74-78.
- 5 Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., Aucélio R. Q., Campos R. C., Grinberg P., Brandão G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry/Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62. P. 939–951.
- 6 Dias F. de S., dos Santos W.N.L., Costa A.C.S., Welz B., Vale M.G.R., Ferreira S.L.C. Application of multivariate techniques for optimization of direct method for determination of lead in naphtha and petroleum condensate by electrothermal atomic absorption spectrometry/ Microchim Acta, 2007,158, P. 321–326.
- 7 de Jesus A., Zmozinski A. V., Damin I.C.F., Silva M.M., Vale M.G.R. Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / Spectrochimica Acta Part B. 2012. 71-72. P. 86–91.
- 8 Brandao G.P., de Campos R. C., Luna A. S., de Castro E.V.R., de Jesus H.C., Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization / Anal Bioanal Chem. 2006. 385. P.1562–1569.
- 9 Vale M.G.R., Damin I.C.F., Klassen A., Silva M.M., Welz B., Silva A.F., Lepri F.G., Borges D.L.G., Heitmann U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry/ Microchemical Journal, 2004, 77, P. 131– 140.
- 10 Silva M.M., Damin I.C.F., Vale M.G.R., Welz B. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil/ Talanta, 2007, 71, P. 1877–1885.
- 11 Lepri F.G., Welz B., Borges D.L.G., Silva A.F., Vale M.G.R., Heitmann U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry/ Analytica Chimica Acta, 2006, 558, P. 195–200.

- 12 Becker E., Rampazzo R.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., da Silva M.M., Welz B., Katskov Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers/Spectrochimica Acta Part B, 2011. 66, P. 345–351.
- 13 Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. - 784 с.
- 14 Schlemmer G., Radziuk B. Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide. Birkhauser. – Bazel.: Verlag, 1999. - 266 p.
- 15 Kurfürst U. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP. - Berlin.: Springer, 1998. - 423 p.
- 16 Cal-Prieto M.J., Felipe-Sotelo M., Carlosena A., Andrade J.M., Lopez-Mahia P., Muniategui S., Prada D. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000 / Talanta. 2002. V. 56. P. 1-51.
- 17 Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Атомно-абсорбционное определение элементов в природных объектах с применением тигля-испарителя с двумя зонами конденсации / Журнал аналитической химии. 2012. Т.67. № 10. С. 925-928.
- 18 Назмиев Р.И., Цивильский И.В., Шпилев А.И., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х. Исследования двухстадийного спирально-тигельного атомизатора / Электронный журнал "Труды МАИ", 2012, вып.61. URL: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=35648>
- 19 Гильмутдинов А.Х., Нагулин К.Ю., Цивильский И.В. Атомизация вещества в двухстадийном термохимическом реакторе для аналитической спектрометрии / Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. 2011. Т.153. кн.1. С.71-84.]
- 20 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.
- 21 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.
- 22 Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 414-422.
- 23 Захаров Ю.А., Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Садыков М.Ф., Гайнутдинов А.Р. Аппаратно-программный комплекс для атомно-абсорбционной спектрометрии с многостадийной зондовой атомизацией / Научное приборостроение. 2013. Т. 23. №4. С.104-111.

- 24 Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry / Weinheim, WILEY-VCH. Verlag GmbH&Co. KGaA. 2005. P. 295.
- 25 Katskov D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice/ Spectrochimica Acta, Part B, 2015, 105, P. 25–37, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.10.011>
- 26 Katskov D.A., Khanye G.E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology/ S. Afr. J. Chem., 2010, 63, P. 45–57,
- 27 Болдова С.С. и др. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра/Завод. Лаборатория. Диагностика материалов. №1, ч. 2, 2015, Т.81, С. 148-153.
- 28 Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения/ Завод. Лаборатория. Диагностика материалов. №1, ч. 2, 2015, Т.81, С. 153-157.