

Е. Д. Прудников

ПОГРЕШНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ¹

Инструментальные погрешности. Возможность теоретической оценки результатов аналитических измерений важна как для практических целей, так и при создании аналитических приборов нового поколения. Для характеристики случайной погрешности измерений в аналитической химии широко используются методы математической статистики [1], однако они не позволяют априорно оценить возможную случайную погрешность измерений.

В настоящей статье рассмотрены возможности теоретического описания случайной погрешности атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией, который часто применяют для определения элементов в различных материалах [2]. Погрешность измерений можно рассчитать на основе теоретического описания исследуемого метода [2, 3]. В работах [4, 5] предложен более общий подход к описанию погрешностей атомно-абсорбционного анализа, который может быть использован для любого метода аналитической химии и развития универсальной теории аналитических наук [6–9].

Согласно теоретическим концепциям, стандартное отклонение атомно-абсорбционных измерений с электротермической атомизацией может быть записано следующим образом [4–10]:

$$s = [s_{bl}^2 + (2RAS_{bl} + k_d)Sq + A^2S^2q^2 + k_kS^3q^3 + k_nS^4q^4]^{1/2}, \quad (1)$$

здесь s — стандартное отклонение аналитического измерения, s_{bl} — флуктуации холостого опыта, S — чувствительность измерений, q — измеряемое количество элемента (абс.), k_d — коэффициент дробовых шумов, A — коэффициент фликкер-шумов, R — взаимокорреляционный момент для холостого и полезного сигналов, k_k и k_n — коэффициенты нелинейных шумов. Выражение (1) справедливо для времени регистрации $\tau = 1$ с при частоте аналитического сигнала 1 Гц. Для другого времени регистрации в правой части выражения (1) надо вводить дополнительный коэффициент $(1/\tau)^{1/2}$. Выражение (1) связывает результат измерения с параметрами аппаратуры и является основой для создания универсальной теории аналитических наук. Оно позволяет также оценить достигаемые пределы обнаружения элемента:

$$q_m = 3S^{-1}s_{bl}, \quad (2)$$

где q_m — абсолютный предел обнаружения, и дает возможность рассмотреть наиболее важные практические перспективы совершенствования атомно-абсорбционного и других методов анализа.

Согласно рекомендациям IUPAC [11], чувствительность в аналитической химии определяется как первая производная аналитического сигнала V по концентрации: $S = dV/dC$. Введение единой номенклатуры и символов в анализе играет большую роль для развития теории аналитической химии. В то же время следует обратить внимание на строгое соблюдение основных принципов теории в этом процессе. Так, в результате введения термина «чувствительность» в атомно-абсорбционном анализе специалисты отказались от удобного для практики и общепринятого ранее термина «чувствительность по 1%-му поглощению» и появился вместо него новый: «характеристическая концентрация». Это яркий пример недостаточной корректности при разработке теоретической символики и терминологии в аналитической химии. С теоретических позиций необходимо рассматривать «чувствительность» S и «обратную

¹ Статья основана на материалах доклада на постсимпозиуме «Атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией», Ульм, Германия, 3–5 сентября 1995 г. 29-го Международного симпозиума по спектроскопии.

чувствительность» $1/S$, при этом можно конкретизировать чувствительность как инструментальную чувствительность $S = S_v$, а обратную — как концентрационную чувствительность $1/S = S_c$. Отсюда очевидно, что чувствительность по 1%-му поглощению является обратной или концентрационной чувствительностью и имеет полное право на дальнейшее применение в терминологии аналитической химии: $S_{1\%} = 1/S = S_c$.

В аналитической химии и теории измерений широко используется известная эмпирическая линейная аппроксимация для погрешности измерений:

$$s = a + bq, \quad (3)$$

где a и b — коэффициенты аддитивной и мультипликативной погрешности соответственно [1, 4–7].

Анализ формул (1) и (3) показывает, что линейная аппроксимация описывается тремя первыми членами в правой части (1) и справедлива для линейной области измерений при коэффициенте взаимной корреляции полезных и мешающих сигналов $R = 1$. Действительно, уточнение результатов расчетов стандартного отклонения в атомно-абсорбционном анализе [7] показывает, что для графитовой печи коэффициент взаимной корреляции полезных и мешающих сигналов $R = 1$, а для пламенного метода — $R \approx 0$. Теория дает возможность описать значения коэффициентов в выражении (3) линейной аппроксимации: $a = s_{bl} = q/3$ и $b = A$.

В последнее время внимание исследователей привлекает проблема неопределенности результата химического анализа в связи с наблюдаемыми погрешностями в процессе измерения [12]. Появляются даже предложения вместо «погрешности» ввести термин «неопределенность» результата химического анализа. Следует рассмотреть этот вопрос с теоретических позиций, чтобы избежать некорректности, связанной с введением понятия «чувствительность», обсужденного ранее.

С позиций общей теории аналитической химии при выполнении определений получаем результат анализа, который может совпадать с измеряемым содержанием элемента в пробе, но чаще всего отличается от него. Разница между истинным и измеренным содержаниями является погрешностью результата анализа, которая в зависимости от конкретных условий измерения вносит неопределенность в результат измерений. Она может быть оценена и обсуждена при рассмотрении результатов. Но в любом случае неопределенность результата анализа теоретически может рассматриваться только после результата и погрешности анализа. Это тем более важно, что любой сертификат или технические условия на продукцию или исследуемый объект должны содержать необходимос содержание элемента и возможное его отклонение. В то же время сертификат на продукцию не может быть охарактеризован какой-либо неопределенностью.

Практическое приложение теории. Теория была использована для изучения погрешностей и пределов обнаружения атомно-абсорбционного анализа в электротермической печи [5, 8, 9]. В настоящей работе наибольшее внимание было уделено графитовой печи с нагревом емкостным разрядом [13, 14], который позволяет реализовать быстрый нагрев печи до высоких температур и снизить влияние различных неинструментальных факторов анализа. Размеры графитовой печи: внутренний диаметр — 4 мм, внешний диаметр — 7 мм, длина — 14 мм. Техника емкостного нагрева печи описана в работах [13, 14]. Использовалась следующая программа нагрева печи: сушка — 45 с, 105°С; обжиг: 75 с, свинец — 500°С, марганец — 800°С; атомизация: свинец — 2300°С, скорость нагрева печи — 12000°С/с, марганец — 2400°С при скорости нагрева печи 16000°С/с. Элементы определяли по резонансным линиям: свинец — 283,3 нм, марганец — 279,5 нм. Растворы проб содержали по 1% азотной и соляной кислот. В печь помещали 5 мкл пробы при помощи микропипетки.

В табл. 1 приведены данные эксперимента для относительной величины инструментального стандартного отклонения при атомно-абсорбционном определении марганца и свинца в графитовой печи с нагревом емкостным разрядом. Они сравниваются с результатами теоретических расчетов. В таблице даны выражения для теоретических расчетов, а также экспериментальные и теоретически рассчитанные значения для пределов обнаружения марганца и свинца.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические результаты для относительного инструментального стандартного отклонения при атомно-абсорбционном определении марганца и свинца в графитовой печи с нагревом емкостным разрядом

Концентрация элемента, пкг	Экспериментальные данные			Теоретические данные s_r
	n	A_p	s_r	
<i>Марганец</i>				
150	8	0,437	0,036	0,041
100	8	0,290	0,051	0,046
50	8	0,166	0,066	0,061
35	8	0,111	0,057	0,074
20	10	0,069	0,075	0,11
10	12	0,054	0,12	0,18
5	12	0,027	0,39	0,33
3	11	0,013	0,29	0,53
<i>Свинец</i>				
1000	11	0,577	0,10	0,042
500	14	0,383	0,25	0,053
350	10	0,210	0,14	0,062
200	12	0,144	0,21	0,086
100	14	0,117	0,53	0,14
50	14	0,061	0,41	0,24
35	12	0,037	0,16	0,33

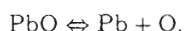
Примечание. n — количество измерений, A_p — среднее значение пиковой абсорбции для измеряемой концентрации элемента, s_r — значение стандартного отклонения, вычисленное статистически в эксперименте, и теоретически рассчитанное относительное стандартное отклонение согласно [7], из выражения: для марганца — $s_r = 1,7 \cdot 10^{-12}/q + 0,03$, для свинца — $s_r = 1 \cdot 10^{-11}/q + 0,03$. Для марганца экспериментальные пределы обнаружения получены по экспериментальным данным и равны $5 \cdot 10^{-12}$ г, теоретический предел обнаружения вычислен из указанного выше выражения с учетом формул (2) и (3) и равен $5,1 \cdot 10^{-12}$ г; $q_{m \text{ exp}} = 5 \cdot 10^{-12}$ г, $q_{m \text{ theor}} = 5,1 \cdot 10^{-12}$ г. Для свинца теоретический предел обнаружения вычисляется из указанного выражения с учетом формул (2) и (3) и равен $3,3 \cdot 10^{-11}$ г, экспериментальный предел обнаружения получен по экспериментальным данным при критерии Кайзера $3s$ и равен $3,5 \cdot 10^{-11}$ г, $q_{m \text{ exp}} = 3,5 \cdot 10^{-11}$ г, $q_{m \text{ theor}} = 3,3 \cdot 10^{-11}$ г.

Как видно, теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными. В то же время для свинца имеет место значительное увеличение экспериментальных значений стандартного отклонения для средних содержаний элемента в сравнении с результатами теоретических расчетов. Это различие можно объяснить влиянием неинструментальных методических факторов анализа.

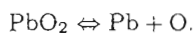
Неинструментальные погрешности. Из литературных данных известно существенное влияние процессов испарения пробы с поверхности атомизатора и процессов в объеме элек-

тротермической печи на атомизацию солей определяемого элемента и результаты анализа [14–17]. Наиболее важную роль здесь играет образование соединений оксидных с кислородом и углеродсодержащих. Высокая скорость нагрева печи с емкостным нагревом позволяет снизить влияние процессов на поверхности атомизатора, и в этом случае большее влияние оказывают процессы, имеющие место в объеме графитовой печи с емкостным нагревом. В работах [8–10] были теоретически исследованы процессы атомизации элементов в газовой фазе графитовой печи на примере поведения свинца в присутствии кислорода. Было установлено, что систематическая погрешность анализа максимальна при больших соотношениях концентраций влияющего компонента и определяемого элемента (10–100 и более). Относительное стандартное отклонение здесь равно 1. Систематическая погрешность уменьшается с увеличением соотношения концентраций определяемого элемента и мешающего компонента. При соотношениях 100 и более относительная величина систематической погрешности приближается к значению инструментальной погрешности. Точка перегиба находится вблизи соотношения концентраций, близкого к 1, и зависит от коэффициента диссоциации возникшего в газовой фазе соединения. При этом случайная погрешность анализа максимальна вблизи точки перегиба, а высота и ширина пика для относительной величины случайной неинструментальной погрешности зависят от типа образующегося в газовой фазе соединения и коэффициента его диссоциации.

Экспериментальные данные табл. 1 подтверждают теоретические расчеты. Для свинца экспериментальное значение стандартного отклонения возрастает до максимума при концентрации 100 мкг свинца и далее падает, причем величина экспериментального стандартного отклонения значительно превышает теоретическую, что указывает на влияние неинструментальных методических факторов анализа. Сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими позволяет предположить влияние взаимодействия свинца в газовой фазе графитовой печи с кислородом, которое приводит к образованию оксида свинца по реакции



Коэффициент диссоциации оксида свинца может быть оценен величиной $K_d = 10^2 - 10^3$. Экспериментальные данные табл. 1 указывают также на возможность образования в газовой фазе соединений свинца с кислородом типа Pb_2O с $K_d = 10^4 - 10^5$, диссоциирующих по следующей схеме:



Предлагаемая теория позволяет изучать процессы атомизации элементов в газовой фазе графитовой печи.

Теоретический анализ процессов атомизации в газовой фазе графитовой печи дает возможность предложить метод изучения неинструментальных погрешностей и элиминирования их влияния. Это метод корреляционного анализа неинструментальных методических погрешностей определения элементов в графитовой печи, когда неинструментальные погрешности связаны с процессами атомизации в газовой фазе. Согласно теоретическим исследованиям, относительная величина случайной неинструментальной погрешности зависит от соотношения концентраций определяемого элемента и влияющего агента. Эта случайная неинструментальная погрешность максимальна при близких к единице соотношениях концентраций определяемого элемента и влияющего компонента и минимальна при большой их разнице. В связи с этим теоретически можно рассматривать три уровня влияния мешающих компонентов в графитовой печи: при больших и малых концентрациях мешающих веществ, при сопоставимых с определяемым элементом содержаниях. Соответственно этому выбирают и методы снижения влияния неинструментальных факторов при атомно-абсорбционном анализе в электротермической печи.

Прежде всего предложены режимы нагрева печи дополнительно перед атомизацией и проведением измерений [15]. Это режимы предварительной сушки и отжига печи, которые позволяют снизить и стабилизировать концентрацию влияющих компонентов в печи, прежде всего

воды, кислорода и др. Если минимизировать содержания влияющих компонентов не удастся, то пробу наносят на платформу, чтобы стабилизировать температурные условия измерений. Это дает возможность уменьшить влияние неинструментальных факторов даже при близких концентрациях определяемого элемента и мешающего компонента [15]. И третьим способом снижения влияний в электротермической печи является метод модификации матрицы и дополнительного введения в печь различных модификаторов матрицы, которые приводят к стабилизации условий измерений при больших содержаниях мешающих компонентов.

Дополнительно можно предложить метод корреляционного анализа погрешностей измерений в электротермической печи. Он наиболее эффективен при изменении содержания влияющего компонента в объеме печи в больших пределах при процессе измерения. Здесь разделение результатов анализа на две части — соответственно с минимальным и максимальным значением аналитического сигнала — позволяет выбрать условия анализа с наименьшим влиянием неинструментальных факторов анализа. В табл. 2 приведены результаты применения корреляционного анализа в эксперименте для свинца (см. табл. 1). Данные измерений для свинца в графитовой печи с нагревом емкостным разрядом были разделены на две равные части. В первый блок были взяты результаты с малыми значениями аналитического сигнала, а во второй — с наибольшими. Для каждого указанного блока была проведена статистическая обработка результатов и рассчитано экспериментальное относительное стандартное отклонение. В табл. 2 приведены также данные теоретического определения относительной величины неинструментального стандартного отклонения, которое рассчитывалось как разница экспериментальных и теоретических результатов для погрешностей свинца (см. табл. 1).

Таблица 2. Корреляционный анализ неинструментальных погрешностей атомно-абсорбционного определения свинца в электротермической печи с нагревом емкостным разрядом

Концентрация Pb, мкг	Первый блок минимальных значений аналитического сигнала			Второй блок максимальных значений аналитического сигнала			Неинструментальные погрешности, $s_r \text{ noninstr}$
	n	A_P	s_r	N	A_P	s_r	
1000	6	0,534	0,06	5	0,629	0,06	0,091
500	7	0,316	0,03	7	0,450	0,22	0,24
350	5	0,185	0,05	5	0,235	0,09	0,13
200	6	0,119	0,12	6	0,169	0,10	0,19
100	7	0,075	0,15	7	0,160	0,39	0,51
50	7	0,041	0,17	7	0,082	0,21	0,33
35	6	0,032	0,10	6	0,042	0,07	< 0,16

Примечание. Неинструментальные погрешности рассчитаны из выражения $s_r \text{ noninstr} = |s_r^2 \text{ exp} - s_r^2 \text{ theor}|^{1/2}$.

Анализ данных табл. 2 показывает, что для первого блока относительная величина экспериментального стандартного отклонения близка к теоретически вычисленной, а для второго — имеет близкое значение к рассчитанным величинам неинструментальных погрешностей. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности предлагаемого метода корреляционного анализа для увеличения точности измерений в графитовой печи. В этом случае более точные результаты получаются при повышенных содержаниях влияющего компонента, что подтверждает эффективность модификации матрицы в некоторых случаях. Корреляционный анализ показывает также, что пределы обнаружения при определении свинца можно снизить за счет уменьшения влияния неинструментальных погрешностей в условиях влияния мешающих компонентов пробы или состава газов в кювете.

Автор благодарит проф. Ч. Л. Чакрабартти и доктора Т. Д. Хьюстона за возможность получения экспериментальных данных по анализу свинца и марганца в графитовой печи с электрохимическим нагревом емкостным разрядом в Карлтонском университете (Оттава, Канада).

Summary

Prudnikov E.D. Errors of atomic absorption analysis with electrothermal atomization.

Random instrumental and noninstrumental errors of the atomic absorption analysis with electrothermal atomization were investigated. The theory was applied to estimate the experimental data on Pb and Mn atomic absorption in the graphite furnace with heating by capacitive discharge. The comparison of the theory and the experimental data allows investigating noninstrumental errors of atomic absorption with electrothermal atomization. Methods to decrease the influence of noninstrumental random errors brought about by the processes in the gas phase of the electrothermal furnaces were developed. A new correlation method to diminish the effect of noninstrumental errors was proposed.

Литература

1. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе веществ. М., 1960.
2. *Львов Б.В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 1966.
3. *L'vov B.V., Polzik L.K., Borodin A.V.* et al. Precision and detection limits in Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta.* 1994. Vol. 49B, N 12-14.
4. *Prudnikov E.D.* Theoretical calculation of the standard deviation in atomic emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta.* 1981. Vol. 36B, N 4.
5. *Prudnikov E.D., Bradaczek H., Labischinski H.* Die Berechnung der Standardabweichung in der Atomabsorptionsspektralanalyse // *Z. Anal. Chem.* 1981. Bd 308, N 4.
6. *Prudnikov E.D., Shapkina Y.S.* Random errors in analytical methods // *Analyst.* 1984. Vol. 109, N 3.
7. *Prudnikov E.D.* Detection limits and error estimation in analysis // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1990. Vol. 337, N 4.
8. *Prudnikov E.D.* Errors in electrothermal atomization // *Proc. of Postsymposium «Electrothermal atomization in analytical atomic spectroscopy»* // Ulm (Germany), 1995. Sept. 3-5.
9. *Prudnikov E.D., Prudnikov E.E.* Description of errors in furnace analysis // *Proc. 4th European furnace symposium. High Tatres. Podbanski (Slovakia), 2000. June 5-12.*
10. *Прудников Е.Д., Прудников Е.Е.* Проблемы теории погрешностей в анализе // 2-я Всерос. конференция по истории и методологии аналит. химии (ИМАХ-2). М., 1999.
11. *Nomenclature in analytical chemistry* // *IUPAC Inf. Bull.* N 27. Nov. 1972.
12. *Александров Ю.И., Беляков В.И.* Погрешность и неопределенность результата химического анализа // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57, №2.
13. *Chakrabarti C.L., Hamed H.A., Wan C.C.* et al. Capacitive discharge heating in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52, N 1.
14. *Chakrabarti C.L., Wan C.C., Teskej R.J.* et al. Mechanism of atomization at constant temperature in capacitive discharge graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta.* 1981. Vol. 36B, N 5.
15. *L'vov B.V.* Twenty-five years of furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta.* 1984. Vol. 39B, N 2/3.
16. *Byrne J.R., Chakrabarti C.L., Chang S.B.* et al. A thermodynamic equilibrium model for atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1986. Vol. 324, N 2.
17. *Chakrabarti C.L., Catham S.J.* Mechanism of cobalt atomization from different atomizer surfaces in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 1990. Vol. 37. N 12.

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2002 г.